

Erdalkalimetall-Silicium-Chlor-Wasserstoff - das Reaktionssystem für die heterogene Hydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid bis zum nanokristallinen Silicium

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-Chemikerin Katja Fiedler
geboren am 18.11.1981 in Erfurt

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Bohmhammel, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. J. Acker, Senftenberg

Tag der Verleihung: 17.02.2012

Diese Arbeit wurde finanziell gefördert durch Mittel aus dem Europäischen Sozialfond.



Europa fördert Sachsen.



Für Ilona und Gerald Niebergall

Abkürzungsverzeichnis	1
1. Einleitung und Problemstellung	5
2. Grundlagen	9
2.1. Die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 mit H_2	9
2.2. Die Eigenschaften der binären Systeme	12
2.2.1. Die binären Systeme Metall-Silicium: Die Silicide	12
2.2.1.1. Strukturelle und energetische Eigenschaften der Erdalkalimetallsilicide	12
2.2.1.2. Systematik der Bildungs- und Mischungsenthalpien	19
2.2.1.3. Reaktionen der Erdalkalimetallsilicide	26
2.2.2. Die binären Systeme Metall-Chlor	27
2.2.3. Die binären Systeme Metall-Wasserstoff	30
2.2.3.1. Eigenschaften der Phasenbildung	30
2.2.3.2. Thermodynamische Eigenschaften	33
2.2.3.3. Reaktionen der Hydride	35
2.2.4. Das binäre System Silicium-Chlor	36
2.2.5. Das binäre System Silicium-Wasserstoff	40
2.2.6. Das binäre System Chlor-Wasserstoff	41
2.3. Die Eigenschaften der ternären Systeme	42
2.3.1. Die ternären Systeme Metall-Silicium-Chlor	43
2.3.2. Die ternären Systeme Metall-Silicium-Wasserstoff	45
2.3.3. Die ternären Systeme Erdalkalimetall-Chlor-Wasserstoff	49
2.3.3.1. Synthese und kristallographische Eigenschaften	49
2.3.3.2. Schmelzverhalten	52
2.3.3.3. Thermodynamische Berechnungen	54
2.3.3.4. DFT-Rechnungen	59
2.3.4. Das ternäre System Silicium-Chlor-Wasserstoff	61
2.4. Das quaternäre System	62
3. Begründetes Untersuchungsprogramm	65
4. Der Reaktor und das Syntheseregime	69
4.1. Experimenteller Aufbau	69
4.2. Versuchsprogramm	70
4.3. Extraktion des nk-Siliciums	72
5. Charakterisierung der QSP	77
5.1. Partikelgrößenbestimmung	77

5.2. Chemische Zusammensetzung	80
5.2.1. Ergebnisse der chemischen Analyse mittels ICP-OES bzw. IC.....	80
5.2.2. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit anderen Charakterisierungsmethoden	81
5.3. Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit	82
5.3.1. Morphologie und Heterogenität der Probe	82
5.3.2. FT-IR- bzw. DRIFT-Messungen	83
5.3.3. Photoelektronenspektroskopie	84
5.3.4. Elektronenspinresonanz	89
6. Aufklärung der Bildungsreaktion und Thermodynamische Modellierung	93
6.1. Thermisches Verhalten.....	93
6.2. Thermodynamische Modellierung	99
7. Vergleichende Untersuchungen im System Mg-Si-Cl-H.....	102
8. Elektrochemische Messungen	108
8.1. Experimentelle Anordnung	108
8.2. Ergebnisse	112
8.2.1. Isotherme Strom-Spannungskurven	112
8.2.2. Temperaturabhängige Ergebnisse	117
8.3. Zusammenfassende Diskussion.....	120
9. Zusammenfassende Betrachtungen der Eigenschaften der QSP.....	124
10. Zusammenfassung und Ausblick	132
11. Literatur	137
Anhang	147
Experimentelles.....	165
Danksagung.....	170

Abkürzungsverzeichnis

a_b	Aktivität des Stoffes b
A	Fläche
A_i	Wechselwirkungsparameter
c_b	Konzentration des Stoffes b
C	Formfaktor
C_p	Wärmekapazität (bei konstantem Druck)
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DRIFT	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie in diffuser Reflexion
DSC	Wärmeflusskalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
DTA	Differenzthermoanalyse
E_A	Aktivierungsenergie
E_{bin}	Bindungsenergie
E_{kin}	kinetische Energie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
EMK	elektromotorische Kraft
ESR	Elektronenspinresonanz- Spektroskopie
f_b	Aktivitätskoeffizient des Stoffes b
F	Faraday-Konstante ($F = e \cdot N_A = 96485.3 \text{ A} \cdot \text{s/mol}$)
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie
g	freie Enthalpie
g	gasförmig
g-Wert	Landé-Faktor oder gyromagnetische Faktor; Proportionalitätsfaktor zwischen magnetischem Spinmoment und Spin
h	Enthalpie
$h \cdot \nu$	Energieform (entspricht der Energie eines Lichtquants)
I	Strom
IC	Ionenchromatographie
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
k	Geschwindigkeitskonstante

K	Adsorptionskonstante
K [#]	Gleichgewichtskonstante
l	liquidus
L	Ladung
M	Metall
Me	Methyl-
MP2	Møller-Plesset-Methode (Störungstheorie)
n _b	Stoffmenge
nk	nanokristallin
nk-Si	nanokristallines Silicium
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
p	Druck
p _{eq}	Gleichgewichtsdruck
ppm	parts per million (Teil einer Million; 10 ⁻⁶)
PTFE	Polytetrafluorethylen
QSP	quaternäre Lösungsphase (Quaternary Solution Phase)
r	Ionenradius
r ₀	Anfangsgeschwindigkeit
r _D	Diffusionsgeschwindigkeit
R	elektrischer Widerstand/ Ω
R	universelle Gaskonstante (8.413 J/mol*K)
Ref.	Referenzen
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	solidus
S _b	molare Entropie des Stoffes b
S _b ⁰	molare Standardentropie
Si _a	amorphes Silicium
Si _k	kristallines Silicium
T	absolute Temperatur/ K
T	Transmission/ %
T _{Fb} *	Schmelztemperatur des reinen Stoffes b
T _O	Ofentemperatur
T _Z	Zersetzungstemperatur
T ₁ , T ₂	Referenz- bzw. Proben temperatur

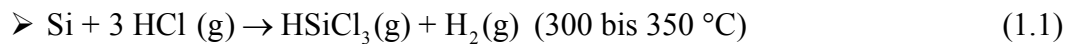
U	Spannung
U°	Standardzellspannung
x_b	Molenbruch
XPS	Photoelektronenspektroskopie (X-Ray-Photoelectron-Spectroscopy)
XRD	Röntgen(pulver)diffraktogramm (X-Ray-Diffraction)
z	Anzahl ausgetauschter Elektronen
$\Delta_B G$	freie molare Bildungsenthalpie
$\Delta_B G_b$	freie molare Bildungsenthalpie des Stoffes b
$\Delta_E G$	freie molare Exzessenthalpie
$\Delta_M G$	freie molare Mischungsenthalpie
$\Delta_R G$	freie molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_R G^{\circ}$	freie molare Standardreaktionsenthalpie
$\Delta_A H$	molare Adsorptionenthalpie
$\Delta_B H$	molare Bildungsenthalpie
$\Delta_B H_b$	molare Bildungsenthalpie des Stoffes b
$\Delta_B H^{\circ}$	molare Standardbildungsenthalpie
$\Delta_F H$	molare Schmelzenthalpie
$\Delta_L H$	molare Lösungsenthalpie
$\Delta_M H$	molare Mischungsenthalpie
$\Delta_R H$	molare Reaktionsenthalpie
$\Delta_S H$	molare Sublimationsenthalpie
$\Delta_Z H$	molare Zersetzungsenthalpie
$\Delta_A S$	molare Adsorptionentropie
$\Delta_M S$	freie molare Mischungsentropie
$\Delta_R S$	freie molare Reaktionsentropie
$\Delta_R S^{\circ}$	freie molare Standardreaktionsentropie
$\Delta_Z S$	molare Zersetzungsentropie
\emptyset	Durchmesser
Θ	Bedeckungsgrad
Λ	Äquivalentleitfähigkeit
μ_b	chemisches Potential des Stoffes b
μ_b°	chemisches Standardpotential des Stoffes b
μ_b^E	Exzesswert des chemischen Potentials
ν	Wellenzahl/ cm^{-1}

ν	stöchiometrische Koeffizienten
ξ	Reaktionslaufzahl
χ	Elektronegativität (nach Pauling)
ϑ	Celsius-Temperatur
ϑ_F	Schmelztemperatur/ °C
ϑ_V	Siedetemperatur/ °C
κ	elektrische Leitfähigkeit
λ	Wellenlänge

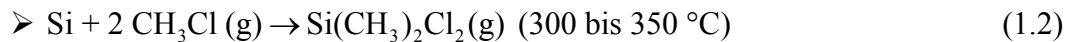
1. Einleitung und Problemstellung

Reaktionen des Siliciums gleichermaßen als Edukt und Produkt sind von erheblichem sowohl wissenschaftlichen als auch technischen Interesse. Mit Ausnahme der nasschemischen Ätzreaktionen verlaufen die Reaktionen in der Regel bei erhöhten Temperaturen (200 bis 1200 °C) und sind deshalb typisch heterogener Natur (feste und gasförmige Phasen). Katalytische Effekte, Adsorptionserscheinungen und Diffusion im Festkörper sind dominierende Erscheinungen. Das Verständnis der Reaktionsmechanismen weist noch erhebliche Lücken auf. Neue Erkenntnisse können sowohl Fortschritte in der Siliciumchemie, aber auch allgemein für Fest-Gas-Reaktionen nach sich ziehen.

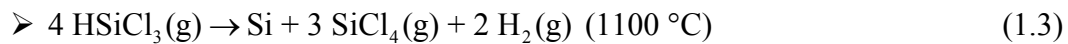
Die wichtigsten Reaktionen mit Silicium sind:



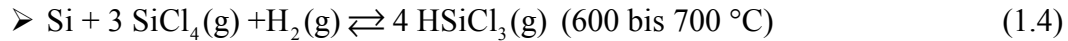
(„Verflüssigung“ von Silicium)



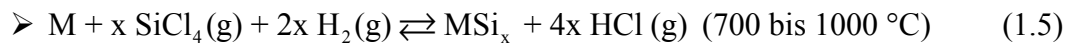
(Müller-Rochow-Synthese)



(Abscheidung von Silicium, Siemensprozess)



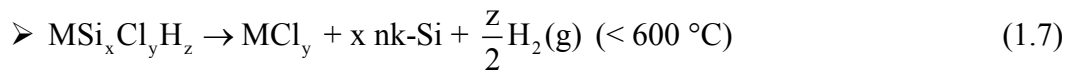
(Hydrierung von SiCl₄)



(Metall-Silicidbildung)



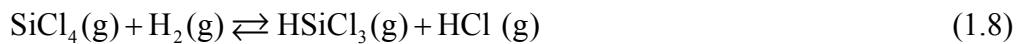
(Bildung einer metastabilen quaternären Phase MSi_xCl_yH_z)



(Bildung von nanokristallinem Silicium)

Außer der Reaktion (1.3), eine CVD-Reaktion, zeichnen sich die anderen Umsetzungen durch eine Metallkatalyse aus. Entweder muss das Metall, wie z. B. Kupfer, zugesetzt werden (Reaktionen (1.1) und (1.2)), oder das Metall bzw. eine sich bildende Metallverbindung ist gleichzeitig Reaktand und Katalysator (Reaktionen (1.5) und (1.6)).

Eine wichtige verknüpfende Reaktion ist die Hydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid zu Trichlorsilan:



(Hydrodehalogenierung)

Die Reaktionen (1.1) bis (1.3) sowie (1.8) werden weltweit technisch genutzt. Die Anwendungen der Reaktionen (1.4) und (1.5) wurden an verschiedenen Stellen beschrieben. Eine technische Überführung im größeren Maßstab ist nicht bekannt.

Die Reaktionen (1.6) und (1.7) wurden erst vor ca. 10 Jahren entdeckt. Sie stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Ihr wirtschaftliches Potential besteht zunächst in der katalytischen Wirkung der quaternären Verbindung auf die Hydrodehalogenierung (Reaktion (1.8)) [Roe95], [Hen03], [Boh05a], [Boh05b], [Köt07].

Das Anwendungspotential des nanokristallinen Siliciums ist schwer zu prognostizieren. Die quaternäre Verbindung $\text{MSi}_x\text{Cl}_y\text{H}_z$ entsteht nur, wenn das Metall unter einer H_2 - SiCl_4 -Atmosphäre ein stabiles Chlorid bildet. Anderenfalls bildet sich ein Metallsilicid (Reaktion (1.5)). Entscheidend für die Weichenstellung ist die freie Bildungsenthalpie des Metallchlorids.

Aus einem H_2 - SiCl_4 -Gasgemisch scheidet sich Silicium erst oberhalb von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ab. Die „Lösung“ des Siliciums in dem Metallchlorid schon ab $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Reaktion (1.6)) muss deshalb mit einer erheblichen Erniedrigung des chemischen Potentials des Siliciums im Festkörper verbunden sein. Es sollten demnach attraktive Wechselwirkungen im Festkörper vorherrschen. Stabilisierend kann auch eine positive Entropieänderung wirken (entropiestabilisiert), was durch die Metastabilität der quaternären Verbindung unterstrichen wird. Beim Abkühlen von Reaktionstemperatur zerfällt diese unterhalb ca. $600\text{ }^\circ\text{C}$ nach Reaktion (1.7).

Als Metalle für die Reaktion (1.6) eignen sich insbesondere die Erdalkalimetalle und die Seltenen Erdmetalle. Diese Arbeit ist auf die Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr und Ba fokussiert. Die systematische Abstufung der Eigenschaften in dieser Reihe bietet ausreichend Ansätze, um neue Erkenntnisse zum Mechanismus im Speziellen und auch im Allgemeinen für die Reaktionen (1.4) bis (1.6) zu gewinnen. Zusätzlich wird das Seltene Erdmetall Yttrium als Analogie zum ausreichend untersuchten Lanthan ins Versuchsprogramm aufgenommen.

Gemeinsames Merkmal der Reaktionen (1.4) bis (1.6) ist die katalysierende Wirkung von sich bildenden festen Siliciumverbindungen (Silicide, Quaternäre Verbindung) auf die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 zu HSiCl_3 (Reaktion (1.8)). Die Besonderheit besteht darin, dass die katalysierte Hydrodehalogenierungsreaktion nicht eine reine Oberflächenreaktion ist, sondern dass eine Reaktionsschicht von über einem Mikrometer Dicke eingeschlossen ist.

Die Summe von Reaktion (1.6) und (1.7) erschließt einen neuen Syntheseweg zu hochdisperssem bzw. nanokristallinem Silicium. Die geringe Teilchengröße bietet neue Anwendungsmöglichkeiten in Technik und Wissenschaft. Die interessanten Halbleitereigenschaften können einen Einsatz als amorphe Dünnschichtsolarzellen möglich machen. Siliciumnanodrähte bieten einen vielversprechenden Ansatz, miniaturisierte elektrische Kontaktierungen auf der Oberfläche aufzubringen [HuJ05]. Optoelektronische Anwendungen können durch lumineszierende Eigenschaften motiviert werden. Ebenfalls denkbar ist der Einsatz als Bestandteil von nichtflüchtigen Speichermaterialien bzw. Feldeffekttransistoren [Hei05]. Außerdem sind für hochdisperses bzw. poröses Silicium aufgrund osteokonduktiver und osteoinduktiver Eigenschaften biologische und medizinische Anwendungen (z. B. Knochenaufbau) denkbar [Sun07]. Ein weiterer medizinischer Ansatzpunkt ist der Einsatz von nanodimensioniertem Silicium als sogenannter Photosensibilisator in der Krebstherapie (photodynamische Therapie) [Kov05], [Tim06].

Durch die Oberflächenmodifizierung von hochdisperssem Silicium mittels organischer Liganden, Hydroxylgruppen oder Halogenen ist eine Einstellung von gewünschten Eigenschaften möglich. Chlorierte Nanopartikel wurden für Alkylierungs-, Alkoxylierungs- und Aminierungsreaktionen an der Partikeloberfläche genutzt [Hei09].

Diese Arbeit entstand unter der Zielstellung, die im Jahre 2000 in den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie begonnenen Untersuchungen zu Bildung und Eigenschaften der quaternären Phase systematisch fortzusetzen. Wie bereits ausgeführt, sollte die grundlegende Systematik durch die Wahl der Reihe der Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr und Ba bestimmt werden. Neben den Ursprungsarbeiten [Ack99], [Röv02], [Hen03] entstanden in den letzten Jahren zwei wesentliche Qualifizierungsarbeiten. In der Dissertation von Köther-Becker [Köt07] standen Bildung, Festkörpereigenschaften und katalytische Wirkung der quaternären Phase im Mittelpunkt. Dagegen nutzte Heimfarth [Hei09] die Möglichkeit, nanokristallines Silicium herzustellen und dessen Oberfläche durch definierte Reaktionen zu

modifizieren, sowie die damit veränderten Eigenschaften nachzuweisen. Andere Arbeiten genau zu dieser Problematik sind nicht bekannt.

Die Schlüsselidee dieser Arbeit geht von der allgemeinen Erkenntnis aus, dass sich die Eigenschaften multinärer stofflicher Systeme in der Regel aus den Eigenschaften der untergeordneten Systeme (binäre, ternäre usw.) ableiten lassen. Diese Vorgehensweise ist zum Standard bei der thermodynamischen Modellierung von Schmelzdiagrammen geworden. Dabei zeigt es sich, dass die dominierenden Wechselwirkungen die binären sind, ternäre und höhere sind weit weniger ausgeprägt.

Deshalb stehen in der Abfolge der Arbeit an erster Stelle die sechs aus dem quaternären System M-Si-Cl-H ableitbaren binären Systeme M-Si, M-Cl, M-H, Si-Cl, Si-H und Cl-H. Dargestellt werden Eigenschaften und notwendige ergänzende Untersuchungen.

Unter dem gleichen Gesichtspunkt folgen die Beschreibung und eigene Ergänzungen zu den vier ternären Systemen M-Si-Cl, M-Si-H, M-Cl-H und Si-Cl-H, um schließlich den Kenntnisstand zu der quaternären Phase zusammen zu fassen.

Die Untersuchungen zur quaternären Phase betreffen die Synthesebedingungen und die damit wahrscheinlich korrelierenden Eigenschaften der QSP, elektrochemische Strom-Spannungsmessungen zur Eigenschaftsbestimmung bei den Synthesetemperaturen, thermodynamische Modellierungen und mechanistische Betrachtungen.

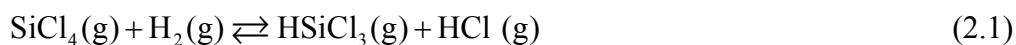
2. Grundlagen

Die Bestimmung und Klärung von Eigenschaften, Synthesen, Triebkräften und dynamischen Prozessen in einem stofflichen quaternären System erfordern in der Regel einen erheblichen experimentellen und theoretischen Aufwand, da schon auf Grund der drei unabhängigen Zusammensetzungsvariablen ein sehr weites Untersuchungsfeld abzustecken ist. Deshalb wird in dieser Arbeit der effektive Weg beschritten, dass zunächst die binären und ternären Untersysteme auf Grundlage bekannter Ergebnisse und durch eigene Untersuchungen charakterisiert werden, um dann anschließend Schlussfolgerungen auf die Eigenschaften der quaternären Phase im Zusammenhang mit eigenen neuen Untersuchungsergebnissen zu ziehen.

Vor diesen Betrachtungen steht aber zunächst die Basisreaktion, die metallkatalysierte Hydrodehalogenierung von SiCl_4 zu HSiCl_3 , im Mittelpunkt des folgenden Kapitels.

2.1. Die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 mit H_2

Die Basisreaktion der vorliegenden Untersuchungen ist die Hydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff zu Trichlorsilan (Reaktion (2.1)):



Mit der zunehmenden Bedeutung von Trichlorsilan als Precursor für die Herstellung von Solarsilicium hat diese Reaktion auch technisches Interesse erlangt. Zahlreiche erteilte Patente unterstreichen diese Aussage (u. a. [Tei92], [Roe95], [Boh05a], [Boh05b]).

Thermodynamische Berechnungen belegen, dass die endotherme Reaktion erst ab Reaktionstemperaturen oberhalb von 600 °C zu einem praktischen Umsatz führt. Als Nebenreaktion sollte ab ca. 1000 °C die Abscheidung von Silicium beginnen, wie in Abbildung 1 ersichtlich ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der reinen homogenen Hydrodehalogenierung wird aber erst oberhalb von 1100 °C so groß, dass ökonomisch vertretbare Umsätze resultieren. Zur Vermeidung der Rückreaktion muss das ausreagierte Gasgemisch außerdem abgeschreckt werden.

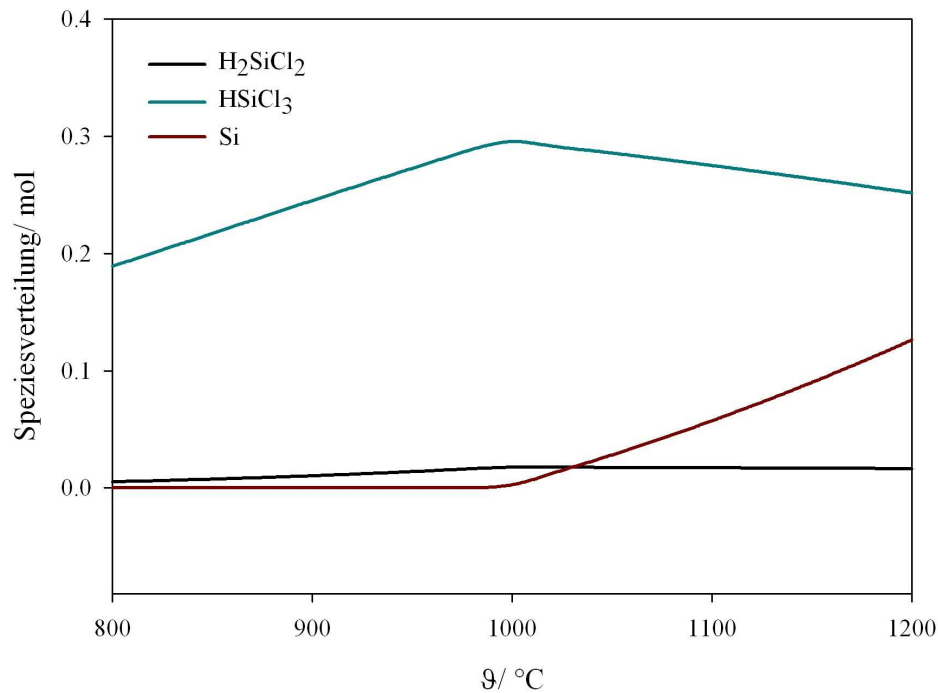


Abbildung 1: Thermodynamisch berechnete Produktverteilung bei der Hydrodehalogenierung (1 mol SiCl₄ + 4 mol H₂)

Seit ca. 20 Jahren existieren Bestrebungen, durch Entwicklung geeigneter Katalysatoren die Reaktionstemperatur zu senken. Im Zuge dieser Entwicklung sind wesentliche Beiträge aus der Zusammenarbeit der Institute für Anorganische Chemie und Physikalische Chemie an der TU Bergakademie Freiberg hervorgegangen. Prinzipiell wurde die katalytische Wirkung von 3d- und 5d-Übergangsmetallsiliciden (Fe, Co, Cu, Ni, Ta, W) nachgewiesen [Wal95], [Röv02], [Köt07]. Aber nicht die reinen Metalle M sind katalytisch wirksam, sondern die sich unter Reaktionsbedingungen *in situ* bildenden Metallsilicide unterschiedlichster Stöchiometrie x ($0.33 \leq x \leq 2$):



Die Reaktionsgleichung (2.2) ergibt sich als Bruttoreaktion aus den folgenden Teilreaktionen (2.3) und (2.4):



Die endotherme Teilreaktion (2.3) bestimmt den Siliciumgehalt der Silicide, d. h. je höher die Temperatur, um so höher der Siliciumgehalt [Ack99], [Köt07]. So entstehen die halbleitenden Disilicide der Übergangsmetalle erst oberhalb von 900 °C [Gül95]¹.

¹ Dünne Schichten (< 1 μm) reagieren bei tieferen Temperaturen.

Die Silicide sind gleichzeitig Reaktand und Katalysator. Die damit verbundene Dynamik im Festkörper verursacht ein „Zusammensintern“ der Silicide und damit eine Verringerung der katalytisch wirksamen Oberfläche. Die Entwicklung eines langzeitstabilen Katalysatordesigns hat deshalb erhebliche Bedeutung für eine technische Anwendung. Die notwendige Auswahl eines wirksamen Trägermaterials ist wegen der reaktiven Gasatmosphäre sehr eingeschränkt.

Die Suche nach weiteren geeigneten Katalysatoren führte zu der Entdeckung, dass neben den Siliciden auch die unter den Reaktionsbedingungen stabilen Chloride der Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle die Hydrodehalogenierung katalysieren. Umfangreiche Arbeiten wurden zur katalytischen Wirkung von Lanthanchlorid durchgeführt [Hen03], [Hei09]. Es konnte gezeigt werden, dass unter den Reaktionsbedingungen nicht das reine Metallchlorid vorliegt, sondern dass sich eine quaternäre Phase M-Si-Cl-H (QSP) bildet, die quasi entweder eine Lösung von Silicium und Wasserstoff im Metallchlorid oder unter Beachtung des hohen Siliciumgehalts auch eine Verbindung darstellt. Die formale Stöchiometrie im Fall des Lanthans kann mit $\text{LaSiCl}_3\text{H}_2$ angegeben werden. Aussagen zum Wasserstoffgehalt liegen nicht gesichert vor. Eine Schwierigkeit bei der Aufklärung dieser speziellen Katalyse liegt darin, dass die QSP nur oberhalb von ca. 600 °C stabil ist, dagegen beim Abkühlen schnell in das Metallchlorid und nanokristallines Silicium zerfällt. Vorteilhaft wurde mit dieser Reaktion gleichzeitig ein neuer, prinzipieller Syntheseweg für nanokristallines Silicium entdeckt.

Umfangreiche Untersuchungen zur katalytischen Wirkung der QSP auf Basis der Erdalkalimetalle wurden von Köther-Becker durchgeführt [Köt07]. In ersten Ansätzen konnte gezeigt werden, dass etwas weniger Silicium als im Falle des Lanthans gelöst wird. Durch volumetrische Versuche wurde sowohl hydridischer als auch protischer Wasserstoff nachgewiesen.

2.2. Die Eigenschaften der binären Systeme

Die Grundlagen des quaternären Systems Erdalkalimetall-Silicium-Chlor-Wasserstoff sind die sechs binären Systeme, deren Eigenschaften sich im quaternären System widerspiegeln. Bestimmend sind in der Regel die Eigenschaften der binären Wechselwirkungen, weniger ternäre bzw. quaternäre. Die Schwerpunkte liegen auf den Systemen Metall-Silicium, Metall-Wasserstoff und Silicium-Wasserstoff; die anderen drei Systeme Metall-Chlor, Silicium-Chlor und Chlor-Wasserstoff sollen der Vollständigkeit halber nur angerissen werden.

Zum Verständnis der Eigenschaften der binären Systeme wurden eigene ergänzende Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in dieses Kapitel integriert wurden.

2.2.1. Die binären Systeme Metall-Silicium: Die Silicide

Mit Ausnahme der Elemente der 3. und 4. Hauptgruppe (Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb), der 2. Nebengruppe (Zn, Cd, Hg) sowie Gold und Silber bilden alle Metalle mit Silicium intermetallische Verbindungen in vielfältigen stöchiometrischen Verhältnissen. Die Eigenschaften des Silicids stehen in Verbindung mit der Stellung des Metalls im Periodensystem. Disilicide besitzen halbleitende Eigenschaften, während die mit geringerem Siliciumgehalt metallische Eigenschaften aufweisen. Neben supraleitenden Eigenschaften z. B. einer CaSi_2 -Modifikation [Aff00] eignen sich Silicide auch als Thermoelektrika.

Strukturell bilden die Alkali-, Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle mit Silicium überwiegend Zintl-Phasen aus, dagegen zählen die Silicide der Übergangsmetalle zu den Laves-Phasen. Zintl-Phasen sind intermetallische Verbindungen mit eng definierter Stöchiometrie zwischen stark elektropositiven und mäßig elektronegativeren Elementen (3. bis 6. Hauptgruppe); die Bindung trägt dementsprechend stark heteropolaren bzw. ionischen Charakter. Im Gegensatz dazu sind Laves-Phasen intermetallische Verbindungen mit oft variabler Stöchiometrie. Ihre Bildung wird durch die geometrischen Verhältnisse (Atomradien) der beiden Komponenten bestimmt.

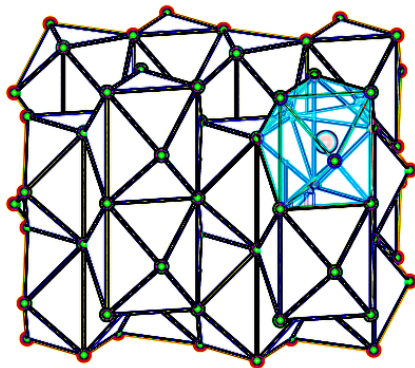
2.2.1.1. Strukturelle und energetische Eigenschaften der Erdalkalimetallsilicide

Tabelle 1 enthält eine Zusammenfassung der bekannten Silicide der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium sowie der „Mischsilicide“. Charakteristisches Strukturelement sind die vom Silicium gebildeten sogenannten Polyanionen (s. Tabelle 1, Spalte 4).

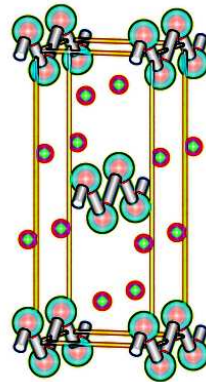
Tabelle 1: Silicide der Erdalkalimetalle, die sich nach ihrer Struktur ionisch formulieren lassen [Sch70]

	formale Ladung	entsprechend Element der	Bauprinzip des Siliciumteilgitters
BaSi ₂	Si ¹⁻	V. Gruppe	Si ₄ -Tetraeder (\triangleq P ₄ -Tetraedern im weißen Phosphor)
CaSi ₂ ; Ca _{0,9} Sr _{0,1} Si ₂ Ca _{0,5} Sr _{0,5} Si ₂	Si ¹⁻		gewellte Sechseckschichten
SrSi ₂	Si ¹⁻		Raumnetzverband aus dreibindigen Si-Atomen
CaSi, SrSi, BaSi	Si ²⁻	VI. Gruppe	unendliche Zickzackketten
Mg ₂ Si	Si ⁴⁻	VIII. Gruppe	anti-CaF ₂ -Typ („isolierte“ Si-Atome)
Ca ₂ Si; CaMgSi SrMgSi	Si ⁴⁻		anti-PbCl ₂ -Typ („isolierte“ Si-Atome)
BaMgSi	Si ⁴⁻		anti-PbFCl-Typ („isolierte“ Si-Atome)
Ca ₅ Si ₃ , Sr ₅ Si ₃ , Ba ₅ Si ₃ (A ₂ Si + A ₃ Si ₂)	Si ^{3.33-} (Si ⁴⁻ + Si ₂ ⁶⁻)	VII. + VIII. Gruppe	„isolierte“ Si-Atome und Si ₂ -Hanteln (\triangleq Cl ₂ -Hanteln)
BaMg ₄ Si ₃ (BaMg ₂ Si ₂ + Mg ₂ Si)	Si ^{3.33-} (Si ⁴⁻ + Si ₂ ⁶⁻)		isoelektrisch zu Ba ₅ Si ₃ [Zür99]
Ba ₃ Si ₄ (BaSi ₂ + 2 BaSi)	Si ^{1.5-} (Si ¹⁻ + Si ²⁻)	V. + VI. Gruppe	isolierte Si ₄ -Baueinheiten aus zwei- und dreibindigen Si-Atomen
Ca _{0,5} Sr _{2,5} Si ₄ [(Ca,Sr)Si ₂ + (Ca,Sr)Si]	Si ^{1.5-} (Si ¹⁻ + Si ²⁻)		eindimensionales Sechseckband aus zwei- und dreibindigen Si-Atomen
Sr ₄ Si ₇ (3 SrSi ₂ + SrSi)	Si ^{1.14-} (6Si ¹⁻ + Si ²⁻)		Raumnetzverband aus zwei- und dreibindigen Si-Atomen
Ca ₁₄ Si ₁₉ (metastabil)	Si ^{1.47-} (10Si ¹⁻ +9Si ²⁻)		3,3,3-Barrelian verknüpft über Si ₃ -Brücken zu 2D-Verband [Cur96]
Ba ₂ Mg ₃ Si ₄	Si ¹²⁻ (Si ₂ ⁶⁻ +Si ₆ ¹⁴⁻)		Si ₂ -Hanteln und planare Si ₆ -Einheiten [Wen98]
BaMg ₂ Si ₂	Si ₂ ⁶⁻		Si ₂ -Hanteln [Eis74], [Wen98]

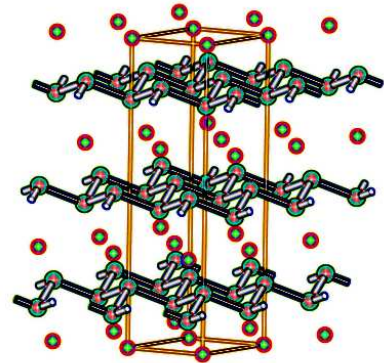
Die Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Zusammensetzung bzw. Stöchiometrie für das Beispiel der Calciumsilicide Ca_2Si , CaSi und CaSi_2 ist in Abbildung 2 dargestellt. Grüne Kugeln symbolisieren die Calciumatome, rosafarbene Kugeln die Siliciumatome.

 Ca_2Si

(isolierte Si, Isosterie zu den Edelgasen)

 CaSi

(Si-Ketten ähnlich denen in Selen und Tellur)

 CaSi_2

(gewellte Si-Sechsecknetze wie in grauem Arsen)

Abbildung 2: Strukturen der Calciumsilicide²

Die binären Phasendiagramme sind größtenteils bekannt und für die Erdalkalimetallsilicide im Anhang I dargestellt. Einige Angaben zur Struktur, Synthese und Phasenzusammensetzung für diese Silicidgruppe sind noch mit erheblichen Unsicherheiten verbunden.

Im Zusammenhang mit der weiteren Entwicklung von Lithiumionenbatterien wurden im Rahmen eines DFG-Schwerpunktprogramms Forschungsprojekte an der TU Bergakademie Freiberg zur Anwendbarkeit der Lithiumsilicide als Anodenmaterial in diesen zukunftssträchtigen Batterien gestartet [Hüt10].

Thermodynamische Werte sind für die Erdalkalimetallsilicide auf verschiedenen Wegen bestimmt worden (z. B. kalorimetrisch, Dampfdruckmessungen, theoretische Berechnungen). Die Anzahl der Datenquellen und die Zuverlässigkeit der Werte nehmen vom Mg zum Ba markant ab. Tabelle 2 zeigt am Beispiel Mg_2Si die breite Streuung der Bildungswerte je nach Bestimmungsmethode [Yua09]. Die Unsicherheiten in den experimentellen Werten sind eng mit der extremen Reaktivität der Erdalkalimetalle und auch ihrer Silicide gegenüber Sauerstoff, Feuchtigkeit und Tiegelmaterial verbunden.

² Quelle: http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/intermetallische_6_2.html am 29.07.2010, 13:31]

Tabelle 2: Zusammenfassung der bisher ermittelten Reaktionswerte für Mg₂Si [Yua09]

$\Delta_B H / \text{kJ/mol Atom}$	$S_B / \text{J/K}^* \text{mol Atom}$	Methode	Referenz
-25.9	-	Kalorimetrie	[Kub49]
-14.2	3.1	Dampfdruckmessung	[Grj62]
-27.9	-	Knudsen Zelle	[Rya63]
-26.4	-7.3	EMK	[Luk64]
-	-0.5	Kalorimetrie	[Man65]
-61.9	-	Knudsen Zelle	[Cau66]
-27.1	-2.7	Kalorimetrie	[Ger67]
-29.7	-	Kalorimetrie	[Bla71]
-22.2	-4.7	EMK	[Rao81]
-21.1	-	Kalorimetrie	[Feu97]
-17.7	-	Ab Initio	[Zha09a]
-18.2	-	Ab Initio	[Yua09]
-21.0	-1.7	CALPHAD	[Yua09]
-26.4	-2.76	-	[Bar95]
-62	-2.86	-	[Gor97]
-25.96	-2.84	-	[Sam80]
-26.15	-	DSC	eigene Ergebnisse
-26.4	-	ChemSage	
-38.43 ³	-	Gaussian	

Besonders kritisch müssen die Werte eingeschätzt werden, die auf Grundlage der Berechnung der Phasendiagramme ermittelt wurden. Letztlich resultieren die Werte aus der Gleichgewichtsbedingung $\mu_b(s) = \mu_b(l)$. Da das chemische Potential bzw. die partielle molare freie Enthalpie entsprechend den Gleichungen (2.5) und (2.6) bestimmt wird, kann die Gleichgewichtsbedingung bzw. der Schnittpunkt der $\mu_b(T)$ -Kurven durch Variation der drei Größen $\Delta_B H_b^0$ (Standardbildungsenthalpie), S_b^0 (Standardentropie) und $\mu_b^E(x_b)$ (Exzesswert des chemischen Potentials) erreicht werden.

$$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln x_b + \mu_b^E(x_b) \quad (2.5)$$

$$\mu_b^0 = \Delta_B H_b^0 - T \cdot S_b^0 \quad (2.6)$$

³ Reaktion $\text{Mg(g)} + \text{Si(g)} \rightarrow \text{MgSi(g)}$; Methode MP2; Si...6-311++G(d,p); Mg...SDD 6-31G;

Damit existiert ohne experimentelle Stützpunkte (z. B. kalorimetrisch ermittelte Werte) keine eindeutige Lösung. So resultieren z. B. für das chemische Potential einer reinen festen Komponente identische Werte einfach durch Tausch der Vorzeichen von Bildungsenthalpie und Bildungsentropie. Ein typisches Beispiel sind die widersprechenden Werte für die Kupfersilicide.

In der nachfolgenden Tabelle 3 sind Werte zusammengestellt, die auf Grundlage des Vergleichs von Literaturwerten [Bar95], [Gor97], [Bal06a], [Bal08], [Gar09] und der eigenen thermodynamischen Modellierung der Phasendiagramme resultieren.

Tabelle 3: Thermodynamische Daten der Erdalkalimetallsilicide [Bar95], [Gor97]

	$\vartheta_F / ^\circ\text{C}$	$\Delta_B H_b (298 \text{ K}) / \text{kJ/mol}$	$S_b (298 \text{ K}) / \text{J/K}\cdot\text{mol}$	$\Delta_B G_b (298 \text{ K}) / \text{kJ/mol}$
Mg ₂ Si	1100	-79.2	75.772	-76.867
Ca ₂ Si	1183	-209.0	81.170	-202.790
CaSi	1325	-151.0	45.187	-146.458
CaSi ₂	1040	-175.2	50.626	-166.672
Sr ₂ Si	1283	-107.3	116.1	-103.511
SrSi	1413	-86.0	65.7	-83.581
SrSi ₂	1273	-102.1	91.0	-101.613
Ba ₂ Si	880	-147.3		
BaSi	1113	-100.2	84.3	-101.088
BaSi ₂	1453	-135.4	94.2	-133.629

Ausgehend von diesen thermodynamischen Daten resultieren für alle möglichen Elementsynthesen bereits bei 298 K negative Werte der freien Standardreaktionsenthalpie. Eine Bildungsreaktion der Silicide ist somit thermodynamisch schon bei Raumtemperatur möglich (s. Anhang II). Die Starttemperatur der Synthese aus den Elementen (z. B. bei der Drop-Kalorimetrie) ist damit kinetisch bestimmt.

Mit Hilfe eigener kalorimetrischer Untersuchungen (Apparatur DSC111, Firma Setaram) wurden die Enthalpiewerte der Bildungsreaktion aus den Elementen bestimmt. Exemplarisch zeigt Abbildung 3 die Wärmeflusskurve (DSC-Kurve) für die Umsetzung von Mg und Si nach Reaktion (2.7). Beide pulverförmigen Ausgangsstoffe wurden im stöchiometrischen Verhältnis Mg : Si von 2 : 1 eingewogen und als lockeres Pulvergemisch in den Tiegel überführt.



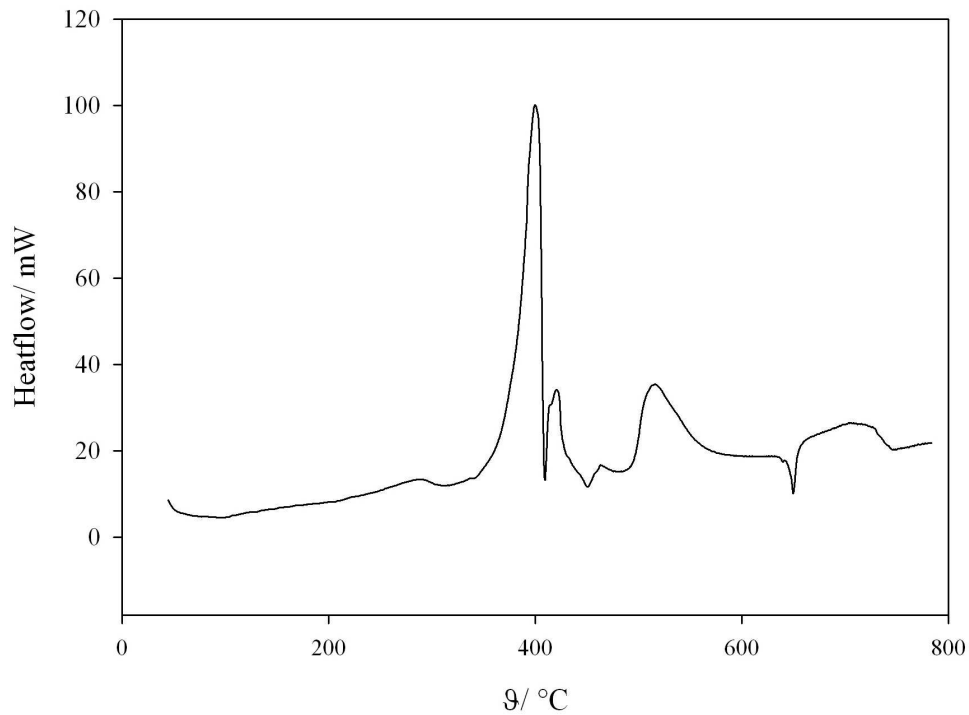


Abbildung 3: DSC-Kurve für Umsetzung von Mg- und Si-Pulver nach Reaktion (2.7)

In variierten Experimenten wurden die vermischten Pulver zu einer Tablette gepresst (Pressdrücke 40 bis 60 bar) und nach grobem Zerkleinern ebenfalls kalorimetrisch untersucht. Abbildung 4 zeigt die DSC-Kurven (Aufheizen) von Proben, die bei verschiedenen Drücken gepresst wurden. Die numerischen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

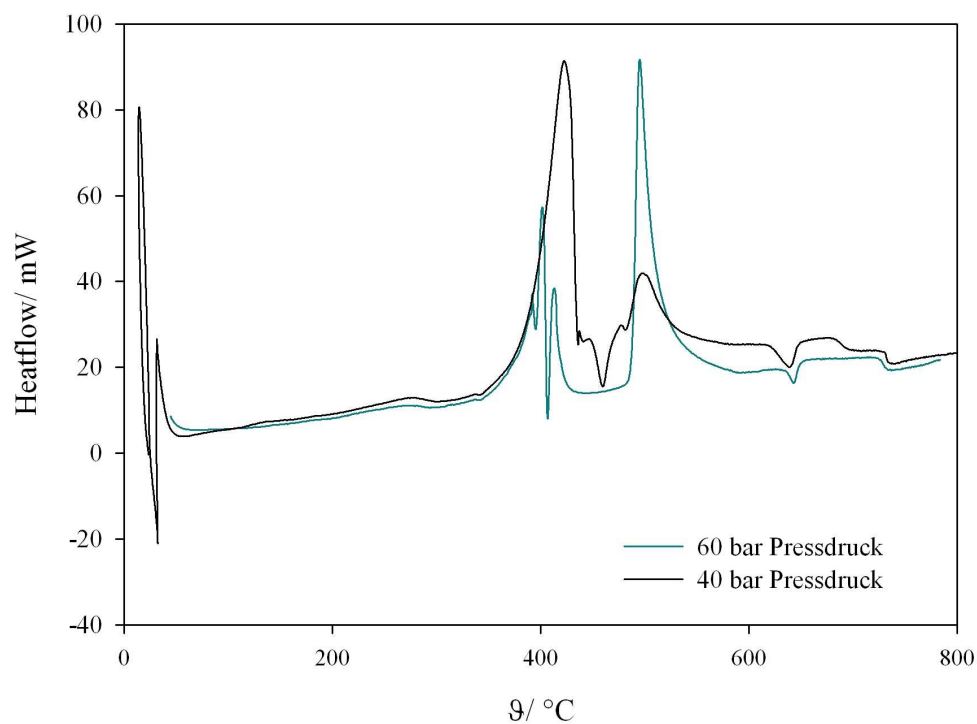


Abbildung 4: DSC-Kurve für Umsetzung von Mg und Si (Pressling)

Tabelle 4: DSC-Daten für die Umsetzung Mg und Si; $\Delta_B H_{\text{theor.}} = -79.3 \text{ kJ/mol}$ [Bar95]; dritter Effekt entspricht dem Schmelzen von überschüssigem Magnesium ($\vartheta_F = 650 \text{ }^\circ\text{C}$)

		Mg ₂ Si (Pulver)	Mg ₂ Si (Pressling, 40 bar)	Mg ₂ Si (Pressling, 60 bar)
1. Effekt	$\vartheta_{\text{Onset}}/^\circ\text{C}$	381.0	388.2	393.2
	$h/ \text{J/g}$	-704.7	-769	-263.7
	$\Delta_B H/ \text{kJ/mol}$	-54.1	-59.0	-20.2
2. Effekt	$\vartheta_{\text{Onset}}/^\circ\text{C}$	495.7	460.8	488.0
	$h/ \text{J/g}$	-225.2	-346.6	-375.2
	$\Delta_B H/ \text{kJ/mol}$	-17.3	-26.6	-28.7
3. Effekt	$\vartheta_{\text{Onset}}/^\circ\text{C}$	645	620	-
	$h/ \text{J/g}$	25.5	25.4	-
	$\Delta_B H/ \text{kJ/mol}$	-	-	-
$\Sigma h/ \text{J/g}$		-929,9	-1115.6	-638.9
$\Sigma \Delta_B H/ \text{kJ/mol}$		-71,3	-85.6	-49.0
$\Sigma \Delta_B H/ \text{kJ/mol Atom}$		-23,8	-28.5	-16.3

Da die Reaktion im thermodynamischen Sinne bereits bei Raumtemperatur möglich ist, werden die Bildungstemperaturen deshalb kinetisch im Wesentlichen durch Diffusionsprozesse bestimmt. Unabhängig davon, ob die Edukte als Pulver vorliegen oder zur Tablette gepresst wurden, treten zwei getrennte exotherme und damit Bildungseffekte auf. Diese Erscheinung ist nicht ungewöhnlich. Sie hängt mit den unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten in den Elementen und in den gebildeten Verbindungen zusammen. In den Elementen ist die Diffusionsgeschwindigkeit für das zweite Element in der Regel höher als in der Verbindung. So bildet sich um das makroskopische Korn zunächst eine Schale aus der Verbindung, die als Reaktionsbarriere wirkt. Erst eine weitere Erhöhung der Temperatur (exponentielle Abhängigkeit) führt zur Überwindung dieser Barriere. Analoge Effekte findet man bei der Hydridbildung der Erdalkalimetalle [Chr98]. Der dritte, endotherme Effekt in den DSC-Kurven bei ca. 625 bis 650 °C ist auf das Schmelzen von überschüssigem Magnesium zurückzuführen.

Die beobachtete Bildungstemperatur kann als Maß für die Reaktivität gewertet werden. Als Vergleich kann z. B. die Bildungstemperatur von Cu-Siliciden dienen, die bei ca. 690 °C liegt [Ack95]. Im Falle der Erdalkalimetallsilicidbildung ergeben sich bereits Bildungseffekte bei

ca. 350 bis 390 °C. Mg und Si reagieren in diesem Temperaturbereich nicht vorhersehbar schon vollständig. Die Reaktionstemperatur von Magnesium und Wasserstoff (Überdruck) liegt dagegen bei ca. 400 °C [Chr98], [eigene Messungen]. Der Mechanismus der Silicidbildung aus den Elementen bzw. die Höhe der Starttemperatur lassen sich plausibel nicht erklären. Eventuell kann die Starttemperatur mit der Desorption von im Metall gelöstem Wasserstoff zusammenhängen: Nur so könnte die reaktionshemmende Oberflächenschicht (vorwiegend Oxide) zerstört werden.

Wie die Ergebnisse in Tabelle 4 ausweisen, ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den bekannten kalorimetrisch bestimmten Bildungsenthalpiewerten (s. Tabelle 2). Die Ergebnisse weisen aber auch einen Einfluss der Probenpräparation aus.

Für die Probenvorbereitung (Tabletten) erscheint ein optimaler Pressdruck von Bedeutung. Wird der Pressdruck zu hoch gewählt (im System Mg-Si über 50 bar), kommt es bereits beim Pressen zu einer Reaktion (erkennbar an zu niedrigen Reaktionswerten). Das als „mechanical alloying“ bekannte Verfahren bietet die Möglichkeit zur Synthese von definiert präparierbaren Siliciden [Niu97], [Aiz06 + Ref.]. Das „mechanical alloying“ tritt bevorzugt immer dann in Erscheinung, wenn die Edukte aus einer harten (hier Silicium) und einer weichen Komponente (hier Erdalkalimetalle) bestehen.

Analoge DSC-Untersuchungen wurden auch für die Systeme Ca-Si, Sr-Si und Ba-Si durchgeführt. Das Ziel lag immer in der Synthese der Dimetallsilicide. Der optimale Pressdruck wird dabei, wie ausgeführt, auch von der Härte der eingesetzten Metalle bestimmt. Da die Mohs-Härte des Calciums mit 1.75 wesentlich niedriger als die Mohs-Härte des Magnesiums mit 2.5 ist, genügte schon ein Pressdruck von ≥ 15 bar zum Auslösen der Silicidbildung. Quantitativ auswertbare DSC-Untersuchungen gelangen nicht, da Ca, Sr und Ba pulverförmig schwer handhabbar sind. Ein Pressen der Proben führt in der Reihe Ca, Sr und Ba abnehmend schon bei geringen Pressdrücken zur Reaktion.

Die Erkenntnisse können auch auf das System Alkalimetall-Silicium übertragen werden. Da die Metalle der 1. Hauptgruppe jedoch noch weicher als die Metalle der 2. Hauptgruppe sind, müssen die Präparationsbedingungen noch moderater gewählt werden.

2.2.1.2. Systematik der Bildungs- und Mischungsenthalpien

Unter dem Aspekt der unsicheren thermodynamischen Werte sowie der Eigenschaftsdiskussion der Erdalkalimetallsilicide als Zintl-Phasen erscheint es zweckmäßig, die vier stofflichen Systeme Mg-Si, Ca-Si, Sr-Si und Ba-Si auf Grundlage eines einfachen

Modells zu vergleichen. Nimmt man eine konstante, d. h. von der Zusammensetzung unabhängige Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem Silicium an, dann folgt sowohl für die Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ als auch für die Mischungsenthalpie $\Delta_M H$ die in den Gleichungen (2.8) und (2.9) dargestellte, einfache Beziehung:

$$\Delta_B H = x_M \cdot x_{Si} \cdot A_B \quad (2.8)$$

$$\Delta_M H = x_M \cdot x_{Si} \cdot A_M \quad (2.9)$$

Der Koeffizient A_i steht für die Wechselwirkung. In der Mischphasenthermodynamik ist diese Beziehung als einfacher Redlich-Kister-Ansatz oder als Modell der regellosen Lösung (random solution) bekannt. Dieser Ansatz hat sich schon für die Silicide der Übergangsmetalle bewährt. Das Maximum oder Minimum der realen Kurven liegt zwar nicht immer entsprechend der Gleichungen (2.8) und (2.9) bei $x = 0.5$, aber der obige Ansatz kann wie folgt (s. (2.10)) erweitert werden:

$$\Delta_i H = x_M \cdot x_{Si} \cdot \sum_{j=0}^n A_j \cdot (2x_M - 1)^{j-1} \quad (2.10)$$

Auf Basis der Werte in Tabelle 3 und der aus eigener Berechnung der Phasengleichgewichte resultierenden Mischungsenthalpiewerte bzw. Literaturwerte ergeben sich durch Ausgleichsrechnung die in Tabelle 5 angegebenen Werte.

Tabelle 5: Energetische Kenndaten der Erdalkalimetallsilicide [Boh11]

	Mg-Si	Ca-Si	Sr-Si	Ba-Si
$0.25 \cdot A_B / \text{kJ/mol Atom}^4$	-29.8	-75.3	-61	-51.9
$0.25 \cdot A_M / \text{kJ/mol Atom}^4$	-18.5	-57	-45	-31.4
Paulingzahl	1.31	1	0.95	0.89
Differenz	0.59	0.9	0.95	1.01
Kovalenter Anteil/ %	37.9	24.3	26.2	39.5
Ionizität	0.08	0.18	0.20	0.23
Elektronische Resonanzenergie	-33.6	-78.2	-87.1	-98.4
Ionenradius	0.049	0.1	0.116	0.136

In Abbildung 5 (Übergangsmetalle) und in Abbildung 6 (Erdalkalimetalle) sind für die Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von der Zusammensetzung der Silicide Literaturwerte und die Ausgleichskurven eingetragen. Man erkennt, dass im Rahmen der Unsicherheiten der

⁴ Der $0.25 \cdot A_i$ -Wert entspricht den Werten von $\Delta_B H$ bzw. $\Delta_M H$ für einen Molenbruch von $x(\text{Si}) = 0.5$ bzw. der Verbindung MSi

einzelnen Werte das einfache Modell eine sehr gute Anpassung liefert. Wie in Abbildung 7 ersichtlich, gilt das Modell auch für die Mischungsenthalpie der Erdalkalimetallsilicide.

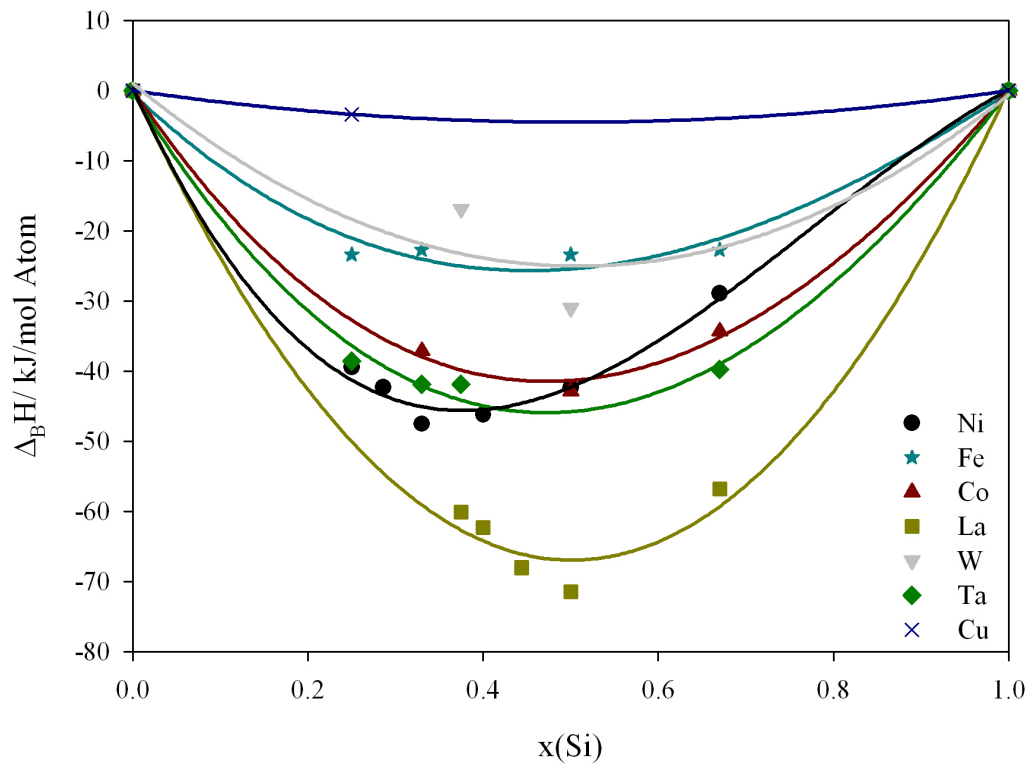


Abbildung 5: Bildungsenthalpien der Übergangmetallsilicide (Werte aus [Boh11])

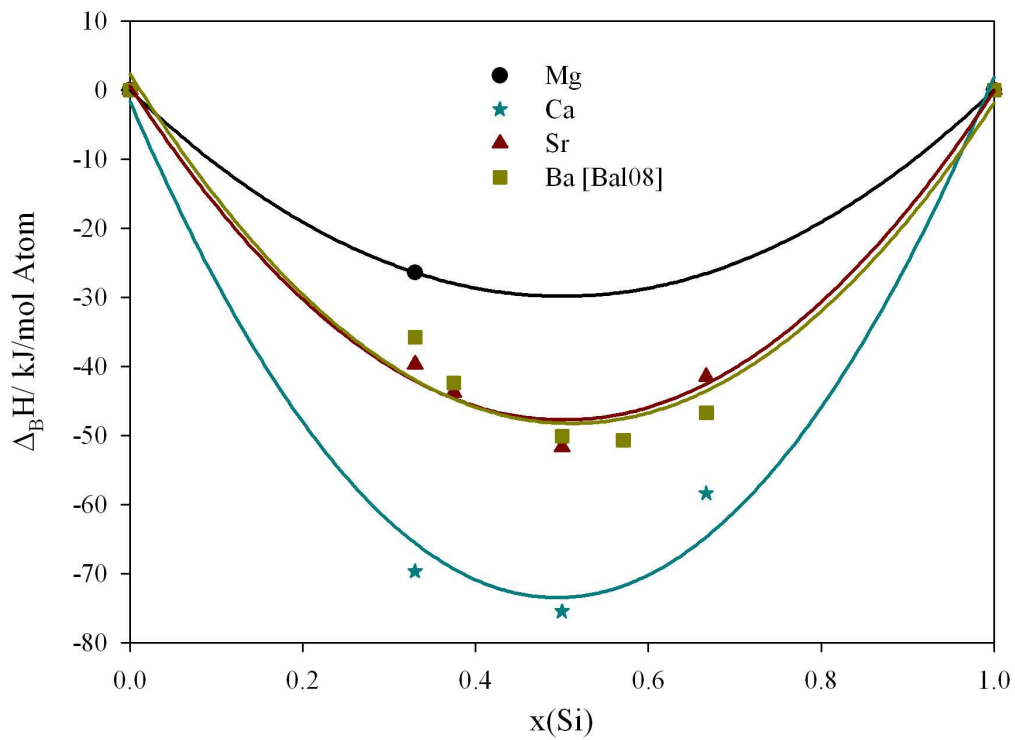


Abbildung 6: Bildungsenthalpien der Erdalkalimetallsilicide

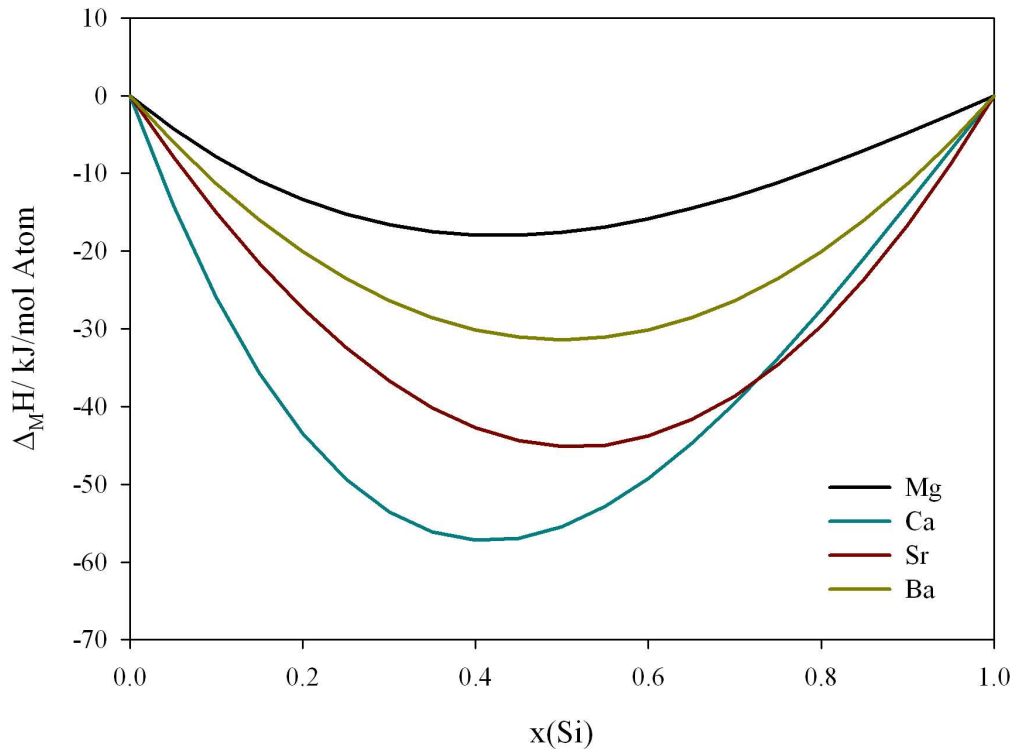


Abbildung 7: Mischungsenthalpien der Erdalkalimetallsilicide

Bemerkenswert ist zunächst, dass die Bildungsenthalpie betragsmäßig größer ist als die Mischungsenthalpie. Weiterhin besteht ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen wie in Abbildung 8 ausgewiesen.

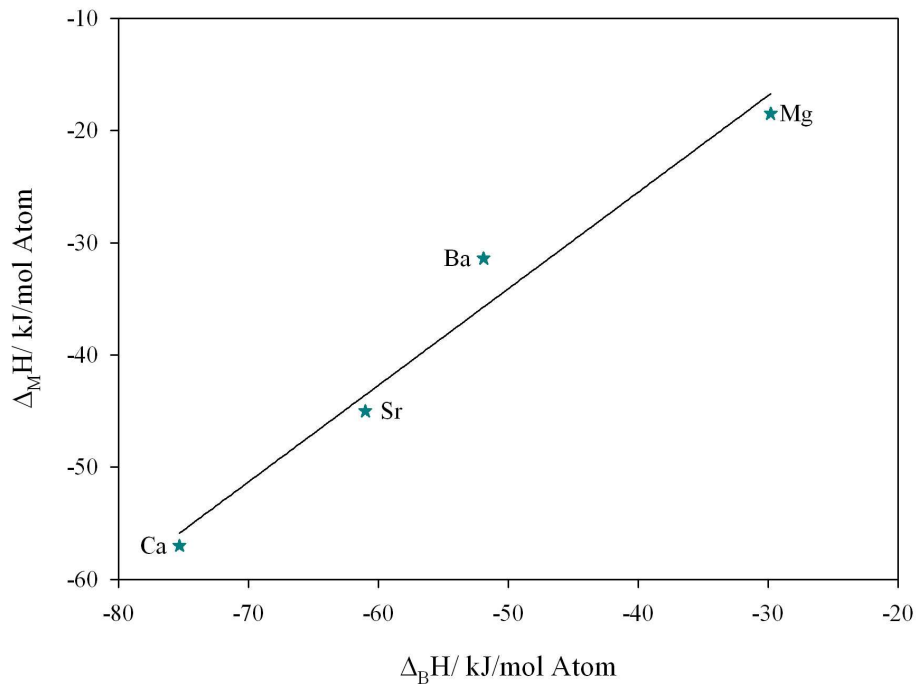


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Bildungs- und Mischungsenthalpie der Erdalkalimetallsilicide

Man kann annehmen, dass in der Schmelze heteropolare bzw. interionische Wechselwirkungen dominieren. In der festen Zintl-Phase wirken zusätzlich kovalente Bindungsanteile. Die Differenz zwischen Bildungs- und Mischungsenthalpie kann diesem Bindungsanteil in der Zintl-Phase zugeordnet werden. Der prozentuale Anteil p_A ergibt sich nach Gleichung (2.11). Die Werte sind entsprechend in Tabelle 5 ausgewiesen.

$$p_A = \frac{\Delta_B H - \Delta_M H}{\Delta_B H} \cdot 100\% \quad (2.11)$$

Der große heteropolare Bindungsanteil lässt weiterhin vermuten, dass zwischen der Mischungs- bzw. Bildungsenthalpie und den Differenzen der Elektronegativität nach Pauling ein Zusammenhang besteht. In Abbildung 9 ist das Ergebnis grafisch dargestellt. Es ergibt sich nicht der erwartete lineare Zusammenhang, sondern die Kurve durchläuft einen Extremwert, der durch die Werte der Ca-Silicide bestimmt wird. Eine analoge Abhängigkeit ergibt sich für den heteropolaren (ionischen) Anteil, der für Ca-Si am stärksten ausgeprägt ist. Eine theoretische Erklärung für dieses Phänomen ist in keiner Literatur gegeben.

Zusätzlich weist Abbildung 9 die Bildungsenthalpien der Erdalkalimetallsilicide M-Si berechnet auf Grundlage von *Ab initio*-Pseudopotentialmethoden nach Imai und Watanabe aus [Ima02]. Einzelheiten zur Berechnungsgrundlage sind in [Ima02] nachzulesen. Die Autoren geben einen Fehler von 40 – 60 % zu den experimentell ermittelten Werten aus, der nach Abbildung 9 realistisch erscheint. Die Werte liegen zufällig auf der Kurve für die Mischungsenthalpien.

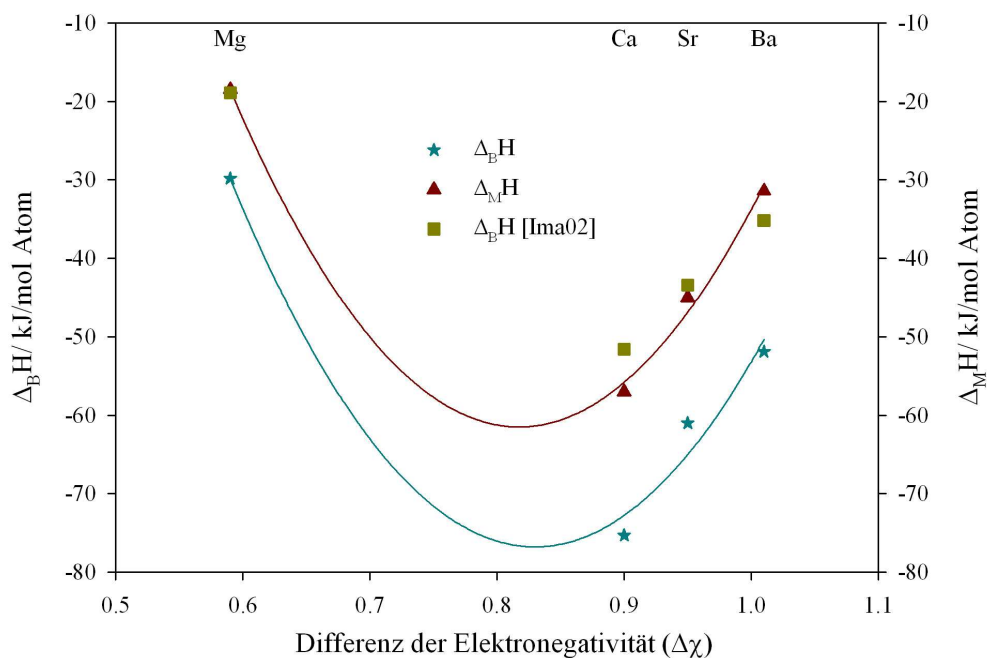


Abbildung 9: Abhängigkeit der Bildungs- und Mischungsenthalpie von der Differenz der Elektronegativitätswerte nach Pauling ($\chi(\text{Si}) = 1,9$)

In Abbildung 10 sind für verschiedene Verbindungen der Erdalkalimetalle Bildungsenthalpien gegen die Differenzen der Elektronegativitäten aufgetragen.

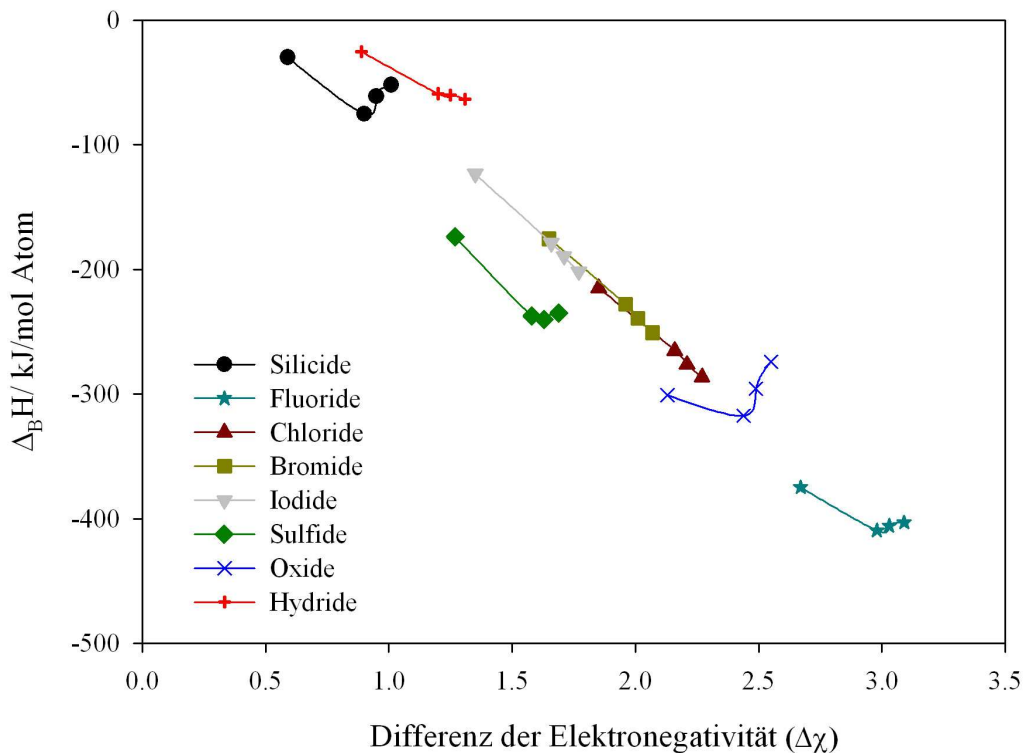


Abbildung 10: Zusammenhang Bildungsenthalpien und Differenz der Elektronegativitäten von Anionen minus Metall nach Pauling für verschiedenen Erdalkalimetallverbindungen (Reihenfolge von links nach rechts: Mg-Ca-Sr-Ba; Werte für $\Delta_B H$ aus [Bar95])

Insgesamt spiegelt sich der lineare Zusammenhang wieder. Aber ähnlich wie bei den Siliciden existieren Abweichungen bei den Oxiden, Sulfiden und Fluoriden mit einem jeweiligen Minimum bei der Ca-Spezies. Die Anwendung modifizierter Elektronegativitätsskalen führt zu keinem anderen Bild. Die Realität dieser parabolischen Abhängigkeit wird unterstützt durch die ähnlichen Abhängigkeiten der Schmelztemperaturen der Dimetall- und Metallsilicide. Wie in Abbildung 11 ersichtlich, besitzen die Calciumsilicide die höchsten Schmelztemperaturen.

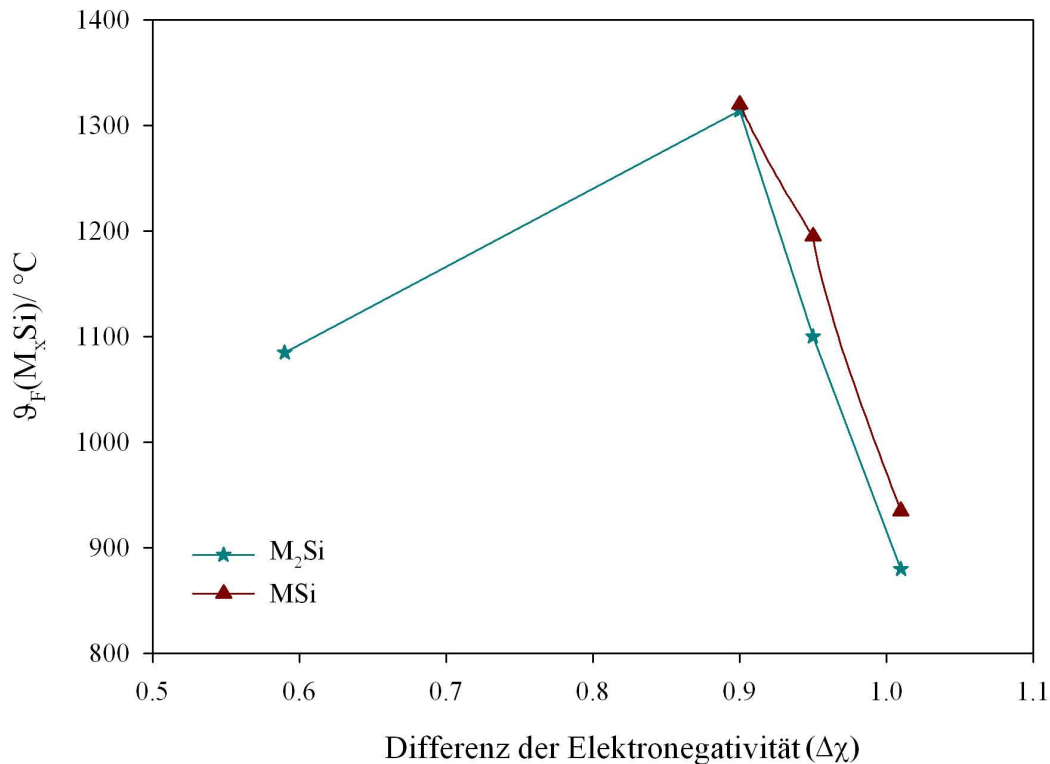


Abbildung 11: Abhängigkeit der Schmelztemperaturen von der Differenz der Elektronegativität nach Pauling (Reihenfolge von links nach rechts: Mg-Ca-Sr-Ba)

Die Elektronegativität ist im Gegensatz zu der allgemeinen Behandlung keine konstante Atomeigenschaft. In Wirklichkeit hängt sie jedoch von dem Valenzzustand ab, den das Atom in der Verbindung einnimmt. Die Elektronegativität, d. h. die Fähigkeit eines Atoms, Elektronen anzuziehen und aufzunehmen, wird u. a. durch zwei Faktoren bestimmt: Seine Ladung und seine Hybridisierung. Leider findet man in theoretischen Arbeiten zu Erdalkalimetallsiliciden (z. B. *Ab initio*-Berechnungen in [Ver10]) keine Hinweise bzw. keine vergleichende Betrachtung in der Reihe der Erdalkalimetalle.

Erwähnt werden muss schließlich, dass sich in der Abhängigkeit der Bildungs- und Mischungsenthalpie von der Zusammensetzung auf Basis des einfachen Modells die unterschiedlichen Strukturen und formalen Wertigkeiten der Polyanionen nicht widerspiegeln. Sicherlich würden sehr präzise Messungen Unstetigkeiten im parabolischen Verlauf erkennen lassen. Aber unterschiedliche Wertigkeiten der Anionenbausteine in einer homogenen Verbindung sind sicherlich nur formal zu begründen. Erwähnenswert ist sicherlich auch, dass bei den bekannten theoretischen Berechnungen ([Gau03] bzw. [Ver10]) keine parabolische Abhängigkeit beobachtet wird. Tabelle 6 weist die Bildungswerte für das einfache Molekül [Gau03] bzw. kristalline Moleküle M-Si in der CrB-Struktur [Ver10] aus.

Tabelle 6: Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von der Berechnungsmethode

$\Delta_B H / \text{kJ/mol}$	Mg-Si	Ca-Si	Sr-Si	Ba-Si
[Ver10]	-114.3	-233.5	-214.0	-191.0
[Gau03]	-76.85	-120.19	-117.74	-143.01

Die lineare Abhängigkeit der Werte der Berechnung nach Møller-Plesset (MP2, Si: 6-311++G(d,p); M: SDD, entspricht: Mg: 6-31G, Ca: MWB10, Sr: MWB28, Ba: MWB46) weist auf Grund des einfachen Moleküls eine Strukturabhängigkeit aus [Gau03].

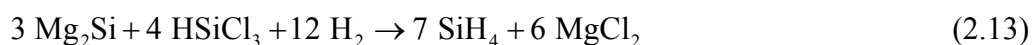
2.2.1.3. Reaktionen der Erdalkalimetallsilicide

Als Reagens finden die Erdalkalimetallsilicide vielfache Anwendung. Dieser Abschnitt behandelt ausgewählte Reaktionen der Erdalkalimetallsilicide vor allem mit Silanen und gasförmigem oder wässrigem Chlorwasserstoff. Die Struktur von CaSi_2 mit einer zweidimensionalen Si-Schicht ist zweifelsfrei Ansatz für neuartige Siliciummodifikationen.

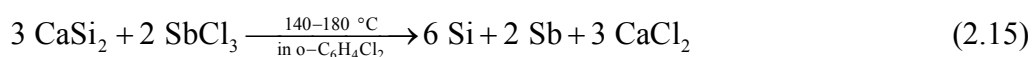
Beim Versetzen von Mg_2Si mit einer Säure, z. B. HCl , entsteht ein Silangemisch aus SiH_4 , Si_2H_6 und Si_3H_8 nach Reaktion (2.12) [Rie99].



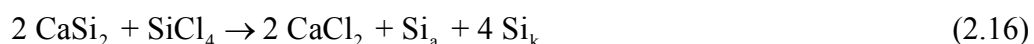
Auch bei der Umsetzung von Mg_2Si mit Trichlor- bzw. Tetrachlorsilan und Wasserstoff entsteht SiH_4 nach den Gleichungen (2.13) und (2.14) [Mul88].



Schon lange ist bekannt, dass es bei Reaktion von CaSi_2 mit SbCl_3 zu einer Zerstörung des Kristallgitters unter Ausbildung eines dunkelbraunen Pulvers mit zweidimensionaler Netzstruktur kommt [Kau52], [Kau53].



Um die Abscheidung von Antimon zu vermeiden, wurde SbCl_3 gegen SiCl_4 ersetzt [Lan58].



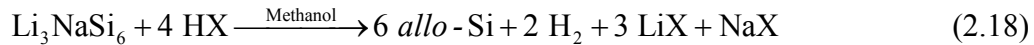
In einer anderen Arbeit [Hua07] wird Ar-verdünntes SiCl_4 über CaSi_2 und Mg_2Si geleitet. In Abhängigkeit von Temperatur und Molverhältnis SiCl_4 – Silicid entstehen verschiedene Morphologien an Silicium mit Teilchengrößen von 50 - 800 nm.

Die Umsetzung von Mg_2Si mit SiCl_4 , Br_2 oder LiAlH_4 in organischen Lösungsmitteln resultiert in Siliciumnanopartikeln [Yan99a], [Liu02], [Pet03]. Mittels anschließender Lithierung (mit z. B. $n\text{-BuLi}$) kann eine Oberflächenmodifizierung erreicht werden.

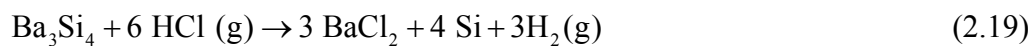
Sogenanntes aktives Silicium [Bon66] entsteht bei der Umsetzung von CaSi_2 mit Chlorgas (Reaktion (2.17)).



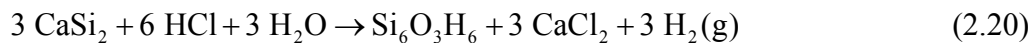
Eine neuartige, metastabile Siliciummodifikation wurde durch die topotaktische Reaktion aus der hydrolytischen Zersetzung von Li_3NaSi_6 erhalten [Sch87], [Sch88]:



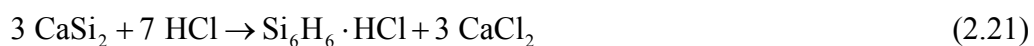
Bei der Umsetzung von Ba_3Si_4 mit gasförmigen Chlorwasserstoff kommt es zur Bildung von nanopörosem Silicium und BaCl_2 , dessen Bildung die Triebkraft der Reaktion darstellt (vgl. Reaktion (2.19)) [Ayd08]. Die Autoren vermuten, dass der gebildete Wasserstoff die Bildung von kristallinem Silicium unterdrückt und gleichzeitig die Bildung des porösen Materials fördert.



Eine Reaktion von CaSi_2 mit gasförmigen HCl führt zur Ausbildung eines braun-schwarzen Pulvers, welches neben CaCl_2 radikalische Si-Schichten enthält. Die Zusammensetzung wird mit $(\text{SiCl}_{0,02})_n + (\text{CaCl}_2)_{0,52}$ angegeben, es wurde keine Si-H-Bindung nachgewiesen [Hen70]. Bei der Umsetzung von CaSi_2 mit verdünnter HCl kommt es zur Ausbildung des fluoreszierenden Siloxens (u. a. [Wöh63], [Gal04]). Das Interesse an Siloxenen ist auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit zum porösen Silicium wieder stark gestiegen [Yam96].



Bei Reaktion in konzentrierter HCl unter $0\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich sauerstofffreie Polysilane mit der allgemeinen Formel $(\text{Si}_6\text{H}_6)_n$ bzw. einem Hydrochlorid (vgl. Reaktion (2.21)) [Dah93], [Dah94], [Yam96].



Versetzt man CaSi und Ca_2Si mit ammoniakalischer HCl ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}$; halbkonzentriert) entstehen Wasserstoff, CaCl_2 sowie gesättigte und ungesättigte Silane, letztere mit einer Zusammensetzung zwischen $\text{SiH}_{0,7}$ und $\text{SiH}_{0,9}$. Das amorphe, braune Siliciumhydrid bildet sich durch einen radikalischen Mechanismus aus den Siliciden [Roy66].

2.2.2. Die binären Systeme Metall-Chlor

Die ionischen Eigenschaften der Kristallgitter der Metallchloride spielen offensichtlich eine entscheidende Rolle bei der Abscheidung des Siliciums in nanokristalliner Form. Diese sind maßgebend für die Bildung der ternären bzw. quaternären Systeme. Die salzartigen Chloride der Erdalkalimetalle kristallisieren in unterschiedlichen Gittertypen. Während CaCl_2 und

α -BaCl₂ orthorhombisch kristallisieren, liegt beim SrCl₂ eine kubische und beim MgCl₂ eine trigonale Anordnung vor. Einen Überblick gibt Tabelle 7.

Tabelle 7: Gitterkonstanten MCl₂ der Erdalkalimetalle, Y und La [Tap22]

	Raumgruppe	Bravais- Gitter	a	b	c	β
MgCl ₂	R $\bar{3}m$	trigonal	0.3632	-	1.7795	-
CaCl ₂	Pnmm	orthorhombisch	0.6229	0.6419	0.4143	-
SrCl ₂	Fm $\bar{3}m$	kubisch	0.69767	-	-	-
α -BaCl ₂	Pnma	orthorhombisch	0.4731	0.7878	0.9415	-
β -BaCl ₂	Fm $\bar{3}m$	kubisch	0.735	-	-	-
YCl ₃	C2/m	monoklin	0.692	1.194	0.644	111
LaCl ₃	P6 ₃ /m	hexagonal	0.74779	-	0.43749	-
LiCl	Fm3m	kubisch	0.5140	-	-	-

Die thermodynamischen Daten der stöchiometrischen Verbindungen sind mit geringem Fehler bekannt (s. Tabelle 8). In der Reihe der Erdalkalimetalle zeigt sich eine sprunghafte Änderung der Werte vom Magnesium zum Calcium.

Tabelle 8: Thermodynamische Daten der Metallchloride [Bar95]

	$\Delta\chi$	$\vartheta_F/$ °C	$\Delta_F H (\vartheta_F)/$ kJ/mol	$\Delta_B H_b (298 K)/$ kJ/mol	$S_b (298 K)/$ J/K*mol	$\Delta_B G_b (298 K)/$ kJ/mol
MgCl ₂	2.67	714	43.095	-641.616	89.630	-592.074
CaCl ₂	2.98	775	28.543	-795.797	104.600	-748.111
SrCl ₂	3.03	874	16.221	-828.850	114.809	-779.954
BaCl ₂	3.09	960	15.991	-858.537	123.667	-810.296
YCl ₃	2.76	721	31.464	-999.979	136.817	-927.737
LiCl	3.00	610	19.832	-408.266	59.300	-384.015

Die Erdalkalimetallchloride sind stark ionische Verbindungen mit einer hohen Differenz der Elektronegativitäten nach Pauling (s. Spalte 2 in Tabelle 8). In Abbildung 12 ist die Abhängigkeit der Bildungsenthalpie von der Differenz der Elektronegativität dargestellt.

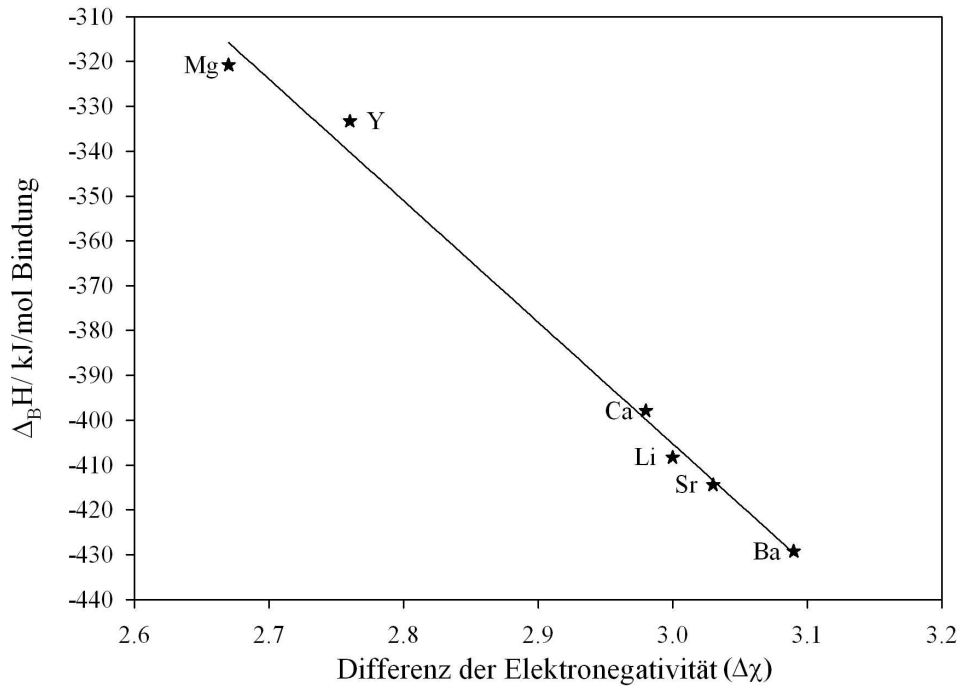


Abbildung 12: Abhängigkeit der Bildungsenthalpien der Metallchloride von der Differenz der Elektronegativität

Eine wichtige Eigenschaft ist das Lösungsvermögen der Erdalkalimetalle für die Erdalkalimetallchloride und umgekehrt. In Abbildung 13 ist beispielhaft das Phasendiagramm Calcium-Chlor dargestellt. Die erwähnte gegenseitige Löslichkeit ist in dem Phasendiagramm als Mischungslücke mit oberem kritischen Entmischungspunkt ausgewiesen.

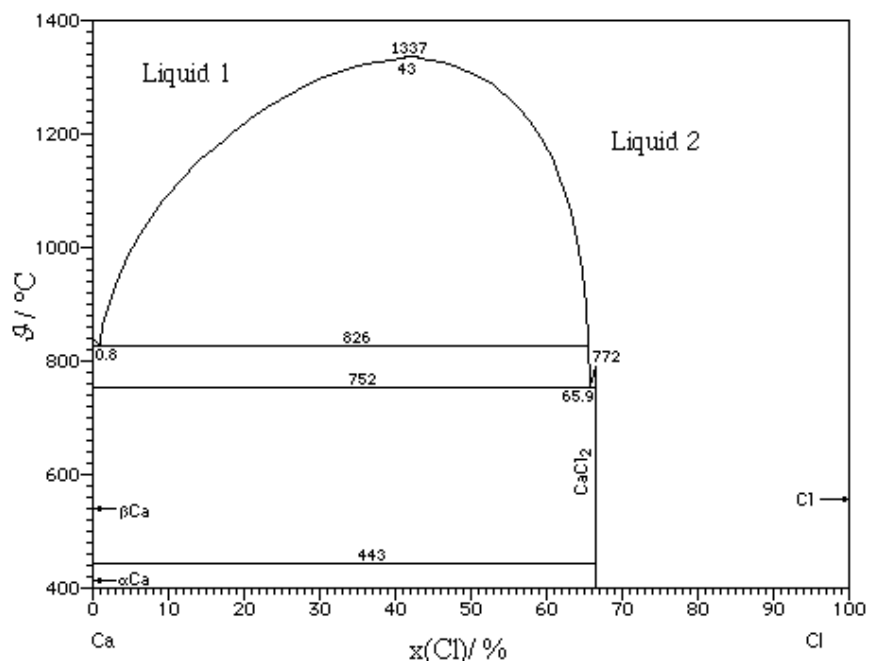


Abbildung 13: Phasendiagramm Ca-CaCl₂ [Mas90]⁵

⁵ Die Phasendiagramme für Strontium und Barium zeigen einen ähnlichen Verlauf

Mit der starken ionischen Bindung korreliert auch die hohe Schmelztemperatur der Erdalkalimetallchloride. Trotz technologischen und energetischen Aufwands haben sich CaCl_2 -Schmelzen als Lösungsmittel für ausgewählte Reaktionen bewährt. Interessant ist dabei die Fähigkeit der Chloridschmelzen zur Lösung der salzartigen Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle, s. a. Phasendiagramme im Kapitel 2.3.3.

Mit der leitfähigen Schmelze von Erdalkalimetallchloriden sind auch elektrochemische Anwendungen verbunden. So ist die Hydrierung von SiCl_4 mit z. B. LiH in einer LiCl/KCl -Schmelze bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ bekannt [Sun65a], [Sun65b] (vgl. Reaktion (2.22)).



Auch die elektrochemische Reduktion von SiO_2 zu elementarem Silicium gelang in einer CaCl_2 -Schmelze bei Verwendung einer Wolfram- bzw. Graphit-Elektrode [Jin04].

Die Bildung der Metallchloride steht in Konkurrenz zur Silicidbildung. Wie hinreichend bekannt [Hen03], ist die Alternative durch die freie Bildungsenthalpie des Metallchlorids zu entscheiden (s. a. Kapitel 2.3.1.). Liegt der Wert unterhalb -320 kJ/mol , ist unter den Reaktionsbedingungen der Hydrodehalogenierung die Chloridbildung bevorzugt; oberhalb dieses Wertes die Silicidbildung. Allgemein dominiert die Silicidbildung bei hohen Temperaturen.

2.2.3. Die binären Systeme Metall-Wasserstoff

Auch Wasserstoff bildet mit fast allen chemischen Elementen Verbindungen, die Hydride. Wasserstoff kann in diesen sowohl als Elektronendonator als auch als Elektronenakzeptor fungieren. Maßgebend hierfür ist die Stellung des Metalls im Periodensystem bzw. dessen Elektronegativität⁶. Dementsprechend kann man metallische, kovalente und salzartige Hydride je nach vorherrschender Bindungsart unterscheiden.

2.2.3.1. Eigenschaften der Phasenbildung

Hydride mit überwiegend metallischem Charakter werden vorwiegend von Übergangsmetallen gebildet. Wasserstoff wird atomar gelöst und besetzt je nach Gittertyp Tetraeder- oder/ und Oktaederlücken. Die Anzahl der Lücken (Zwischengitterplätze) und ihre energetischen Niveaus führen zu Mono-, Di- und Trihydridbildung. In Abhängigkeit von Temperatur und H_2 -Druck variieren die stöchiometrischen Zusammensetzungen dieser Hydride mit großer Phasenbreite.

⁶ Zur Abhängigkeit der Bildungsenthalpien der MH_2 von der Differenz der Elektronegativität s. Abbildung 10

Markant für alle Hydridsysteme ist, dass bei der Reaktion Metall-Wasserstoff zunächst eine Lösungsphase (α -Phase) gebildet wird. Mit steigender Temperatur nimmt die Breite der α -Phase zu und somit auch die Löslichkeit des Wasserstoffs im System. Die Beweglichkeit des gelösten Wasserstoffs in dieser Phase ist relativ groß. Typisch ist weiterhin, dass die einzelnen Hydride (Mono-, Di- und Trihydride) eine gewisse Phasenbreite (Unterstöchiometrie) besitzen, die mit steigender Temperatur zunimmt. Mit diesen Eigenschaften resultiert ein komplexeres Zustandsdiagramm. Als Beispiel ist in Abbildung 14 schematisch ein Zustandsdiagramm mit Tendenz zur Monohydridbildung (β -Phase) dargestellt. Typisch ist die Mischungslücke mit oberem kritischem Entmischungspunkt. Dieser Punkt wird oft nicht erreicht, da sich unterhalb dieser dann hypothetischen Temperatur bereits eine Schmelze bildet (z. B. im System Ti-H).

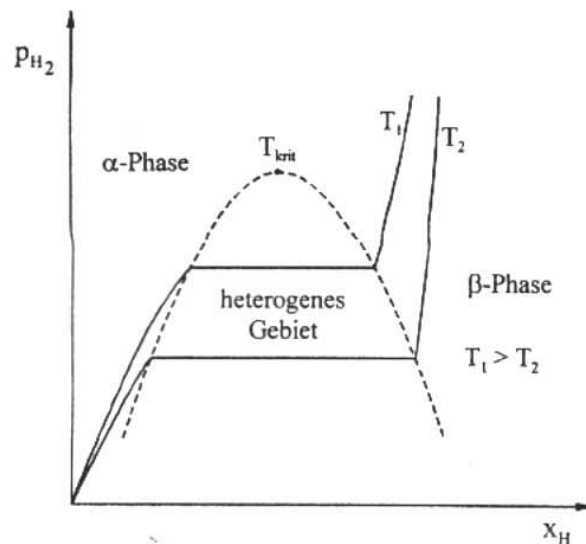


Abbildung 14: Isothermes Zustandsdiagramm Metall-Wasserstoff (α -Phase...wasserstoffarme Phase, β -Phase...wasserstoffreiche Phase [Chr98])

Kovalente Hydride werden von allen Nicht- und Halbmetallen des Periodensystems gebildet. Die Polaritätsunterschiede führen aber dazu, dass neben den kovalenten Bindungsanteilen sowohl ein hydridischer (z. B. SiH_4) als auch protischer (z. B. HCl) Charakter des Wasserstoffs nachweisbar ist.

Stark elektropositive Metalle wie die betrachteten Erdalkalimetalle bilden mit Wasserstoff salzartige Hydride unter Ausbildung eines ionischen Gitters der Raumgruppe $Pnma$. In früheren Arbeiten [Fie05] konnte gezeigt werden, dass die Verbindungsbildung aus den Elementen mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist. Insbesondere gelingt keine vollständige Hydrierung, so dass formal unterstöchiometrische Verbindungen

MH_x ($x < 2$) entstehen. Ursache ist die äußerst geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in den Dihydriden. Endresultat der Hydrierungsreaktion sind Teilchen, die eine Dihydridschale und einen Metallkern besitzen. Die Druck-, Temperatur- und Zusammensetzungsrelationen der Erdalkalimetall-Wasserstoffsysteme sind zwar streng thermodynamisch determiniert, aber die realen Bildungs- und Zersetzungstemperaturen sind u. a. durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit kinetisch bestimmt. Dabei nimmt mit steigender Druckdifferenz zwischen System- $p(H_2)$ und Gleichgewichtsdruck $p_{eq}(H_2)$ die Diffusionsgeschwindigkeit r_D linear zu und damit die Zersetzungstemperatur (negative Differenz) und die Bildungstemperatur (positive Differenz) ab:

$$r_D = k(T) \cdot (p(H_2) - p_{eq}(H_2)) \quad (2.23)$$

Die kinetische Bestimmtheit der Hydrierung bzw. Dehydrierung hat u. a. dazu geführt, dass das aussichtsreiche Speichermaterial Magnesium mit max. 7.9 Ma-% H_2 -Speicherkapazität nicht zum technischen Einsatz gelangen konnte [Vaj04].

Die äußerst geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs im Hydrid und die Unterstöchiometrie zeigen sich auch in einer großen Streubreite der Zersetzungsdaten, wie in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Literaturwerte für Zersetzungsenthalpie und –entropie [Fie05] von CaH_2

$\Delta_Z H / \text{kJ/mol}$	$\Delta_Z S^7 / \text{J/K}^* \text{mol}$	T_Z / K ($p(H_2) = 1 \text{ bar}$)	Referenz
175.85	140.73	1250	[Mol13]
188.83	162.9	1159	[Brö14]
102.87	102.56	1003	[Eph21]
208.08	155.0	1342	[Joh39]
149.05 (> 99 %)	118.5 (> 99 %)	1258	[Joh39]
188.41	134.96	1396	[Tre57]
187.57 (99.14 %)	159.23 (99.14 %)	1178	[Tre57]
181.29	103.73	1748	[Kas29]
202.64	158.1	1282	[Kra23]
213.95	164.0	1305	[Hur31]

⁷Die Messdaten waren angegeben, so dass mittels van't-Hoff'scher Reaktionsisobare die Dissoziationsentropie bestimmt werden konnte.

Die Temperaturabhängigkeit der Wasserstofflöslichkeit (α -Phase) und der Phasenbreite der Hydridphasen (β -Phasen) sowie zusätzlich Phasenumwandlungen führen zu komplexen Zustandsdiagrammen. Als Beispiel ist in Abbildung 15 das Phasendiagramm von Ca-H dargestellt; die Zustandsdiagramme von Sr und Ba finden sich im Anhang III.

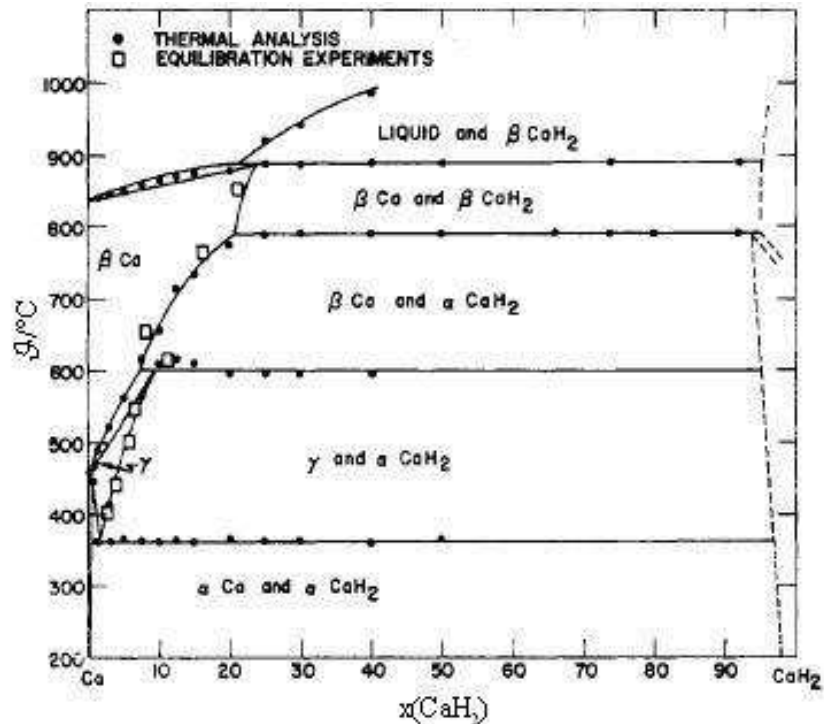


Abbildung 15: Zustandsdiagramm Ca-H [Pet61]

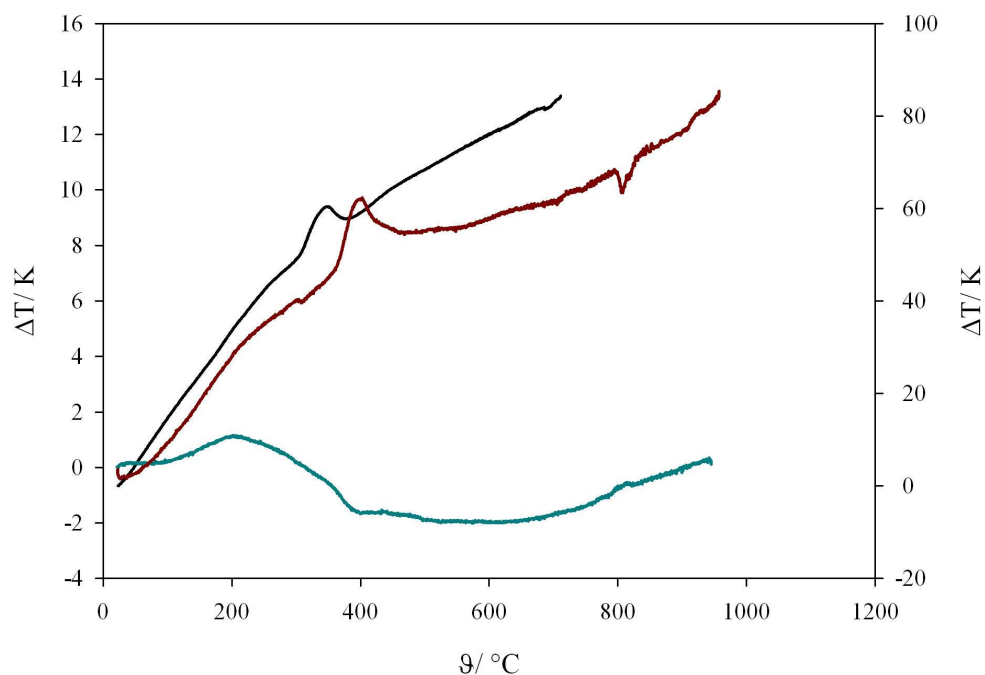
2.2.3.2. Thermodynamische Eigenschaften

Die thermodynamischen Daten der Erdalkalimetallhydride sind für die stöchiometrischen Dihydride mit geringen Unsicherheiten bekannt (s. Tabelle 10). Dagegen weichen die Werte für die Schmelztemperatur bzw. die molare Schmelzenthalpie mit z. T. erheblichen Fehlern je nach Referenzstelle voneinander ab. Gründe dafür sind die mit steigender Temperatur einerseits zunehmende Unterstöchiometrie und andererseits die beginnende Zersetzung (Dehydrierung). In den bekannten Phasendiagrammen fehlen die Angaben über Schmelzphasen der wasserstoffreichen Seite.

Tabelle 10: Thermodynamische Daten der Metallhydride ([Bar95]; ^a...[Pan95], ^b...[Glu94])

	$\vartheta_F/$ °C	$\Delta_F H (\vartheta_F)/$ kJ/mol	$\Delta_B H_b (298\text{ K})/$ kJ/mol	$S_b (298\text{ K})/$ J/K* mol	$\Delta_B G_b (298\text{ K})/$ kJ/mol
MgH ₂	287 ^a	14.000 ^a	-76.149	31.087	-36.713
CaH ₂	1000	21.999	-176.983	41.401	-138.015
SrH ₂	1050 ^b	23.000 ^b	-180.330	49.790	-139.609
BaH ₂	1200	24.999	-190.079	62.999	-151.290
LiH	688.8	22.594	-90.625	20.037	-68.448

Mit eigenen Untersuchungen konnte die Existenz einer Schmelze experimentell nie bestätigt werden. Ergebnisse von *in situ* Differenzthermoanalysen (Aufbau s. Kapitel 6.1.; Abbildung 54) weisen drei verschiedene Kurvenverläufe aus, in denen in keinem Fall eine schmelzflüssige Phase durch einen endothermen Effekt (DSC-Peak) identifiziert werden konnte. Auch die visuelle Betrachtung der Probe nach Abschluss der DTA führte zum Ausschluss einer Schmelze. Die exothermen Effekte in Abbildung 16 bei ca. 300 – 400 °C weisen die Hydridbildung aus. Diese Bildungstemperaturen sind, wie bereits erwähnt, kinetisch bestimmt. Bei einem ersten Hydrierungsschritt hängt diese mit der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Metall und schützender Oxidhaut zusammen. Dieser Unterschied führt zum Reißen der Haut und damit zum Einleiten der Reaktion. Die Abkühlkurven zeigen ebenfalls keinen Hinweis auf ein Schmelzverhalten.

**Abbildung 16:** DTA-Aufnahmen der Bildungsreaktionen von CaH₂ aus den Elementen

Mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus Tabelle 10 lassen sich die Zersetzungsdrücke der Erdalkalimetalldihydride berechnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 17 grafisch dargestellt. Insbesondere die Werte für Magnesium sind experimentell gesichert u. a. [Eil55], [Sta60], [Bog99]. Wie aus Abbildung 17 ersichtlich, nimmt auch in diesem binären System Magnesium eine gewisse Sonderstellung ein.

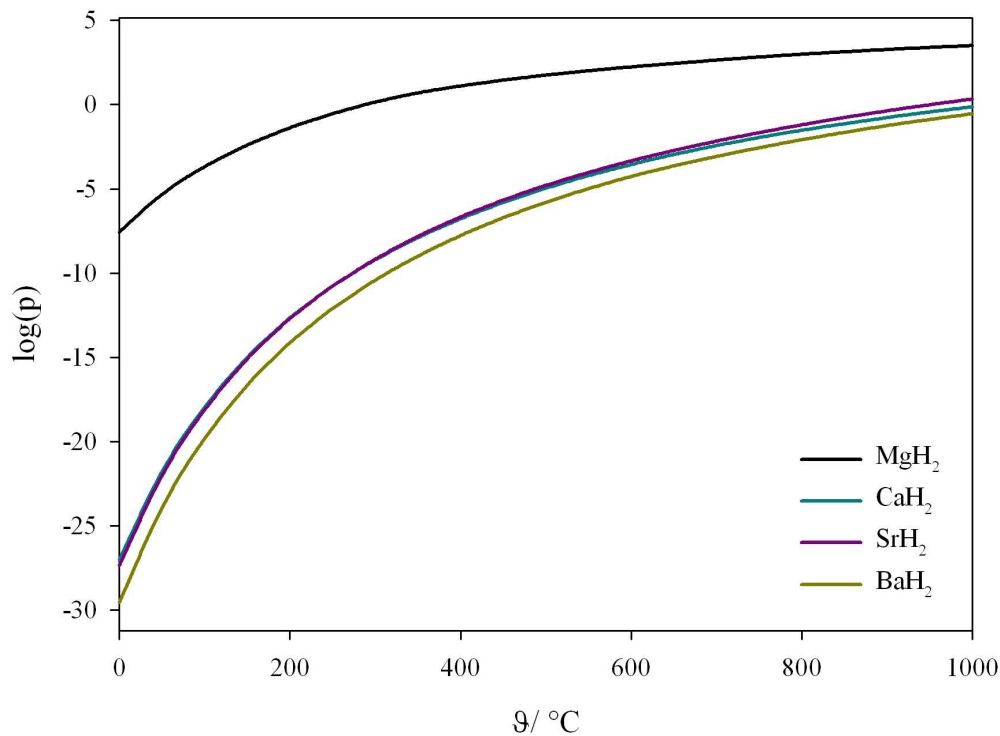


Abbildung 17: Zersetzungsdruckkurven der Erdalkalimetallhydride⁸

Die vereinfachte Annahme, dass in diesen binären Systemen nur stöchiometrische Dihydride gebildet werden, wird auf die weitere Betrachtung und Berechnungen der ternären und des quaternären Systems übertragen.

2.2.3.3. Reaktionen der Hydride

Die Hydrolyseempfindlichkeit der Hydride erfordert ein Arbeiten unter Inertgasbedingungen. Der hydridische Wasserstoff in den Verbindungen reagiert mit protischem Wasserstoff, wie z. B. im Wasser, nach Reaktion (2.24) zu H₂.

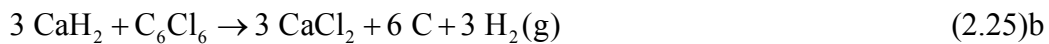
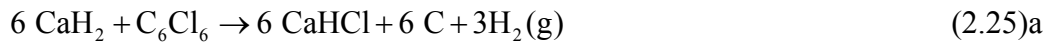


Eine mögliche Nutzung als irreversibler Wasserstoffspeicher wäre auf Basis der Gleichung (2.24) denkbar (9.5 Ma-% Wasserstoff bezogen auf CaH₂). Eine Anwendung als

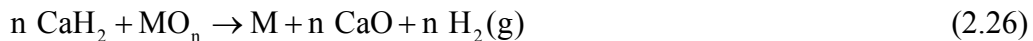
⁸ (Berechnung der Gleichung $\text{MH}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M} + \text{H}_2(\text{g})$ im Programm HSC [HSC51])

Trocknungsmittel für organische Lösungsmittel ist etabliert. Gleichzeitig bietet Reaktion (2.24) die Möglichkeit der volumetrischen Wasserstoffbestimmung an Hydriden.

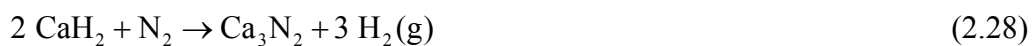
Untersuchungen zeigten, dass beim Vermahlen von CaH_2 mit Hexachlorobenzol in Kugelmøhlen der Wasserstoff ganz oder partiell gegen Chlor ausgetauscht wird. Die Reaktionen (2.25)a und (2.25)b sind stark exotherm [Mul97], [Cao99].



Auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften sind die Metallhydride geeignete Reduktionsmittel. So findet CaH_2 im sogenannten Hydrimet-Verfahren Einsatz und reduziert Metalloxide zu den entsprechenden Metallen nach Reaktion (2.26). Vorteilhaft ist neben der geringen Reaktionstemperatur von $600 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ auch die metallschützende Wasserstoffatmosphäre [Hol95].



Neben dem Reduktionsvermögen von Metalloxiden reagieren auch Nichtmetalle wie Kohlenstoff (vgl. Reaktion (2.27)) und Stickstoff (vgl. Reaktion (2.28)) mit den salzartigen Hydriden wie z. B. CaH_2 [Hol95].



Mit Erdalkalimetallhalogeniden ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reagieren die entsprechenden Hydride zu den Hydridhalogeniden (s. Kap. 2.3.3.) nach Gleichung (2.29) [Ehr56a], [Ehr56b], [Ehr56c].



2.2.4. Das binäre System Silicium-Chlor

Im binären System Silicium-Chlor ist das Siliciumtetrachlorid SiCl_4 ($\Delta_{\text{BH}} = -662.746 \text{ kJ/mol}$) die stabilste Verbindung. Im Temperaturverlauf der molaren freien Standardbildungsenthalpie (s. Abbildung 18) dokumentiert sich diese Feststellung. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass sich diese Reihung bei hohen Temperaturen zu Gunsten der niederen Siliciumchloride verschiebt. Das bedeutet, dass mit der Existenz dieser Chloride überwiegend nur bei hohen Temperaturen zu rechnen ist.

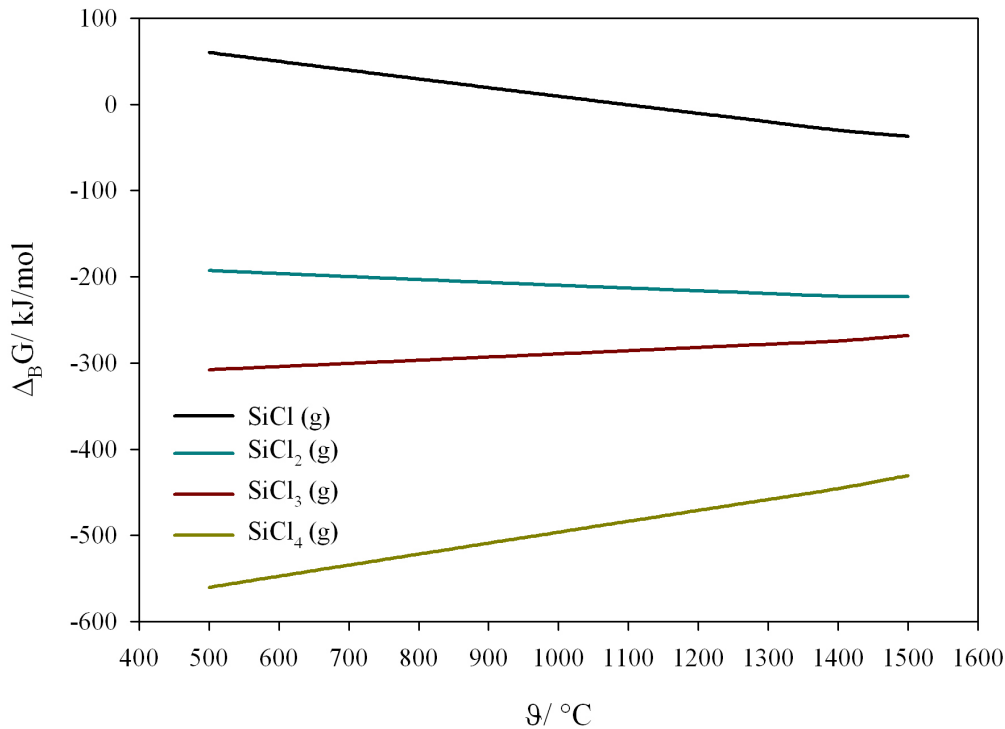


Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit der molaren freien Standardbildungsenthalpie für die Siliciumchloride

Silicium besitzt im Molekül SiCl_4 die stabile Elektronenkonfiguration $\text{Ne}3s^23p^6$. Die Normalsiedetemperatur beträgt 334 K (61 °C). Siliciumtetrachlorid ist eine industrielle Grundchemikalie und in vielen technologischen Prozessen sowohl Edukt als auch Produkt. Eine Kreislaufführung erscheint deshalb oft aus technologischen und ökonomischen Anforderungen sinnvoll.

Basisreaktion der vorliegenden Arbeit ist die katalysierte Hydrodehalogenierung von SiCl_4 . Wie in Kapitel 2.1. schon ausführlich betrachtet, wird eine zufriedenstellende Ausbeute erst mit Hilfe von Katalysatoren auf Basis von z. B. Übergangsmetallsiliciden wie Nickel und Erdalkalimetallchloriden erreicht [Boh95], [Wal96], [Ack01], [Ott03], [Boh05a], [Boh05b], [Köt07].

Die Reduktion von SiCl_4 ist das Verfahren der Wahl zur Herstellung von nanodimensionierten Siliciumpartikeln. Dabei haben sich CVD-Verfahren zur Abscheidung von polykristallinen Filmen auf Trägermaterialien (z. B. [Hua04], [HeR05], [Shi04], [Hua06], [LiY06], [Wan06]) ebenso bewährt wie die Reduktion von SiCl_4 in organischen Lösungsmitteln (z. B. [Hea92], [Ble96], [Yan99a], [Yan00a], [Aih01], [May01], [Bal02 + Ref.], [Lee04], [Bal06b], [Lia06], [Til06], [Zou06], [Arq07]). Ersetzt man Mg_2Si [Yan99a],

[Yan00a] gegen Mg_2Ge [Yan99b] bzw. Mg_2Sn [Yan00b] bilden sich mit SiCl_4 gemischte Ge/Si- bzw. Sn/Si-Nanocluster.

Die reine Fest-Gas-Reaktion zur Herstellung von nanokristallinem Silicium auf Basis der Hydrodehalogenierung von SiCl_4 ist bis jetzt auf die Arbeiten an der TU Bergakademie Freiberg beschränkt [Ack00], [Hen03], [Roe04], [Köt07], [Boh08].

Zum qualitativen und quantitativen Nachweis von SiCl_4 eignet sich die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie. SiCl_4 zeigt eine charakteristische Verschiebung bei -18.5 ppm [Eng73] und kann somit bei der Analyse im Spektrum von den anderen Silanen eindeutig unterschieden werden. Abbildung 19 zeigt das typische Singulett-Signal.

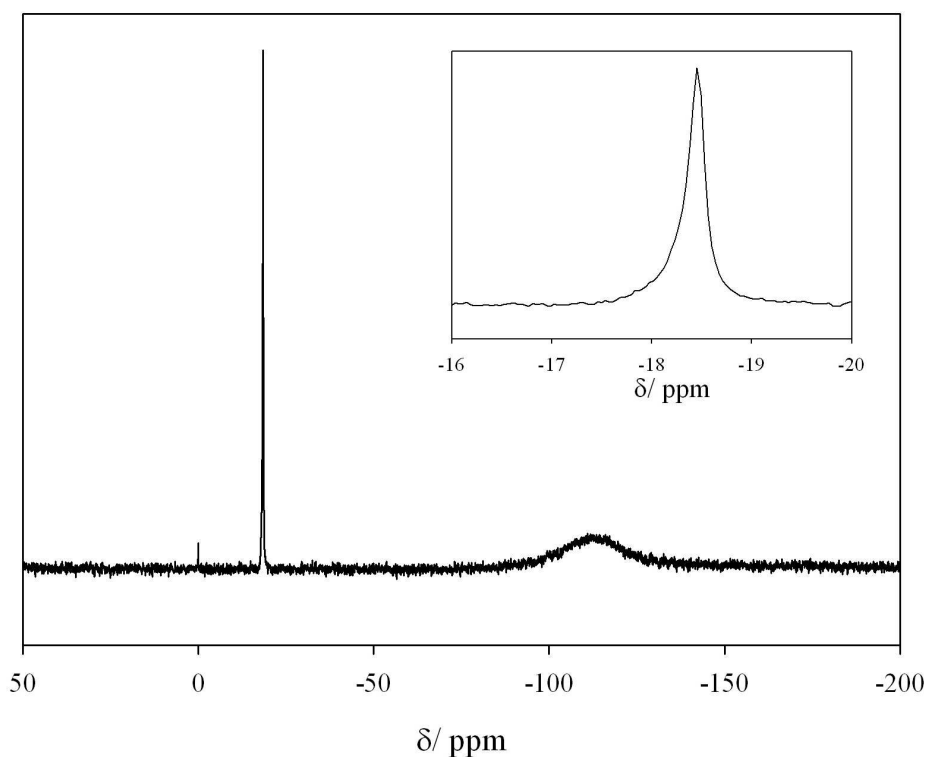
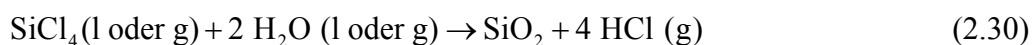


Abbildung 19: ^{29}Si -NMR-Spektrum von SiCl_4 (0 ppm...TMS; -100 ppm...Glaspeak)

Die Löslichkeit von SiCl_4 in Benzen, Toluol, Chloroform und Diethylether bietet die Möglichkeit Produktgase aufzufangen und eine Gehaltsbestimmung mittels NMR-Spektroskopie vorzunehmen.

Gegenüber Wasser ist SiCl_4 nicht beständig und hydrolysiert heftig formal zu SiO_2 und HCl nach Reaktion (2.30).



HCl löst sich im gewissen Umfang in SiCl_4 ; bis zu 0.02 Mol-% folgt die Löslichkeit dem Henry-Gesetz [Rau82].

Bei höheren Temperaturen reagiert SiCl_4 mit Silicium zu SiCl_2 , z. B. im Strömungsreaktor bei $p < 1$ bar, $\vartheta = 1250$ °C. Bei tiefen Temperaturen zerfällt das SiCl_2 wieder (reversible Reaktion (2.31)) [Roc52],[Her51a].



Thermodynamische Berechnungen weisen die positive Reaktionsentropie als treibende thermodynamische Kraft aus. Die berechnete Umsatz-Temperatur-Kurve (s. Abbildung 20) weist einen typischen sigmoidalen Verlauf auf, deren Wendepunkt bei ca. 1400 °C liegt.

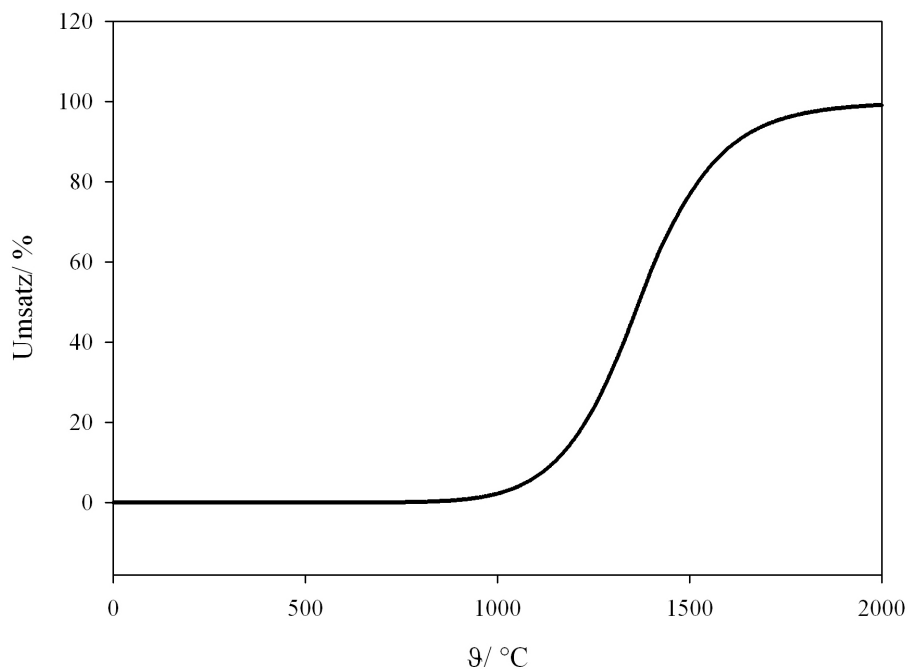


Abbildung 20: Abhängigkeit der Dichlorsilylenbildung aus SiCl_4 und Si ($p = 1$ bar)

In Analogie zum stabileren GeCl_2 reagiert SiCl_2 mit polaren Reagenzien wie HCl oder MeCl unter Bildung von Chlor- bzw. Methylchlorsilanen mit tetravalentem Silicium [Her51b].

Das dimere Disiliciumhexachlorid Si_2Cl_6 entsteht mit geringem Umsatz bei der Reaktion von Silicium mit Chlorwasserstoff (ca. 300 °C) zu Trichlorsilan bzw. Ferrosilicium mit Chlorgas (u. a. [Mar14], [Qui26], [Ste52], [Gat94]) und fällt technologisch bedingt bei der destillativen Trennung als Nebenprodukt an. Si_2Cl_6 wird offensichtlich erfolgreich in CVD-Prozessen zur Herstellung von dünnen Schichten eingesetzt [Kwa02], [Miy02], [Nis03], [Gol04].

2.2.5. Das binäre System Silicium-Wasserstoff

Wie in Gleichung (2.1) ersichtlich, spielt der Wasserstoff als Reaktand und als Baustein in der quaternären Verbindung eine wichtige Rolle. Für die Hydrodehalogenierung muss ein dissoziativer und adsorbierender Teilschritt im katalytischen Prozess postuliert werden. Die mittlere Bindungsstärke Si-H liegt mit 323 kJ/mol zwischen den Werten der Si-Si-Einfachbindung (302 kJ/mol) und der Si-Cl-Bindung (398 kJ/mol) [Rie99].

Analog dem Kohlenstoff gibt es cyclische und acyclische sowie gesättigte und ungesättigte Wasserstoffverbindungen; so ist eine homologe Reihe $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ existent. Das Monosilan SiH_4 ist pyrophor und reagiert mit Sauerstoff heftig bzw. explosionsartig unter Bildung von SiO_2 nach Gleichung (2.32). Die Reaktionsenthalpie bei 298 K beträgt -945.166 kJ/mol.



Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Reaktivität der Silane ab, Pentasilan Si_5H_{12} reagiert mit Luftsauerstoff nicht mehr, aber erst ab Heptasilan erfolgt keine spontane Selbstentzündung⁹. Eine Nutzung der Silane als Raketentreibstoff wird angestrebt [Hid04], [Hid07], [Rak11].

Die thermodynamischen Bildungsgrößen sind für SiH_4 und SiH_2 in Tabelle 19 angeführt. Die freie Standardbildungsenthalpie von Monosilan SiH_4 ist positiv ($\Delta_{\text{R}}G^0 = 56.824$ kJ/mol), d. h. die Verbindung ist metastabil. Der thermische Zerfall setzt aber (unter Luft- und Sauerstoffausschluss) erst oberhalb 300 °C ein (vgl. Reaktion (2.33)) [Ogi80], [Hog36], [Rob84], [Hol95].



Das bei der thermischen Zersetzung gebildete Silicium ist amorph und weist noch einen Restwasserstoffgehalt (ca. 1 Ma-%) aus. Der Wasserstoff ist überwiegend an der Oberfläche der Si-Teilchen gebunden (oberflächenterminiert) und reagiert mit Sauerstoff unter katalytischer Wirkung von Feuchtigkeit (u. a. [Spr07 + Ref.]).

Auf Grund der thermischen Instabilität eignet sich SiH_4 als CVD-Precursor für die Abscheidung von amorphen Siliciumfilmen bzw. Siliciumschichten (u. a. [Sco84], [Chi69], [Sai83], [Dut96], [Ehb97], [Zha00], [Man05]). Insbesondere sind dabei definierte Dotierungen möglich (z. B. [Bey04], [Sch04], [Ham06]). Die Pyrolyse von SiH_4 mittels CO_2 -Laser unter Ausbildung nanodimensionierten Siliciums gelang der Arbeitsgruppe um Huisken [Mar08], [Voi05], [Hui02 + Ref.][Led01], [Ehb99], [Hof99 + Ref.].

⁹ aus Wikipedia, der freien Enzyklopädie; <http://de.wikipedia.org/wiki/Silan> am 01.03.2011 14:21

Herstellen lassen sich Monosilane in einfacher Weise durch die Protolyse von z. B. Mg_2Si nach Gleichung (2.34) [Rie99].



SiH_4 ist auch bei der Umsetzung von Mg_2Si mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ bzw. $\text{H}_2\text{-HSiCl}_3$ bei 250 – 500 °C Reaktionsprodukt [Mul88]. Die Reaktion von NH_4Br mit Mg_2Si in flüssigem Ammoniak führt neben H_2 und Si_2H_6 zu SiH_4 mit Ausbeuten zwischen 65 – 80 % [Joh34].

Auch die katalysierte Dismutation von Trichlorsilan weist als Reaktionsprodukt SiH_4 aus (s. Gleichung (2.35)).



Die Reaktionen (2.34) und (2.35) werden technisch genutzt. Letztere wird gegenwärtig intensiv auf ihre technologische Umsetzung untersucht, da sie eine Schlüsselreaktion zur ökonomisch effektiveren Herstellung von Solarsilicium darstellt [Mül06].

Auch die Umsetzung von SiCl_4 zu SiH_4 in Salzschmelzen ist Gegenstand vieler Untersuchungen. Geeignet haben sich vor allem Schmelzen von Alkalisalzen (vgl. Reaktion (2.22)) [Sun65a], [Sun65b] oder auch Titan-haltige Chloroaluminatschmelzen [Lie99].

Die Si(II)-Komponente, das Silylen SiH_2 , ist nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase isolierbar.

Reines kristallines Silicium löst keinen Wasserstoff. Deshalb existieren unter Normalbedingungen keine festen kristallinen Si-H-Verbindungen. Si-H-Bindungen werden nur auf der Oberfläche von festem Silicium beobachtet. Diese entstehen beim Ätzen mit HF oder bei der Abscheidung von Si aus SiH_4 . Wasserstoff liegt oberflächlich gebunden als SiH-, SiH_2 - oder SiH_3 -Gruppen vor, die IR-spektroskopisch identifiziert und unterschieden werden können [Dil93], [Odd04], [Ran04], [Spr07]. Die Bindungsart hängt mit der Genese zusammen. Beim Ätzen entsteht ein Gemisch aller drei Hydride, bei der thermischen Zersetzung entstehen bevorzugt die Monohydride –Si-H [Spr07].

2.2.6. Das binäre System Chlor-Wasserstoff

Die einzig interessante Verbindung ist Chlorwasserstoff HCl. Es ist im vorliegenden quaternären System Produkt. Es ist bekannt, dass bei der Umsetzung von SiCl_4 mit Wasserstoff bei den hohen Reaktionstemperaturen eine Konkurrenz zwischen der Hydrodehalogenierung und Abscheidung von nanokristallinem Silicium vorliegt [Köt07]. Je nach Einstellen der Reaktionsbedingungen werden die einzelnen Reaktionen bevorzugt. HCl

entsteht bei der Hydrodehalogenierung und kann gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Chlorwasserstoff ist als polare Substanz unter Protonenabgabe in Wasser gut löslich. Die dabei entstehende Salzsäure ist eine starke Säure und bildet ein azeotropes Gemisch bei 20.2 % HCl. Das Gas HCl spielt bei der technischen Herstellung der Chlorsilane (vor allem Trichlorsilan) aus Silicium eine wichtige Rolle (Direkte Synthese).



Im IR-Spektrum zeigt HCl starke Rotationsbanden (s. Abbildung 21). Eine Identifizierung ist deshalb auf diesem Wege möglich.

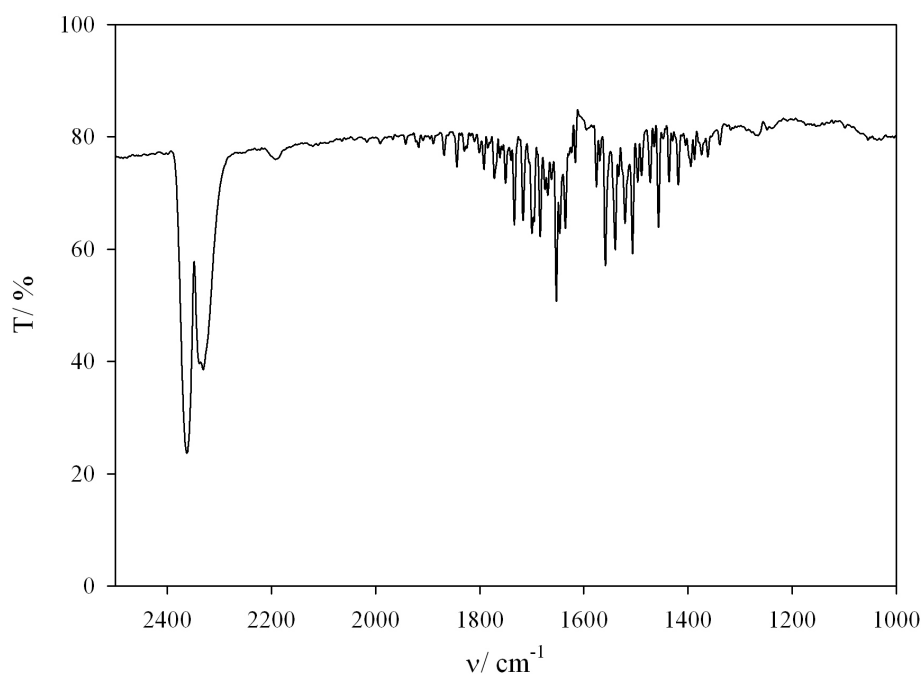


Abbildung 21: Rotationspektrum von HCl im Bereich von 2000 bis 1300 cm^{-1} (zwischen 2400 und 2200 cm^{-1} CO_2 -Bande; eigene Messung)

2.3. Die Eigenschaften der ternären Systeme

Ausgehend von den binären Systemen sind vier ternäre Systeme ableitbar: Erdalkalimetall-Si-Cl, Erdalkalimetall-Si-H, Erdalkalimetall-Cl-H (die Hydridchloride) und Si-Cl-H. Die Charakterisierung der ternären Systeme hilft beim Verständnis der Reaktionen und des Verhaltens des Gesamtsystems.

Im Bereich der ternären Systeme wurden eigene ergänzende Untersuchungen und Betrachtungen hauptsächlich auf die Hydridchloride fokussiert. Die Notwendigkeit ergab sich auf Grund des geringen und teilweise widersprechenden Datenmaterials.

2.3.1. Die ternären Systeme Metall-Silicium-Chlor

Bei der Betrachtung des quaternären Systems M-Si-Cl-H fällt auf, dass aus dem Edukt SiCl_4 sowohl das Silicium als auch das Chlor mit dem Metall koordinieren können. Somit kommt es bei der Reaktion des Metalls mit der reinen SiCl_4 - oder einer H_2 - SiCl_4 -Atmosphäre entweder zur Ausbildung eines Metallsilicids (katalytisch aktive Phase) oder eines Metallchlorids. Zwischenzustände sind offenbar möglich. Ein formales Entscheidungskriterium über die Alternative ist die freie Bildungsenthalpie $\Delta_B G$ des Metallchlorids mit einem Wert von ca. -320 kJ/mol . Unterhalb dieses Wertes (größere negative Werte) entstehen die Chloride, oberhalb die Silicide. Da die Silicidbildung mit einer größeren positiven Reaktionsentropie verbunden ist, nimmt die Tendenz zur Silicidbildung mit steigender Temperatur zu. Abbildung 22 fasst den gegenwärtigen Kenntnisstand zur Ausbildung stabiler Phasen zusammen.

Mg									
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

stabile Chloride	Konkurrenz zwischen Silicid- und Chloridbildung	
stabile Silicide	partielle Silicidbildung	nicht untersucht

Abbildung 22: Ausbildung stabiler Metallchloride bzw. -silicide

Des weiteren erscheint es sinnvoll, eine Korrelation zwischen der Bindungsstärke M-Cl bzw. M-Si herzustellen. In der Arbeit von Köther-Becker wurde als Maß für die Bindungsstärke die Bildungsenthalpie $\Delta_B H$ der Verbindungen herangezogen [Köt07]. Wie Abbildung 23 ausweist, ist die von Köther-Becker [Köt07] postulierte Korrelation mit den korrigierten Bildungsenthalpiewerten für die Erdalkalimetallsilicide nicht ohne Weiteres aufrecht zu erhalten. Für die Übergangsmetalle kann das Postulat weiterhin gelten, jedoch für die Erdalkalimetalle wird aus der Proportionalität eine Reziprozität. Die absoluten Werte zeigen aber, dass die M-Cl-Bindung im Allgemeinen stärker ist als die M-Si-Bindung. Bezogen auf das quaternäre System sollte unter den gegebenen Bedingungen eine Reaktion von SiCl_4 mit dem Metall unter Ausbildung einer M-Cl-Bindung bevorzugt sein. Die beobachtete Bildung

von oberflächennahen Schichten auf Metallsiliciden mit einem überschüssigen Chlorgehalt kann damit im Zusammenhang stehen.

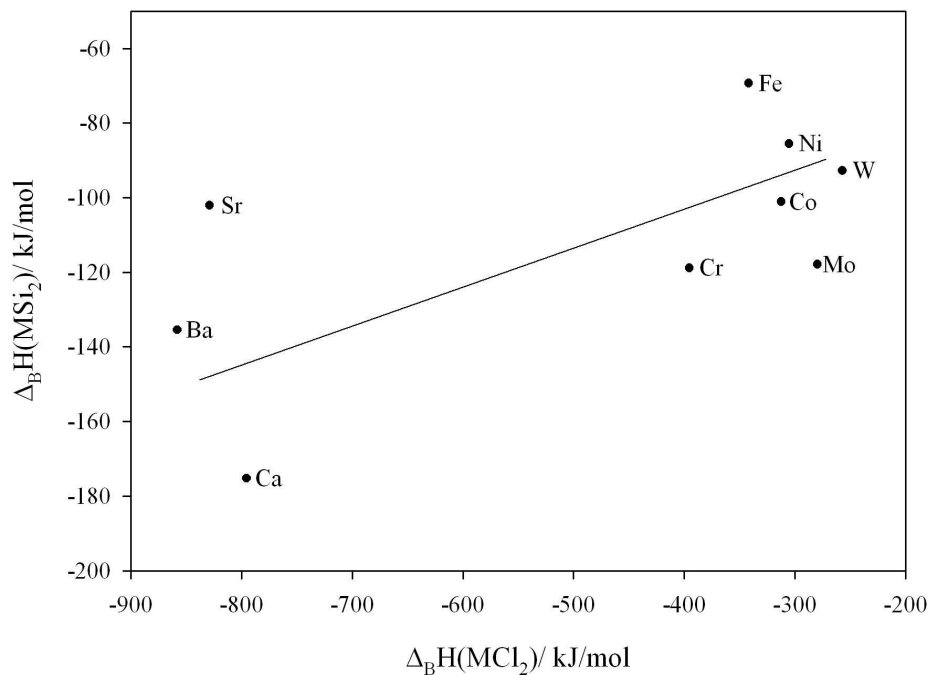


Abbildung 23: Korrelation zwischen Chlorid- und Silicidbildung für ausgewählte Metalle

In diesem ternären System sind stöchiometrische Verbindungen des allgemeinen Typs $M_aSi_bX_c$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in den letzten zwei Jahrzehnten entdeckt worden. Bekannt sind die beiden Verbindungen $Ba_4Si_3Br_2$ [Wen01] und Ba_3SiI_2 [Wen00]. Es handelt sich dabei um Doppelsalze aus einer Zintl-Phase (Erdalkalimetallsilicid) und einem Erdalkalimetallhalid. Das bisher nur theoretisch vorausgesagte Ca_3SiBr_2 [Put99] wurde experimentell noch nicht bestätigt. Die theoretischen Berechnungen sagen eine NaCl-Überstruktur voraus. Chlorhaltige Erdalkalimetallverbindungen dieses Typs sind derzeit nicht bekannt.

Neben den stöchiometrischen Verbindungen existieren offenbar Lösungsphasen mit überwiegend metastabilem Charakter. So konnten in früheren Untersuchungen im System Ni-Si-Cl bei der Umsetzung von Nickelsiliciden mit $NiCl_2$ chlorhaltige Nickelsilicide gefunden werden. Spektroskopische Untersuchungen weisen keine eindeutige Zuordnung der Chlorbindung zum Metall oder Silicium aus. Es handelt sich eher um eine regellose Lösungsphase des Chlors im Nickelsilicid. Eine thermodynamische Modellierung auf dieser Basis spiegelt die makroskopischen Eigenschaften realistisch wider. Aus der Umsetzung von Nickelsilicid mit Chlorwasserstoff resultierten ebenfalls chlorhaltige metastabile Phasen. Schließlich konnte gezeigt werden, dass bei Umsetzung von Nickel mit H_2-SiCl_4 (Verhältnis 4 : 1) analog chlorhaltige Nickelsilicide entstehen [Ack99], [Ack02].

2.3.2. Die ternären Systeme Metall-Silicium-Wasserstoff

Ternäre Verbindungen in diesem System können prinzipiell auf zwei Wegen synthetisiert werden: Einerseits mittels Hydrierung von Metallsiliciden und andererseits durch die Reaktion von Metallhydriden mit Silicium. Beide Wege sind in der Literatur bekannt und hinreichend untersucht worden. Die Ergebnisse der Arbeiten sollen kurz vorgestellt werden.

Die Hydrierung von Siliciden erfolgte erstmals im System Palladium-Silicium-Wasserstoff (u. a. [Bab88], [Kir88], [Lee88]) und wurde auf andere Übergangsmetallsilicide ausgedehnt. Charakteristisch erscheint, dass die H-Löslichkeit mit steigendem Si-Gehalt abnimmt. In vorangegangenen Arbeiten am Institut für Physikalische Chemie wurde im ternären System Lanthan-Silicium-Wasserstoff eine Verbindung der Stöchiometrie $\text{LaSiH}_{1,0}$ gefunden [Hen03]. Die Darstellung gelang über die Hydrierung von Lanthansiliciden. Dabei wurde gezeigt, dass lanthanreichere Silicide eine höhere Affinität gegenüber Wasserstoff aufweisen als die lanthanärmeren.

Vom Gesichtspunkt der praktikablen Wasserstoffspeicherung für die Anwendung, z. B. für den Betrieb von Brennstoffzellen, wurden Verbindungen gesucht, die nicht nur eine geringe Masse bei einer hohen Energiedichte und einen geringen Preis aufweisen, sondern auch bei geringen Temperaturen und Drücken Wasserstoff aufnehmen bzw. abgeben. Erstere beiden Kriterien werden durch Erdalkalimetallsilicide des Mg und Ca erfüllt.

Bekannt ist weiterhin, dass intermetallische Verbindungen des Typs AB, die in der CrB-Struktur kristallisieren, in der Lage sind, Wasserstoff in erheblichen Mengen unter Verbindungsbildung aufzunehmen, wie es zuerst für ZrNi entdeckt wurde [Lib58]. Die entsprechenden Monosilicide der Erdalkalimetalle MSi kristallisieren in der orthorhombischen CrB-Struktur (Raumgruppe *Cmcm*) und sind erst in jüngster Zeit auf ihr Hydrier- und Dehydrierverhalten untersucht worden. Erste Arbeiten am CaSi führten zu einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{CaSiH}_{1,3}$ [Aok04] und die Reaktionsenthalpie der Hydridbildung konnte mit $\Delta_{\text{R}}H = -62 \text{ kJ/mol}$ bestimmt werden. Dieser Wert liegt erheblich unter der Bildungsenthalpie des CaH_2 (ca. -177 kJ/mol) und zeigt, dass der Wasserstoff in den Siliciden schwächer gebunden ist. Theoretische Berechnungen mittels DFT-Methoden unterstützten die Interpretation der experimentellen Arbeiten [Ohb05], [Aok05]. Aus weiterführenden Untersuchungen an deuteriertem CaSi resultierte ein verfeinertes Strukturmodell [WuH06], das für die beiden diskutierten Verbindungen $\text{CaSiD}_{1,2}$ und CaSiD in Abbildung 24 dargestellt ist.

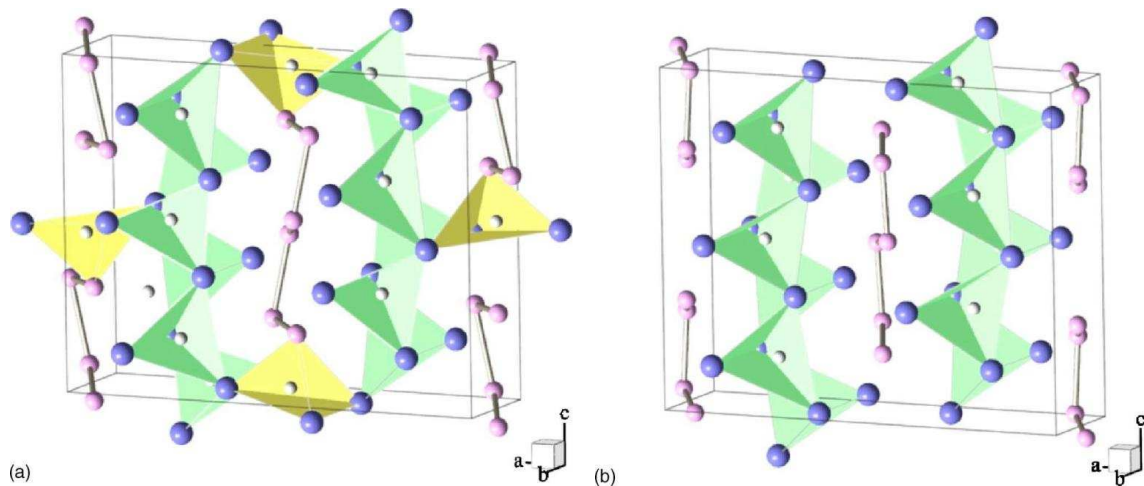


Abbildung 24: Kristallstrukturen für (a) $\text{CaSiD}_{1.2}$ und (b) CaSiD (blau...Ca, rosa ...Si, weiß...H) [WuH06]

Im Vergleich zum Ausgangsmaterial CaSi bleibt durch die Wasserstoffeinlagerung die orthorhombische Grundstruktur zwar erhalten, aber die anisotrope Volumenausdehnung führt zu einer anders gearteten Elementarzelle. Die anisotrope Vergrößerung betrifft insbesondere die Gitterparameter a und b und weniger c .

Aus Neutronenbeugung konnten für $\text{CaSiH}_{1.2}$ zwei unterschiedliche Wasserstoffplätze ermittelt werden: Primär werden die Calcium-Tetraederrücken bis zu einer Stöchiometrie von $H = 1$ besetzt. Dieser Wasserstoff muss ausgesprochenen hydridischen Charakter besitzen. Über einer Stöchiometrie von „1“ besetzt der Wasserstoff $\text{Ca}_3\text{-Si}$ -Zwischenplätze. Theoretische Berechnungen [Ohb05] weisen eine kovalente Si-H-Bindung aus. Die Bindungslänge entspricht der in SiH_4 . Für weitere Betrachtungen ist hervorzuheben, dass der Wasserstoff im CaSi in zwei verschiedenen Bindungsformen vorliegt.

Die Arbeitsgruppe um Armbruster [Arm09] beobachtete eine erhebliche Änderung der Morphologie, die mit der Volumenänderung bei der Wasserstoffaufnahme in Verbindung steht. Die Änderung hat schließlich eine Zerstörung der Kristallstruktur zur Folge und führt zu einer starken Einschränkung der Anzahl der Hydrierungszyklen. So wurde bereits nach drei Beladungszyklen keine Wasserstoffadsorption mehr beobachtet [Arm09].

Die gleiche Arbeitsgruppe untersuchte die Wasserstoffadsorption auch von SrSi und BaSi [Arm09]. Die entstehenden Verbindungen $\text{SrSiH}_{1.6}$ und $\text{BaSiH}_{3.4}$ weisen einen Wasserstoffgehalt von 1.35 Ma-% (Sr) bzw. 2.08 Ma-% (Ba) auf. Da von $\text{BaSiH}_{3.4}$ keine gut ausgebildeten Kristalle erhalten wurden, konnte lediglich im Fall der Strontiumverbindung eine Struktur bestimmt werden (s. Abbildung 25). Der Wasserstoff besetzt analog den Calciumverbindungen die Strontium-Tetraederrücken.

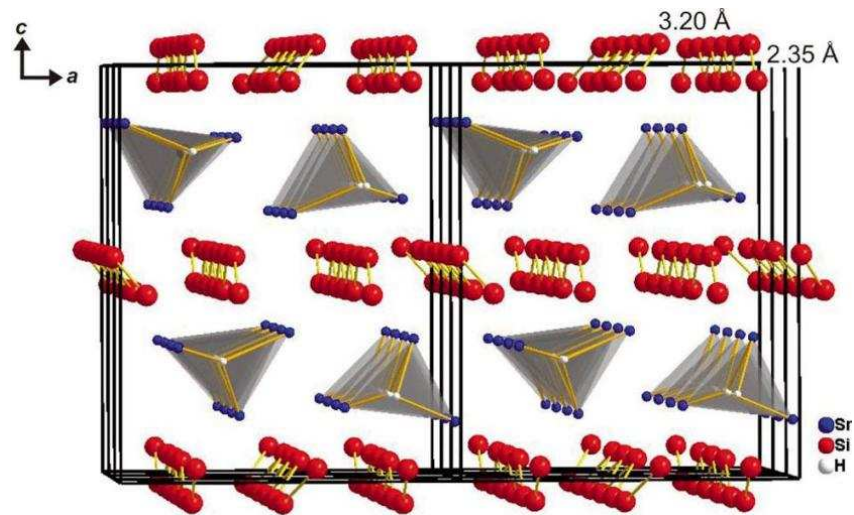


Abbildung 25: Kristallstrukturen für $\text{SrSiH}_{1,6}$ [Arm09]

Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen zur Hydrierung von CaSi wurden weitere Untersuchungen an ternären Siliciden vorgenommen. Ersetzt man Si teilweise durch Al oder Ge, wird eine erhöhte Wasserstoffspeicherkapazität festgestellt [Miy07]. In der gleichen Arbeit finden sich theoretische Berechnungen (Pseudopotential-Berechnungen) über das Hydrierverhalten bei einem teilweisen Austausch der Calciumionen gegen Magnesium- bzw. Strontiumionen [Miy07].

Die Hydrierung von Ca_2Si [WuH07] verläuft ebenso erfolgreich wie die Hydrierung von Ca_5Si_3 [WuH08] mit unterschiedlich resultierenden Wasserstoffgehalten. Es konnte eine Abhängigkeit der Stöchiometrie von Hydrierungsdruck und -temperatur festgestellt werden. Zudem führen hohe Hydrierungsdrücke zu einer Phasenumwandlung. Neben CaH_2 und einer Calciumsilicid-Phase wurden amorphe, wasserstoffhaltige Phasen beobachtet, die noch nicht näher charakterisiert worden sind [WuH07], [WuH08]. Es wurde zum ersten Mal eine wasserstoffinduzierte Umwandlung (HIA – Hydrogen-Induced Amorphization) an Erdalkalimetallsiliciden beschrieben.

Für praktikable Anwendungen dieser Verbindungen als Wasserstoffspeicher sollte der Wasserstoffgehalt über 6 Ma-% H_2 liegen. Gute Voraussetzungen mit einem Gehalt von 7.7 Ma-% H_2 weist MgH_2 auf, es ist aber aufgrund schlechter Adsorptions- und Desorptionskinetik sowie hoher Arbeitstemperaturen nur bedingt praktisch einsetzbar. Um die Kinetik zu verbessern, wurden deshalb Wege zur Destabilisation des Hydrids gesucht. Eine Möglichkeit ist dabei die Legierung mit einem Metall wie Silicium oder auch Aluminium [Vaj04], [Ala06]. Bei der Umsetzung von MgH_2 mit Si kommt es durch die stabile

Silicidphase Mg_2Si zum Freisetzen des Wasserstoffs. Das Desorptionsverhalten ist jedoch weiterhin kinetisch gehemmt und eine reversible Hydrierung erfolgt nicht [Vaj04], [Arm09]. Eine ternäre Verbindung ähnlich wie im Ca-System ist nicht bekannt.

Auffallend und bisher noch nicht diskutiert ist die Tatsache, dass in der Reihe der Erdalkalimetallsilicide das Mg-Silicid die geringste und die Ba-Silicide die höchste H-Löslichkeit aufweisen (Mg_2SiH_7 , $\text{CaSiH}_{1.03}$, $\text{SrSiH}_{1.6}$, $\text{BaSiH}_{3.4}$). Armbruster et al. versuchten, die Hydrierungsergebnisse auf Basis des Zintl-Konzeptes zu diskutieren. Sie stellten aber fest, dass damit keine in sich geschlossene Erklärung abzuleiten ist [Arm09]. Offensichtlich spielen neben bindungstheoretischen Aspekten auch geometrische Eigenschaften (z. B. Größe des Zwischengitterplatzes) eine Rolle. Eine Korrelation lässt sich zwischen der Wasserstofflöslichkeit und den Paulingzahlen herstellen (s. Abbildung 26), ähnlich dem Zusammenhang zwischen der Bildungsenthalpie der Erdalkalimetallsilicide und der Elektronegativität nach Pauling.

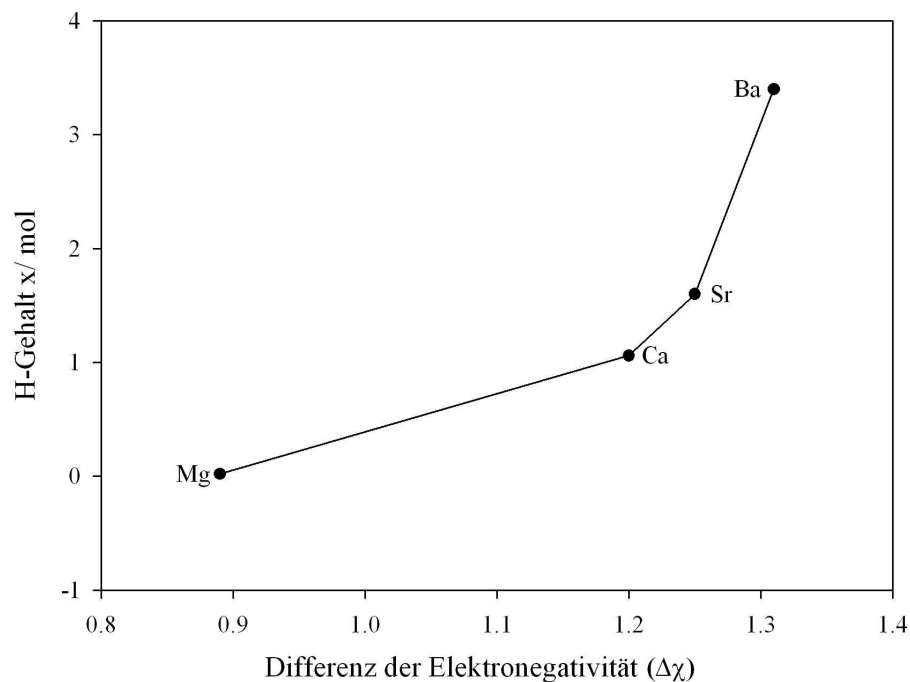


Abbildung 26: Zusammenhang zwischen der Elektronegativität und dem Wasserstoffgehalt der Silicide¹⁰

¹⁰ Der Wert für den Wasserstoffgehalt von Mg-Siliciden wurde auf 0,02 mol gesetzt; experimentell beobachtet wurde jedoch keine Wasserstoffaufnahme.

Wie Abbildung 26 ausweist, steigt mit zunehmender Differenz der Elektronegativität die Fähigkeit des Silicids, Wasserstoff aufzunehmen. Dies steht in Korrelation mit dem hydridischen Charakter des Wasserstoffs in diesem ternären System.

Unter diesem Gesichtspunkt könnte der anionische Charakter von Silicium und Wasserstoff in diesen Verbindungen übereinstimmen.

2.3.3. Die ternären Systeme Erdalkalimetall-Chlor-Wasserstoff

Die Untersuchungen im stofflichen System Erdalkalimetall-Silicium-Chlor-Wasserstoff waren im Wesentlichen mit den Eigenschaften der ternären Erdalkalihydridchloriden verbunden. Die ursprünglich für Monochloride gehaltenen Verbindungen sind seit längerem als Hydridchloride $MHCl$ bekannt und zuerst durch Ehrlich und Mitarbeiter hinreichend untersucht worden [Ehr56a], [Ehr63]. Die stöchiometrischen Verbindungen $MHCl$ aus dem Metallchlorid und Metallhydrid schmelzen kongruent. Weiterführende Untersuchungen wurden hinsichtlich des Schmelzverhaltens durchgeführt und die Phasendiagramme präzisiert [Emo63a], [Sri95].

Eigene Untersuchungen beinhalten Synthesen der Erdalkalimetallhydridchloride, Bestimmung von thermodynamischen Eigenschaften einschließlich der Optimierung auf Basis bekannter Werte des Gesamtsystems und Untersuchungen zum Schmelzverhalten.

2.3.3.1. Synthese und kristallographische Eigenschaften

Die Synthese der Metallhydridchloride von Calcium, Strontium und Barium erfolgt aus dem Metallchlorid und dem Metallhydrid unter Wasserstoffatmosphäre, um die Zersetzung des Metallhydrids zu verhindern. Alternativ kann auch das reine Metall eingesetzt werden, das unter Wasserstoffatmosphäre zuerst zum Hydrid reagiert. Das Reaktionsregime sollte so gewählt werden, dass die Endtemperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Metallchloride liegt, um vollständige Umsetzung zu gewährleisten (s. a. Tabelle 8). Bei der Synthese muss auf geeignetes Tiegelmaterial aus Eisen oder Edelstahl geachtet werden. Insbesondere die hohe Grenzflächenspannung der Schmelzen führt zum sogenannten „Kriechen“, so dass die Schmelze den Korundtiegelrand erreicht und ausfließt.

Die Erdalkalimetallhydridchloride lassen sich im Pulverdiffraktogramm eindeutig identifizieren, da die meisten Reflexe von denen der Chloride und Hydride (außer im Fall des Magnesiums) getrennt bzw. unterscheidbar sind. Zur Verdeutlichung dieser Aussage sind in Abbildung 27 Diffraktogramme der Edukte und Produkte dargestellt. Insgesamt sind drei

Diffraktogramme von drei CaHCl-Proben aufgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Synthesen zu dokumentieren. Das Quenchen aus dem schmelzflüssigen Zustand heraus hat keinen erkennbaren Einfluss.

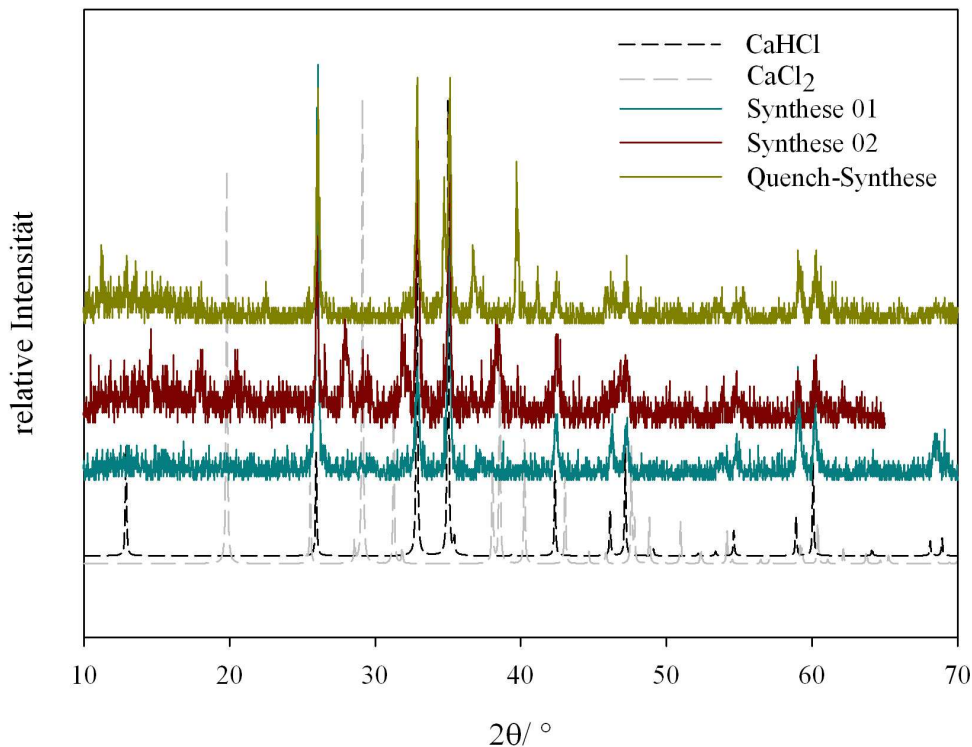


Abbildung 27: Röntgenpulverdiffraktogramme von CaHCl (Daten der Diffraktogramme des CaCl₂ und CaHCl aus [Wyc63])

Die Synthese des Magnesiumhydridchlorids erfordert wegen der Hydridzersetzung beginnend bei ca. 290 °C ein optimiertes Temperaturprogramm um die Festkörperreaktion zwischen Hydrid und Chlorid zu ermöglichen. Schwierigkeiten bereitet die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme, da sich viele Reflexe des MgCl₂ und MgHCl überlagern. Die mögliche nasschemische Synthese des MgHCl in Ethern (u. a. [Ash77]) war in die Zielstellung der Arbeit schwer einzuordnen und wurde deshalb nicht betrieben.

Ehrlich et al. bestimmten als erste die Kristallstrukturen, die in weiterführenden Arbeiten verfeinert wurden. Die Hydridchloride der Erdalkalimetalle kristallisieren im PbFCl-Typ mit der Raumgruppe $P4/nmm$ [Emo68], [Bec82], [Bec83]. Aus der grafischen Darstellung der Kristallstruktur in Abbildung 28 erkennt man die Schichtstruktur. Wie schon von Ehrlich beschrieben [Ehr56c], liegen zwei Halogenidschichten übereinander, was zu einer Spaltebene führt. Betrachtet man sich die Elementarzelle, erkennt man, dass die Quaderecken von

Hydridionen besetzt werden und die Metall- und Chloridionen jeweils auf den Längshalbierenden der Seitenflächen sitzen.

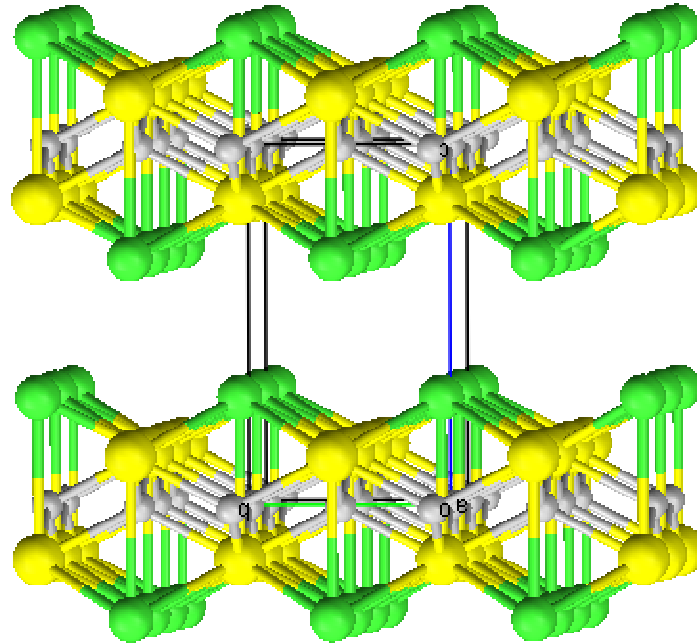


Abbildung 28: Kristallstruktur der Erdalkalimetallhydridchloride (grau...Hydridionen, gelb...Metallionen (hier Calcium), grün...Chloridionen; Darstellung der Kristallstruktur im Programm „Mercury“, Detaildarstellung im Anhang IV) [Wyc63]

Die aus der Literatur bekannten Strukturdaten sind in Tabelle 11 enthalten.

Tabelle 11: Kristalldaten der Erdalkalimetallhydridchloride

Verbindung	a/ pm	c/ pm	c/a	V*10 ⁻⁶ in pm ³	Literatur
MgHCl	370.0 ¹¹	590.0 ¹¹	1.595 ¹²	80.77 ¹²	[Emo68]
CaHCl	384.4(2)	683.7(6)	1.779	101.0	[Bec83]
	383.5	683.3	1.782	100.5	[Ehr56a]
SrHCl	410.5(2)	696.1(4)	1.696	117.3	[Bec83]
	408.4	693.3	1.697	115.6	[Ehr56a]
BaHCl	439.4(2)	723.8(5)	1.647	139.7	[Bec83]
	439.0	717.3	1.634	138.2	[Ehr56a]

¹¹ Originalwert in Å

¹² aus Originaldaten von a und c berechnet

2.3.3.2. Schmelzverhalten

Ausgehend von den abweichenden vorhandenen Literaturergebnissen [Ehr56a], [Emo63a], [Sri95] wurden die Phasendiagramme mittels thermodynamischer Modellierung und ergänzenden DSC-Messungen kritisch beleuchtet. Die Ergebnisse von Ehrlich et al. und Emons et al. weisen kongruentes Schmelzen aller Hydridchloride aus. Diese Erkenntnis floss auch in die Berechnung der Phasengleichgewichte mit dem Programm ChemSage (vgl. auch Anhang VII) ein. Sridharan et al. haben mittels DSC-Messungen das System $\text{CaCl}_2\text{-CaH}_2$ untersucht [Sri95] und schlossen auf ein inkongruentes Schmelzverhalten bzw. peritektischer Zersetzung des CaHCl , wie Abbildung 29 ausweist.

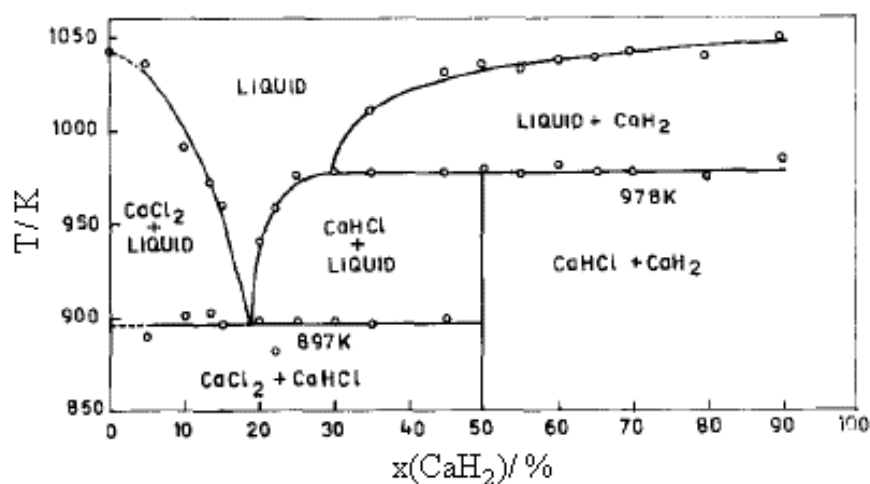


Abbildung 29: Phasendiagramm mit Peritektikum im System $\text{CaCl}_2\text{-CaH}_2$ [Sri95]

Diese Unterschiede bezüglich der Interpretationen des Schmelzverhaltens motivierten eigene DSC-Untersuchungen. Dazu wurden wasserfreies CaCl_2 (Alfa Aesar; anhydrous ACS 96,0 %) und CaH_2 (Acros Organics; 93 % extrarein, 0 - 2 mm Korngröße) in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen in Stahltiegeln eingewogen (Einwaagen und Stöchiometrie s. Anhang V) und zwei DSC-Zyklen unterworfen (Apparatur DSC111, Firma Setaram). Abbildung 30 zeigt drei ausgewählte Wärmeflusskurven für die Stöchiometrien nahe den Eutektika bzw. dem Dystektikum.

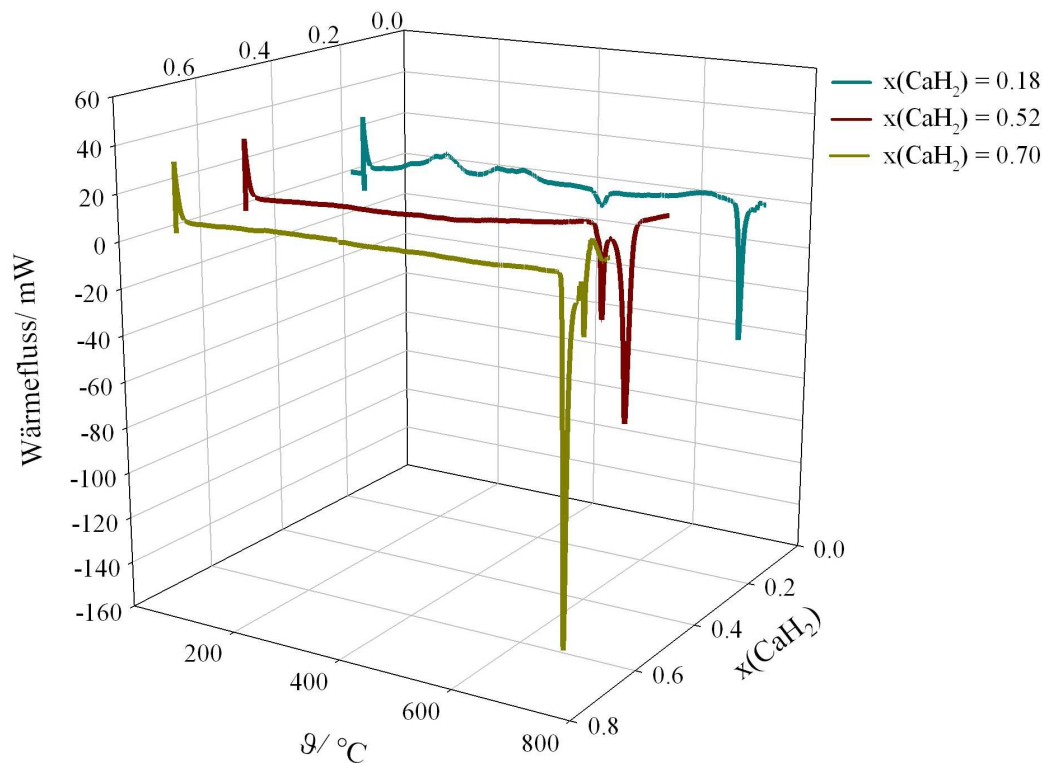


Abbildung 30: Exemplarische Wärmeflusskurven (Aufheizphase) im System $\text{CaCl}_2\text{-CaH}_2$ für drei ausgewählte Zusammensetzungen ($x(\text{CaH}_2) = 0.18$; $x(\text{CaH}_2) = 0.52$; $x(\text{CaH}_2) = 0.7$)

Die aus den Wärmeflusskurven ermittelten Onset-Temperaturen aller DSC-Untersuchungen sind in Tabelle 12 zusammengetragen.

Tabelle 12: Onset-Temperaturen der DSC-Untersuchungen im binären System $\text{CaCl}_2\text{-CaH}_2$

$x(\text{CaH}_2)$	0.18	0.19	0.41	0.49	0.52	0.60	0.70	0.70	0.80	0.90
ϑ (Aufheizen)/ °C	754	655	659	750	695	690	740	694	692	692
ϑ (Abkühlen)/ °C	724	636	676	716	704	708	742	726	731	724

In Abbildung 31 sind die Onset-Temperaturen für die Aufheiz- und Abkühlkurven des binären Systems mit dem berechneten Phasendiagramm [CSa41] (s. Kapitel 2.3.3.3.) verglichen worden. Die Streuung der Messwerte hat offensichtlich ihre Ursache in der erheblichen Hygroskopie der Edukte. Die Überführung der Proben in die DSC-Apparatur kann nicht ohne vollständigen Ausschluss von Luftfeuchtigkeit erfolgen. Im Resultat entstehen schließlich bei höheren Temperaturen Oxichloride, die zu einem ternären System mit unübersichtlichem Schmelzverhalten führen.

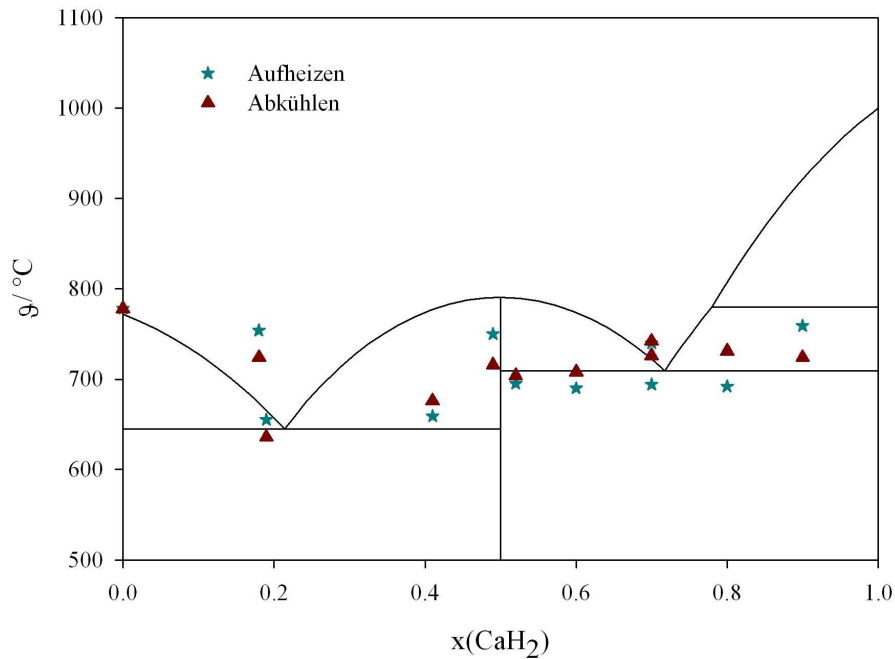


Abbildung 31: Ermittelte Onset-Temperaturen im Vergleich zum berechneten Phasendiagramm im binären System $\text{CaCl}_2\text{-CaH}_2$

Die Ergebnisse geben aber keine Hinweise auf eine peritektische Zersetzung des CaHCl . Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Nachweis von CaHCl in einer Probe (s. Abbildung 27), die von 900 °C auf Raumtemperatur abgeschreckt (gequencht) wurde.

2.3.3.3. Thermodynamische Berechnungen

- *Thermodynamische Betrachtung als quasi-binäre Mischphase (ideales Verhalten)*

Ausgehend von der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung für geschlossene Systeme

$$\Delta_{\text{R}}G = \frac{\partial g}{\partial \xi} = 0 \quad (2.37)$$

ergibt sich die thermodynamische Phasengleichgewichtsbedingung (2.38): Die chemischen Potentiale der Komponenten bzw. ihre Änderungen sind in den im Gleichgewicht stehenden Phasen identisch:

$$\mu'_b = \mu''_b = \mu'''_b = \dots \text{ bzw. } d\mu'_b = d\mu''_b = d\mu'''_b = \dots \quad (2.38)$$

Bei idealem Verhalten einer Mischphase hängt das chemische Potential der Komponente b nur von der analytischen Zusammensetzung nach den Gleichungen (2.39) und (2.40) ab.

$$\mu_b(T, x_b) = \mu_b^{\circ}(T) + RT \ln(x_b) \quad (2.39)$$

$$d\mu_b = -S_b^0 dT + RT d \ln(x_b) \quad (2.40)$$

Für das Schmelzen bzw. Kristallisieren einer Komponente bei eutektischem Schmelzverhalten gilt die Phasengleichgewichtsbedingung (2.38):

$$d\mu_b^0(s) = d\mu_b^0(l) \quad (2.38)$$

$$\text{bzw. } -S_b^0(s)dT = -S_b^0(l)dT + RT \ln(x_b^l) \quad (2.41)$$

Die Integration führt zu der bekannten Schröder-van-Laar'schen Gleichung

$$\ln x_b^l = -\frac{\Delta_F H_{b^*}^0}{R} \left[\frac{1}{T_{F_b}} - \frac{1}{T_{F_{b^*}}} \right] \quad (2.42)$$

Die benötigten thermodynamischen Daten sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Für die Berechnung des theoretischen Phasendiagramms nach Schröder-van-Laar (Gleichung (2.44)) benötigte thermodynamische Größen

	MgH ₂	MgCl ₂	MgHCl	CaH ₂	CaCl ₂	CaHCl
T _F / K	1008	987	1100	1273	1048	1064
Δ _F H/ kJ/mol	14.000	43.095	43.95	21.999	28.543	38.91

	SrH ₂	SrCl ₂	SrHCl	BaH ₂	BaCl ₂	BaHCl
T _F / K	1323	1147	1159	1473	1233	1159
Δ _F H/ kJ/mol	23.000	16.221	32.82	24.999	15.991	31,64

Die Schmelzenthalpie der Hydridchloride war aus der Literatur nicht bekannt. In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass unter Vernachlässigung der Mischungsenthalpie der Schmelze theoretisch die Schmelzenthalpie der Hydridchloride abgeschätzt werden kann [Fie05]:

$$\Delta_F H (\text{MHCl}) = \frac{\Delta_F H (\text{MCl}_2) + \Delta_F H (\text{MH}_2)}{2} + |\Delta_R H| \quad (2.43)$$

Die Reaktionsenthalpie für die Bildung der Hydridchloride aus den binären Verbindungen kann Tabelle 15 entnommen werden.

Mit Hilfe der Schröder-van-Laar'schen Gleichung in der Form (2.44)

$$T_{F_b} = \frac{T_{F_{b^*}} \cdot \Delta_F H_{b^*}^0}{\Delta_F H_{b^*}^0 - R \cdot T_{F_{b^*}} \cdot \ln x_b^l} \quad (2.44)$$

können die Schmelztemperaturen der beiden Komponenten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung berechnet werden, die schließlich zu einem idealen Phasendiagramm des quasi-binären Systems MCl_2-MH_2 führt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 grafisch dargestellt.

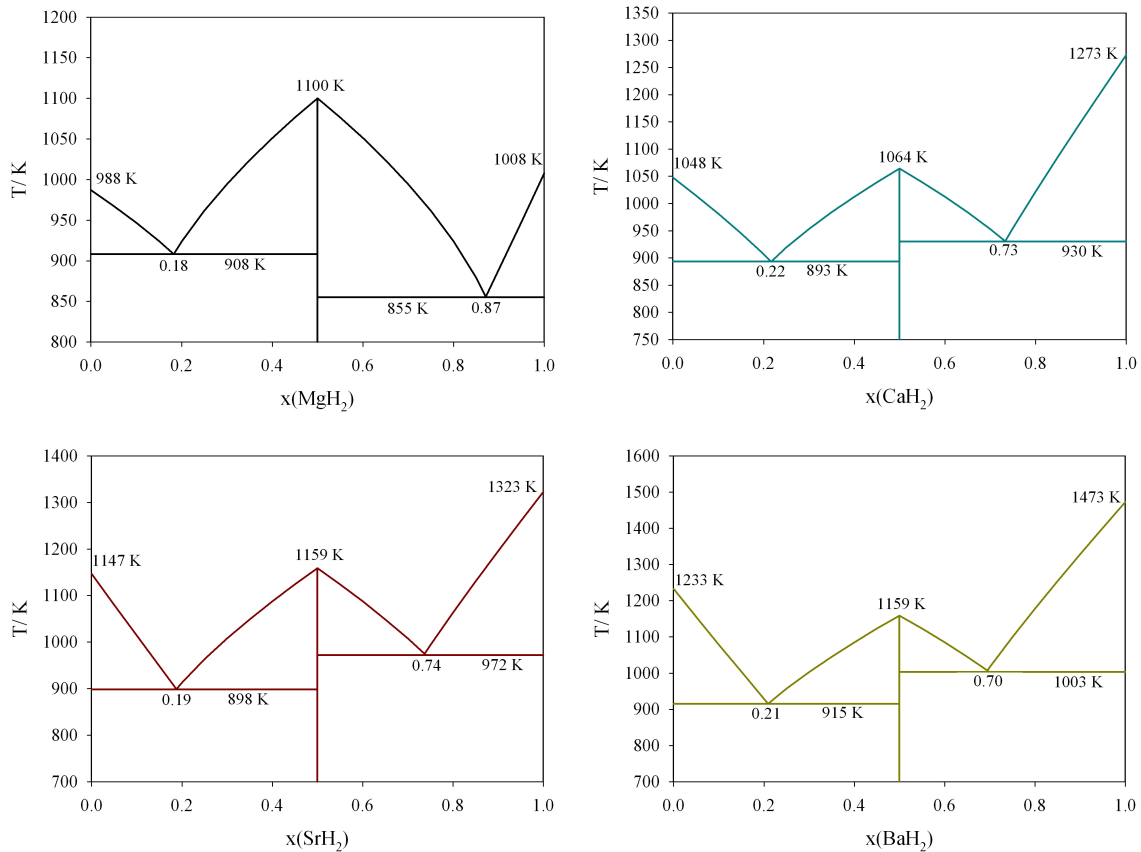


Abbildung 32: Berechnete Phasendiagramme des Systems MCl_2-MH_2 nach Gleichung (2.44)

Diese Berechnungen lieferten insbesondere Anhaltspunkte für das System $MgCl_2-MgH_2$, von dem thermodynamische Daten nicht bekannt sind. Der Vergleich zu den experimentellen Phasendiagrammen zeigt, dass die berechneten eutektischen Temperaturen tiefer liegen als die experimentell bestimmten. Daraus ist aber nicht abzuleiten, dass in der Schmelze zwischen den binären Komponenten repulsive Kräfte vorherrschen. Da die ideale Schmelzenthalpie der Hydridchloride in die Berechnung eingegangen ist, muss der umgekehrte Fall resultieren, wie es die nachfolgenden Betrachtungen zeigen.

- Thermodynamische Betrachtung als quasi-binäre Mischphase (reales Verhalten)

Neben der Berücksichtigung des realen Verhaltens der Schmelze dienen die folgenden Berechnungen auch dazu, Lücken in den thermodynamischen Daten für die ternären Systeme $M-Cl-H$ durch Optimierungsroutinen zu schließen. Für die Berechnung von Gleichgewichten

auf Basis der Minimierung der freien Enthalpie g des stofflichen Systems können als Ausgangsdaten alle möglichen kalorischen und Gleichgewichtsdaten eingehen. Stehen alle Daten zur Verfügung ist das System überbestimmt. Auf der anderen Seite besteht aber die Möglichkeit, unbekannte Daten zu ermitteln oder eine Datenvielfalt zu optimieren, wenn berechnete Gleichgewichtsdaten und experimentelle Daten so verglichen werden, dass schließlich der Fehler minimiert wird. Im Programmsystem ChemSage steht dafür das Modul „Optimizer“ zur Verfügung, das mathematisch auf Basis des Bayes-Algorithmus diese notwendige Fehlerprozedur realisiert. Für die Systeme Mg-Cl-H, Ca-Cl-H, Sr-Cl-H und Ba-Cl-H konnten auf diese Weise die Bildungsenthalpie der Hydridchloride und die Exzesswerte der Schmelze ermittelt werden. Die benötigten Datensätze sind im Anhang VI zu finden.

Vom reinen Magnesiumhydridchlorid sind kaum thermodynamische Daten bekannt. So bestehen zu experimentellen Daten des Schmelzpunkts der ternären Verbindung, Lage und Zusammensetzung der Eutektika nur ungefähre Kenntnisse. Die Modellierung gestaltete sich entsprechend schwierig und konnte nur durch Analogieschlüsse zu den vorher genannten Systemen gelöst werden.

Ziel der Modellierung waren die quasi-binären Systeme MCl_2-MH_2 . Die reale Mischphase ist die dreikomponentige Salzschnmelze, deren reale Eigenschaften mit der einfachsten Exzessfunktion der freien Enthalpie beschrieben werden können. Im Ansatz von Redlich-Kister (Gleichung (2.45))

$$\Delta_E G = x_i(1-x_i) \sum_{n=0}^j A_n(T) \cdot (2x_i - 1)^n \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.45)$$

sind $A_n(T)$ die Wechselwirkungsparameter, die auf Basis von experimentellen Werten bestimmt werden. Als experimentelle Ausgangsdaten für die Optimierung gingen die Werte aus den Phasendiagrammen ein, insbesondere die Schmelztemperaturen und die eutektischen Daten sowie die thermodynamischen Werte der reinen Komponenten.

Mit Hilfe des „Optimizer“-Moduls als Teil des Programms ChemSage wurden zuerst die Phasendiagramme berechnet. Die charakteristischen Werte sind zusammen mit den experimentellen Daten in Tabelle 14 aufgeführt. Im Anhang VII sind die berechneten Diagramme grafisch dargestellt. Da der Fehler der experimentellen Daten auch nach unseren Erfahrungen (DSC-Messungen) relativ groß ist, kann die Übereinstimmung als gut bezeichnet werden.

Tabelle 14: Vergleich der experimentellen (nach Emons [Emo63a]) und berechneten (nach ChemSage [CSa41]) Werte von Eutektika und Dystektika der Systeme MCl_2-MH_2

System	1.Eutektikum		ϑ_F des MHC1/ °C	2.Eutektikum		Quelle
	$\vartheta/ ^\circ C$	$x(MH_2)$		$\vartheta/ ^\circ C$	$x(MeH_2)$	
$MgCl_2-MgH_2$	678	0.13	827	680	0.86	[CSa41]
$CaCl_2-CaH_2$	630	0.19	791	763	0.71	[Emo63a]
	645	0.21	790	710	0.72	[CSa41]
$SrCl_2-SrH_2$	730	0.17	886	830	0.74	[Emo63a]
	730	0.16	879	853	0.65	[CSa41]
$BaCl_2-BaH_2$	804	0.30	886	822	0.67	[Emo63a]
	799	0.25	885	842	0.68	[CSa41]

Als Ergebnis der Optimierung resultieren weiterhin Werte für die Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H_b^\circ$ der Erdalkalimetallhydridchloride und der Wechselwirkungsparameter $A_0(l)$, wie in Tabelle 15 ersichtlich.

Tabelle 15: Vergleich der experimentellen und berechneten Daten für die Systeme MCl_2-MH_2

	$\Delta_B H_b^\circ /$ kJ/mol	$S_b /$ J/mol*K	$A_0(l) /$ kJ/mol	$\Delta_R H /$ kJ/mol MHC1	$\Delta_R S /$ J/K* μ mol MHC1	$\Delta_R G /$ kJ/mol MHC1
Mg-Cl-H	-380.2	59.17	-25.7	-15.4	1.81	-15.96
Ca-Cl-H	-499.8	71.8	-42.0	-13.64	-1.2	-13.28
Sr-Cl-H	-517.8	81.1	-39.8	-13.21	-1.2	-12.84
Ba-Cl-H	-535.52	91.7	-25.7	-11.14	-1.63	-10.66

A_0 ... Wechselwirkungsparameter in der Schmelze nach Gleichung (2.45)

Die negativen Wechselwirkungsparameter spiegeln eine relative attraktive Wechselwirkung in der ternären Schmelze wider, die Relation bezieht sich dabei auf die reinen binären Schmelzen.

In Abbildung 33 sind am Beispiel des Systems $CaCl_2-CaH_2$ vergleichend die Ergebnisse der beiden Lösungswege (ideales/ reales Verhalten) dargestellt (für die Systeme Mg-Cl-H, Sr-Cl-H und Ba-Cl-H s. Anhang VIII). Der Unterschied liegt im realen Verhalten der Schmelze begründet. Der Bezugspunkte des realen Verhaltens ist die reine $CaCl_2$ - bzw. die

reine CaH_2 -Schmelze. Die resultierenden attraktiven Wechselwirkungen, ausgedrückt durch die $A_0(l)$ -Werte, können ähnlich denen sein, die zur Bildung der Hydridchloridverbindungen führen. Eine Erklärung auf Basis eines abnehmenden Dissoziationsgrades oder zunehmenden Assoziationsgrades (Verringerung der Teilchenzahl) in der ternären Schmelze ist dazu konform. Wie schon bei einigen binären Systemen beobachtet (s. Abbildung 10, Kapitel 2.2.1.2.) besteht in der Reihe der Erdalkalimetalle kein linearer Zusammenhang, sondern ein absolutes Maximum für das Ca-System.

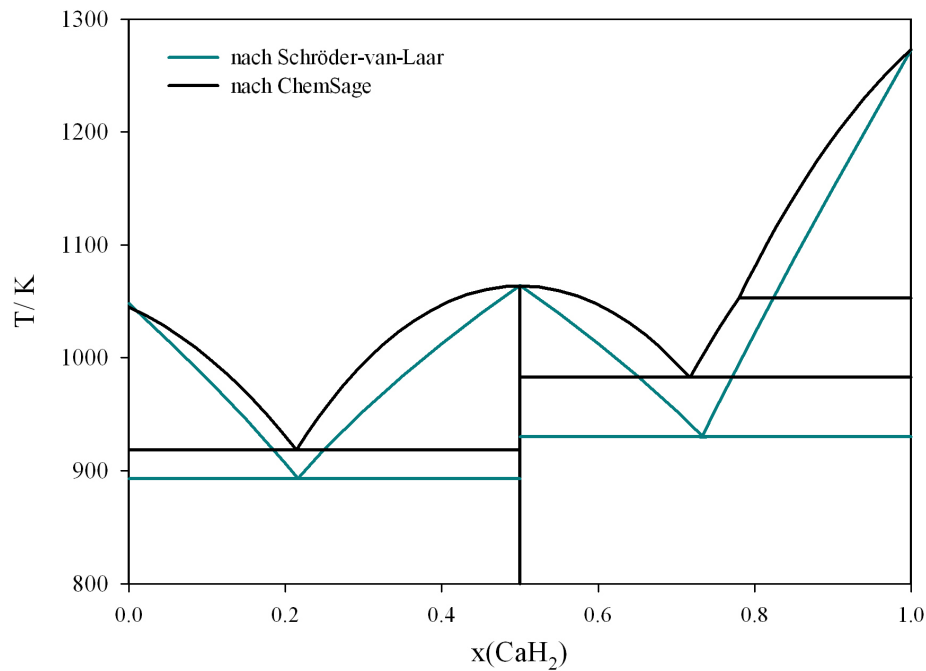


Abbildung 33: Vergleich der berechneten Phasendiagramme ideal-real

2.3.3.4. DFT-Rechnungen

Auf Grundlage der stetig zunehmenden Leistungsfähigkeit der Rechentechnik und der Entwicklung der theoretischen Modelle hat die Aussagekraft quantenmechanischer Berechnungen in der letzten Zeit erheblich zugenommen. Das Programmpaket Gaussian bietet dazu zahlreiche Möglichkeiten. Einfache Gasphasenberechnungen sind für hier vorzunehmende systematisierende Betrachtungen von Vorteil. Unter dieser Zielstellung wurden auf Basis der Methode nach Møller-Plesset Enthalpie- und Bindungswerte für die binären und ternären Verbindungen berechnet. Verwendet wurden für die Systeme mit Magnesium und Calcium der Datensatz MP2/6-311++g(d,p). Für die Strontium- und Bariumsysteme musste auf Grund der größeren molaren Masse auf ein Pseudopotential basierend auf MP2 zurückgegriffen werden. Genauere Grundlagen zu den Gaussian-Berechnungen finden sich in der Arbeit von Schellenberg [Sch11]. Nachfolgend

sollen die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen des Systems M-Cl-H dargestellt werden.

Die Berechnungen lieferten die molaren Bildungsenthalpien und molaren freien Bildungsenthalpien für die Moleküle MCl_2 , MH_2 und MHCl (gasförmiger Aggregatzustand). Daraus konnten die Reaktionsenthalpien und freien Reaktionsenthalpien nach den Gleichungen (2.46) und (2.47) berechnet werden.

$$\Delta_{\text{R}}H = \sum v_i \Delta_{\text{B}}H_i \quad (2.46)$$

$$\Delta_{\text{R}}G = \sum v_i \Delta_{\text{B}}G_i \quad (2.47)$$

Die ermittelten Werte sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Vergleichend sind die aus thermodynamischen Modellierungen gewonnenen Werte für die Reaktionsenthalpien aus den binären Verbindungen bei 298 K angegeben (s. a. Tabelle 15).

Tabelle 16: Reaktionswerte für die Bildung der Hydridchloride aus den binären Verbindungen für 298 K

	Mg-Cl-H	Ca-Cl-H	Sr-Cl-H	Ba-Cl-H	Quelle
$\Delta_{\text{R}}H/\text{kJ/mol}$	-9.78	-3.38	-11.7	-9.3	[Gau03]
$\Delta_{\text{R}}H/\text{kJ/mol}$	-15.9	-13.85	-13.2	-10.7	[CSa41]
$\Delta_{\text{R}}G/\text{kJ/mol}$	-13.58	-7.02	-12.77	-8.87	[Gau03]

Die Differenzen zwischen den unterschiedlich ermittelten Werten sind erstaunlich klein. Eine Systematik ist nicht zu erkennen. Wie folgendes Schema (Hess'scher Satz; Abbildung 34) zeigt, sind realistische Differenzen nur auf die Exzesswerte der Sublimationsenthalpien zurück zu führen.

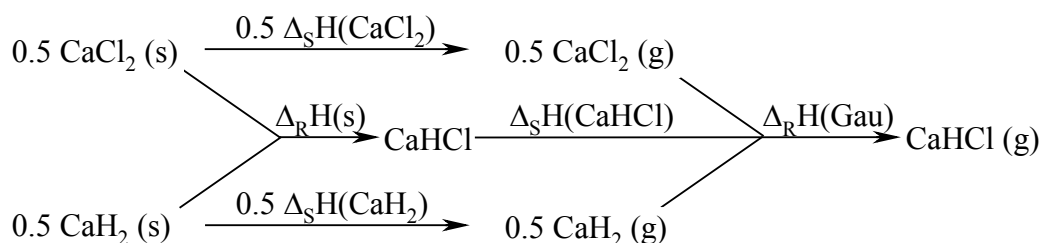


Abbildung 34: Anwendung des Hess'schen Satzes auf das System Ca-Cl-H

$$\Delta_{\text{R}}H(\text{s}) + \Delta_{\text{S}}H(\text{CaHCl}) = 0.5\Delta_{\text{S}}H(\text{CaCl}_2) + 0.5\Delta_{\text{S}}H(\text{CaH}_2) + \Delta_{\text{R}}H(\text{Gau}) \quad (2.48)$$

$$\text{bzw. } \Delta_{\text{R}}H(\text{s}) - \Delta_{\text{R}}H(\text{Gau}) = 0.5\Delta_{\text{S}}H(\text{CaCl}_2) + 0.5\Delta_{\text{S}}H(\text{CaH}_2) - \Delta_{\text{S}}H(\text{CaHCl}) \quad (2.49)$$

Zudem liefern die DFT-Rechnung die APT (Atomic Polar Tensor)-Ladungen (s. Tabelle 17) und die Bindungsabstände (s. Tabelle 18).

Tabelle 17: Berechnete APT-Ladungen in den Verbindungen

	MgH ₂	MgCl ₂	MgHCl	CaH ₂	CaCl ₂	CaHCl
M	0.990904	1.313985	1.148113	1.290401	1.750559	1.536880
Cl	–	-0.656993	-0.677230	–	-0.875280	-0.874602
H	-0.495452	–	-0.470883	-0.645200	–	-0.662277

	SrH ₂	SrCl ₂	SrHCl	BaH ₂	BaCl ₂	BaHCl
M	1.287231	1.636490	1.462200	1.414406	1.767996	1.585377
Cl	–	-0.818245	-0.819196	–	-0.883998	-0.876023
H	-0.643615	–	-0.643004	-0.707203	–	-0.709355

Tabelle 18: Berechnete Bindungsabstände für die linearen Moleküle in der Gasphase

	M-Cl/ Å im Chlorid	M-H/ Å im Hydrid	M-Cl/ Å im Hydridchlorid	M-H/ Å im Hydridchlorid	M-Cl [Ehr56a]	M-H [Ehr56a]
Mg	2.1801	1.7044	2.2006	1.6854		
Ca	2.4774	2.0501	2.5013	2.0269	2.93	2.16
Sr	2.8147	2.3148	2.8379	2.2923	3.05	2.47
Ba	3.0087	2.5342	3.0315	2.5137	3.13	2.69

Anmerkung: Zu beachten ist, dass alle Berechnungen auf den gasförmigen Aggregatzustand, die Angaben von Ehrlich aber auf den Festkörpern zu beziehen sind.

Wenn man die partielle Ladung des Metalls betrachtet, dann ergibt sich nur eine sehr geringe und unsystematische Änderung beim Übergang von den binären zu den ternären Verbindungen. Auffallend ist aber wieder die Sonderstellung der Mg-Systeme, wie sie in analogen Betrachtungen der binären Systeme schon mehrmals herausgestellt wurde.

2.3.4. Das ternäre System Silicium-Chlor-Wasserstoff

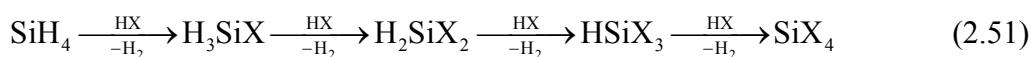
Basisreaktion der vorliegenden Arbeit ist die metallkatalysierte Hydrodehalogenierung, die die Bildung von HSiCl₃ aus SiCl₄ beschreibt (vgl. Reaktion (2.1)). Trichlorsilan ist die wichtigste Grundchemikalie zur Herstellung von halbleiterreinem Silicium und wird aus

elementarem Silicium in Gegenwart von Kupfer durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff gewonnen (s. Reaktion (2.50)). Als Nebenprodukte entstehen bei dieser Direkten Synthese SiCl_4 , geringe Mengen H_2SiCl_2 sowie Polysiliciumchloride.



Technologische Bedeutung hat die „Verflüssigung von Silicium“ bei der Abscheidung von ein- und multikristallinem Silicium und zur Herstellung der Ausgangsstoffe für die Synthese von Organosiliciumverbindungen.

Die drei grundlegenden Verbindungen H_3SiCl , H_2SiCl_2 und HSiCl_3 besitzen Normalsiedetemperaturen abgestuft in der Nähe der Raumtemperatur. Sie können durch schrittweisen Austausch des Wasserstoffs aus SiH_4 hergestellt werden. Als Reagenz dienen dabei Halogenwasserstoffe.



Zusammenfassend sind in Tabelle 19 die thermodynamischen Daten des Systems Si-Cl-H unter Einbezug der binären Verbindungen dargestellt.

Tabelle 19: Thermodynamische Daten der gasförmigen Silane (^a...[Glu94]; ^b...[Kna91]; ^c...[Bar95]; ^d...[Jan85])

	$\vartheta_V / ^\circ\text{C}$	$\Delta_B H_b (298 \text{ K}) / \text{kJ/mol}$	$S_b (298 \text{ K}) / \text{J/K}\cdot\text{mol}$	$\Delta_B G_b (298 \text{ K}) / \text{kJ/mol}$
SiH_2		273.333 ^a	207.48 ^a	256.046 ^d
SiH_4	-112.15 ^d	34.309 ^b	204.665 ^b	56.824 ^c
H_3SiCl	-30.35 ^d	-141.838 ^d	250.761 ^d	-119.292 ^d
H_2SiCl_2	8.35 ^d	-320.494 ^d	286.734 ^d	-294.900 ^d
HSiCl_3	33.15 ^b	-492.222 ^d	313.717 ^d	-464.899 ^d
SiCl_4	57.8 ^c	-662.746 ^c	330.938 ^c	-622.760 ^c
SiCl_2		-168.615 ^c	281.316 ^c	-180.356 ^c
SiHCl		54.945 ^a	251.329 ^a	55.631 ^d

2.4. Das quaternäre System

Die Synthese und die Eigenschaften der festen Verbindung oder Lösungsphase (QSP) bestehend aus den Elementen Si, Cl, H und dem Metall M wurden bis jetzt nur in den vorangegangenen Arbeiten von Röver [Röv02], Henneberg [Hen03], Köther-Becker [Köt07], Acker [Ack99] und Heimfarth [Hei09] untersucht und beschrieben. Folgende bestehende Erkenntnisse lassen sich zusammenfassen:

- Bei der Reaktion vieler Metalle mit einer $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre entstehen im Temperaturbereich von ca. 600 bis 1000 °C feste Verbindungen, die in Abhängigkeit von der Metallart unterschiedliche Mengen an Silicium, Chlor und Wasserstoff enthalten. Gemeinsames Merkmal ist die katalytische Aktivität der Verbindung in Bezug auf die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 zu HSiCl_3 .
- Übergangsmetalle, wie Ni, Cu, Co, Fe, W, Ta u. a., bilden stabile Silicide mit einem nachweisbaren geringen Cl-Gehalt.
- Sehr Cl-affine Metalle, wie die Erdalkalimetalle und die Seltenen Erdmetalle, reagieren zu den stabilen Metallchloriden, die aber bei der Reaktionstemperatur erhebliche Mengen Silicium und offenbar auch Wasserstoff lösen. Die sich bildende quaternäre Phase (QSP) kann eine Verbindung oder eine Lösungsphase (Lösungsmittel Metallchlorid) sein.
- Die Abscheidung von Silicium im oben angegebenen Temperaturbereich muss thermodynamisch so interpretiert werden, dass das chemische Potential des Siliciums in der Metallchloridmatrix erheblich erniedrigt ist. Das kann sowohl mit einer Lösungsphase als auch mit einer Verbindungsbildung durch die Ausbildung attraktiver Wechselwirkungen erklärt werden.
- Die QSP ist metastabil ($\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ sind positiv, d. h. entropiestabilisiert bei hohen Temperaturen). Sie zerfällt beim Abkühlen unterhalb von ca. 600 °C in kristallines Metallchlorid und Silicium in nanokristalliner und amorpher Form.
- Die QSP besitzt ausgezeichnete katalysierende Eigenschaften in Bezug auf die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 , die sich offenbar auch technisch nutzen lassen [Boh05a], [Boh05b]. Da nicht nur die Oberfläche sondern das gesamte Volumen der QSP an der Reaktion beteiligt ist und damit dynamisch Veränderungen im Volumen erfolgen, sind besondere Anforderungen an den Katalysatorträger zu stellen.
- Die Bindungen in der QSP besitzen wahrscheinlich überwiegend ionischen Charakter. Ein Argument dafür ist das Ergebnis, dass der Si-Gehalt und die Coulomb'sche Energie der Metallionen zueinander proportional sind. Die Wechselwirkungen in der QSP sollten daher überwiegend elektrostatischen Charakter besitzen.
- Der gelöste Wasserstoff kann wechselnd sowohl protischen als auch hydridischen Charakter besitzen.
- Von der Reaktionstemperatur langsam abgekühlte und abgeschreckte Proben der QSP unterscheiden sich insbesondere im H-Gehalt, in der Kristallinität, Reaktivität gegenüber Wasser und ihrem thermischen Zersetzungsverhalten. Die folgende Übersicht weist diese Unterschiede qualitativ aus:

Eigenschaft	Abgekühlte Probe	Abgeschreckte Probe
H-Gehalt	→	
Kristallinität	←	
Reaktivität	→	
Zersetzung	→	

- Thermische und strukturelle Untersuchungen weisen aus, dass die ternären Hydridchloride eine Basis bei der Genese und eine der Schlüsselstellungen bei den Eigenschaften der QSP einnehmen. Speziell im System Ba-Si-Cl-H wurde das Hydridchlorid als Reaktionsschicht zweifelsfrei nachgewiesen.
- Erste thermodynamische Modellierungsversuche der QSP als Lösungsphase waren nur dahingehend erfolgreich, dass die Metastabilität annähernd und der Si-Gehalt richtig wieder gegeben werden, dagegen ist der berechnete H-Gehalt in Abhängigkeit von der Temperatur unrealistisch.
- Die Zersetzung der QSP bei der Abkühlung führt zum reinen Metallchlorid und zum nanokristallinen Silicium. Die Trennung der beiden Bestandteile kann sowohl durch Wasser (optimal offensichtlich schwach sauer) als auch durch niedrige Alkohole erfolgen.
- Das abgetrennte Silicium ist agglomeriert, die primäre Kristallitgröße beträgt aber nur 4 bis 10 nm. Die Oberfläche der Kristallite lässt sich durch chemische Reaktionen modifizieren [Hei09].

3. Begründetes Untersuchungsprogramm

Um die Bildungsbedingungen, Eigenschaften und Beschaffenheit der quaternären Phase näher zu charakterisieren, ist eine systematische Vorgehensweise in der Weise sinnvoll, dass alle Untersuchungen über die Reihe der Erdalkalimetallsysteme Mg, Ca, Sr und Ba ausgedehnt werden. Erstmals wird das Mg-System unter diesem Aspekt einbezogen.

A. Ergänzende Untersuchungen zur Systematik in den binären und ternären Systemen

Wie bereits in den Kapiteln 2.2. und 2.3. angeführt, sind eigene ergänzende Untersuchungen zu den Systemen Metall-Silicium, Metall-Wasserstoff und Metall-Chlor-Wasserstoff zum besseren Verständnis notwendig. Die Ergebnisse wurden in den entsprechenden Kapiteln aufgeführt und ausgewertet bzw. interpretiert.

B. Systematik in der Reihe der Erdalkalimetalle

Ausgangsbasis der vorliegenden Untersuchungen sind die Ergebnisse von Köther-Becker [Köt07], deren wichtigste Teile aber auf die katalysierenden Eigenschaften der QSP fokussiert waren. In der Reihe der Erdalkalimetalle kann oft eine systematische Änderung der stofflichen und reaktiven Eigenschaften vorausgesetzt werden, deren Kenntnis die Diskussion und Interpretation erleichtern sollte. Bei der Betrachtung der binären und ternären Systeme konnte diese Tatsache bereits an einigen Beispielen demonstriert werden. Abbildung 35 zeigt z. B. die Abhängigkeit der freien molaren Bildungsenthalpie der Metallchloride von der Art des Kations.

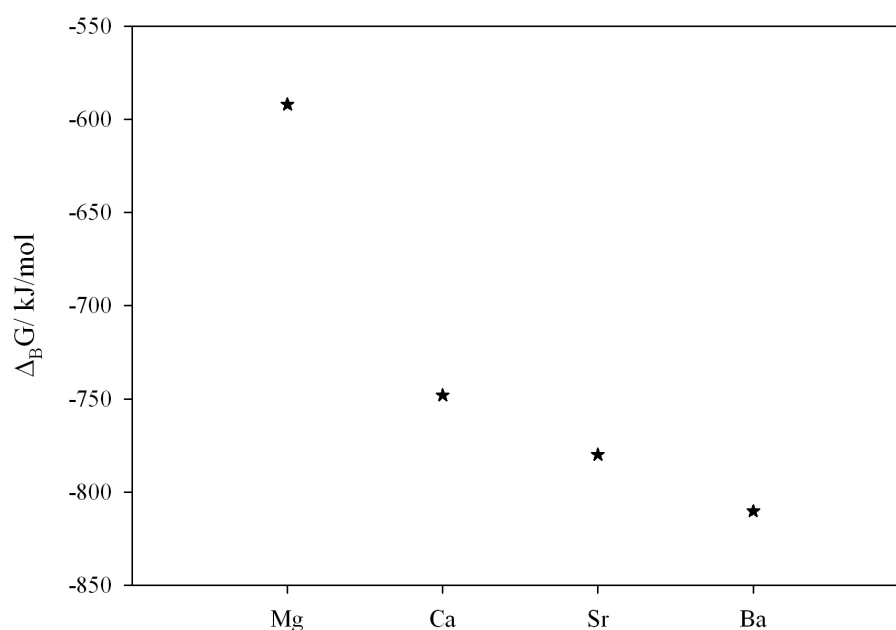


Abbildung 35: Abhängigkeit der freien molaren Bildungsenthalpie der festen Metallchloride

Diese Abhängigkeit steht stellvertretend für den generellen Trend in den energetischen und anderen Eigenschaften der Erdalkalimetallverbindungen. Eine Ausnahme bilden auf Grund struktureller Eigenheiten die Erdalkalimetallsilicide. Wie auch in dem gewählten Beispiel erkennbar, besteht ein Charakteristikum darin, dass die Eigenschaftsänderung vom Magnesium zum Calcium am größten ist. Anders ausgedrückt heißt das, dass die Magnesiumsysteme eine gewisse Sonderrolle einnehmen.

C. Synthese und Bedingungen

Basierend auf den bisherigen Kenntnissen zur katalysierten Hydrodehalogenierung werden die Erdalkalimetalle unter einer $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre umgesetzt. Der Fokus liegt hierbei auf den Metallen Magnesium und Calcium. Zusätzlich werden auch Yttrium und CaSi_2 in das Untersuchungsprogramm aufgenommen (s. a. Kapitel 1).

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen [Köt07] kann die Syntheseführung entsprechend abgeändert werden. Die Reaktion selbst kann mittels kalorimetrischer Methoden (DTA, DSC) verfolgt werden.

Die Abscheidung von nanokristallinem Silicium selbst soll auf Abhängigkeit von Aufheiz- und Abkühlregime, Temperatur, Metallart und Eduktverhältnis hin untersucht werden. Das Auffangen des Produktgases in trockenem Toluol für ausgewählte Synthesen kann Aufschluss über die Produktgaszusammensetzung geben.

D. Synthesebedingungen und Produkteigenschaften

Das Reaktionsprodukt (wie bereits vereinbart als QSP bezeichnet), ist nur bei hohen Temperaturen unter den Synthesebedingungen stabil. Beim Abkühlen zerfällt es in Metallchlorid und Silicium in nanokristalliner Form. Die Hochtemperaturphase kann durch Quenchen, z. B. in Eiswasser, auf Raumtemperatur erfasst werden. Beide Phasen (α -Phase und β -Phase) können anschließend qualitativ und quantitativ analysiert werden.

Eine umfassende Charakterisierung ist hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, Oberflächenzuständen und Heterogenität der Probe notwendig. Für die chemische Analyse wird außer ICP-OES, Ionenchromatographie, REM-EDX auch erstmalig eine Charakterisierung mittels XPS getestet.

Auf der La-QSP wurden mittels ESR freie Ladungsträger („dangling bonds“) gefunden, die eine hohe Reaktivität des Siliciums bedingen [Röv02], [Hah08], [Hei09]. Für die QSP auf Basis der Erdalkalimetalle können ESR-Spektren bzw. IR-Spektren (DRIFT-Reaktionszelle) Aufschluss über eine Oberflächenbelegung geben.

E. Thermodynamische Berechnungen

Die Planung und Interpretation der Ergebnisse soll durch thermodynamische Modellierungsberechnungen unterstützt werden. Vorausberechnungen erlauben das Untersuchungsprogramm gezielter zu entwerfen und gleichzeitig zu straffen. Wie in vorangegangenen Arbeiten ausgewiesen, können erfolgreiche Optimierungsrechnungen eine Entscheidungsgrundlage bei alternativ möglichen Interpretationen sein bzw. zu detaillierteren Erkenntnissen führen.

Grundlage der thermodynamischen Modellierung der quaternären Systeme bilden die Daten der binären und zum Teil ternären Systeme. Wie schon in den Kapiteln 2.2. und 2.3. ausgewiesen, stellen die Streuung der bekannten thermodynamischen Daten und die nicht eindeutigen Lösungen von Optimierungsrechnungen die größten Hindernisse für das Erzielen von stichhaltigen Ergebnissen dar.

Ein Ansatz für die Modellierung des quaternären Systems besteht zunächst in der Annahme einer Lösungsphase des Siliciums im Metall(hydrid)chlorid. Als zweite Möglichkeit wird eine quaternäre Verbindung $MSi_xCl_yH_z$ angenommen. Schließlich kann eine dritte Möglichkeit in Erwägung gezogen werden, die in der Annahme eines eutektischen Systems aus Silicium und Metallchlorid besteht.

F. Elektrochemie

In ersten Ansätzen der chemischen Analyse [Köt07] wurde gezeigt, dass im System der Wasserstoff sowohl protisch als auch hydridisch vorliegen kann. Weiterführende Aussagen können aus elektrochemischen Messungen abgeleitet werden. Bevorzugtes System für die erstmalige Untersuchung wird das System $CaCl_2-H_2-SiCl_4$ sein. Der Schmelzpunkt des wasserfreien $CaCl_2$ liegt mit 775 °C im Temperaturbereich der Hydrodehalogenierung und das Salz selber ist unter Einhaltung aerober Bedingungen am besten handhabbar.

Die Verwendung geeigneter Elektrodenmaterialien ist auf Grund der Silicidbildung vieler Metalle stark eingeschränkt. Aus der Arbeit von Köther-Becker können Tantal und Wolfram als geeignete Materialien abgeleitet werden. Diese bilden zwar auch Silicide, aber entsprechend der sehr hohen Aktivierungsenergie von $325 \pm 20\text{ kJ/mol}$ für Ta bzw. $397 \pm 16\text{ kJ/mol}$ für W [Köt07] ist die Bildungsgeschwindigkeit im untersuchten Temperaturbereich äußerst gering.

Zusätzlich können über Anwendung bekannter elektrochemischer Gesetze, wie z. B. das erste Faraday'sche Gesetz, Aussagen über den Reaktionsumsatz verbunden mit einer Optimierung der Synthese getroffen werden.

Die Bestimmung von Strom-Spannungskurven auch in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgte unter der Zielstellung, Aussagen zu den Teilreaktionen (im einfachsten Falle Oxidation und Reduktion), zum Stoffumsatz in Abhängigkeit von Temperatur und Aggregatzustand der QSP zu erhalten. Ergänzend dazu sollte die Wechselstromleitfähigkeit gemessen werden, um den Aggregatzustand der QSP zu identifizieren und um zusätzliche Aussagen zum Transportmechanismus zu erhalten.

4. Der Reaktor und das Syntheseregime

Für die Synthese der QSP konnte auf eine vorhandene experimentelle Basis zurück gegriffen werden. In Vorgängerarbeiten [Ack99], [Röv02], [Köt07] wurde eine Apparatur mit dem Kernstück Strömungsreaktor entwickelt, die mit geringen Abweichungen weiter verwendet wurde. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem experimentellen Aufbau und den grundlegenden Betrachtungen der Synthese. Die Metastabilität des stofflichen Systems erforderte ein gezieltes Syntheseregime um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Die korrosiven Eigenschaften von $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ stellten spezielle Anforderungen an das Material und es kamen nur Funktionsteile aus Edelstahlrohren, PTFE und Quarzglas in Frage.

Nach der Synthese ist die Abtrennung des nanokristallinen Siliciums aus der Metallchloridmatrix erforderlich. Auf Grund der hohen Dispersität des Siliciums sind spezielle Anforderungen zu beachten.

4.1. Experimenteller Aufbau

Die experimentelle Grundlage zur Abscheidung von nanokristallinem Silicium bildet eine geschlossene Syntheseapparatur mit integriertem Strömungsreaktor (s. Abbildung 36).

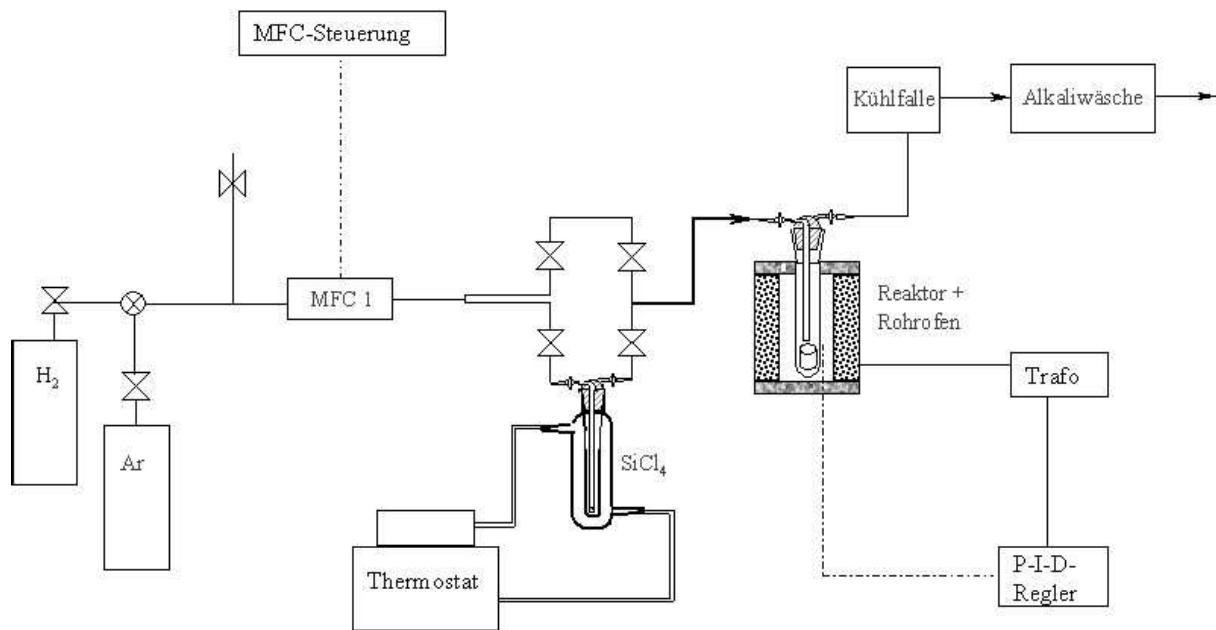


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Syntheseapparatur

Über einen Massflowcontroller (MFC der Firma Bronkhorst, Durchlass 4 l/h H_2 , regelbar über MFC-Steuerung, Eigenbau) können alternativ Wasserstoff oder Argon als Trägergas zugeführt werden. Beide Gase können mittels Bubbler mit SiCl_4 (Sigma Aldrich; 99%) gesättigt werden. Das definierte Gasmisch wird anschließend in den Reaktor geleitet. Der

Dampfdruck des Siliciumtetrachlorids (Einzelheiten s. Anhang IX) kann durch Temperaturwahl mittels eines Thermostaten (Wasserbad) eingestellt werden. Die bevorzugte Reaktivgaszusammensetzung lag bei einem Verhältnis $H_2 : SiCl_4$ von 4 : 1.

Tabelle 20: Abhängigkeit des $SiCl_4$ -Dampfdrucks und des Eduktverhältnisses $H_2 : SiCl_4$ von der Thermostatierbadtemperatur

$\vartheta / ^\circ C$	5	10	15	20	25
$p(SiCl_4) / \text{bar}$	0.132	0.166	0.207	0.257	0.316
$p(H_2) / \text{bar}$	0.868	0.834	0.793	0.743	0.684
Verhältnis $H_2 : SiCl_4$	6.6 : 1	5 : 1	4 : 1	3 : 1	2 : 1

Das Reaktionsgefäß bestand aus einem einseitig geschlossenen Quarzglasrohr, in dem das Metall in einem Korundtiegel platziert und mit dem Eduktgas umgesetzt wurde. Der gesamte apparative Aufbau ermöglichte eine anaerobe Handhabung der Edukte bzw. Produkte. Die Temperatursteuerung erfolgte im Scan und isotherm mit einem PID-Regler (Modell CN 76000, Firma Omega). Der Regler erlaubte die Einstellung von Temperaturprogrammen. Temperaturmessfühler war ein Ni-Ni/Cr-Thermoelement der Firma TMH.

Wie die Untersuchungen zeigten, war auf Grund der Hydrolyseempfindlichkeit bzw. der hygroskopischen Eigenschaften der Metallchloride der Einsatz von Metallen vorzuziehen, die *in situ* im H_2 - $SiCl_4$ -Strom zunächst hydriert und dann chloriert wurden. Um möglichst vollständige Umsätze zu erzielen, wurden die Metalle vorher aufgemahlen. Für die Umsetzung der Erdalkalimetalle mit dem Gasgemisch mussten Korundtiegel verwendet werden, um die Silikatbildung durch Reaktion des Metalls mit dem Quarzglas zu vermeiden. Jedoch besitzen gerade die flüssigen Erdalkalimetallchloride die Eigenschaft, in Korundtiegeln nach oben zu „kriechen“, was neben dem relativ hohen Sublimationsdampfdruck bei der Synthese und den thermoanalytischen Untersuchungen der QSP zu beachten ist.

4.2. Versuchsprogramm

Zur Systematisierung und Interpretation von Abhängigkeiten wurde die vollständige Reihe der Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr und Ba in das Untersuchungsprogramm integriert.

Aus der Literatur war bereits die Umsetzung von $CaSi_2$ mit $SiCl_4$ zu amorphem und kristallinem Silicium bekannt [Lan58], [Hua07].



Das Silicid wurde daher als Reaktand in das Arbeitsprogramm aufgenommen. Um eine Analogie zum intensiv untersuchten Lanthansystem aufzuzeigen, wurde das Yttriumsystem untersucht.

Im quaternären System M-Si-Cl-H ist auf Grund der Komplexität des Reaktionssystems und der Metastabilität der Produkte eine systematische Vorgehensweise zwingend notwendig. Damit zufällige Abhängigkeiten von Zusammensetzung der Gasphase und Temperaturen im Verlauf der Synthese weitgehend ausgeschlossen werden konnten, wurde nach dem in Abbildung 37 dargestellten Reaktionsschema gearbeitet.

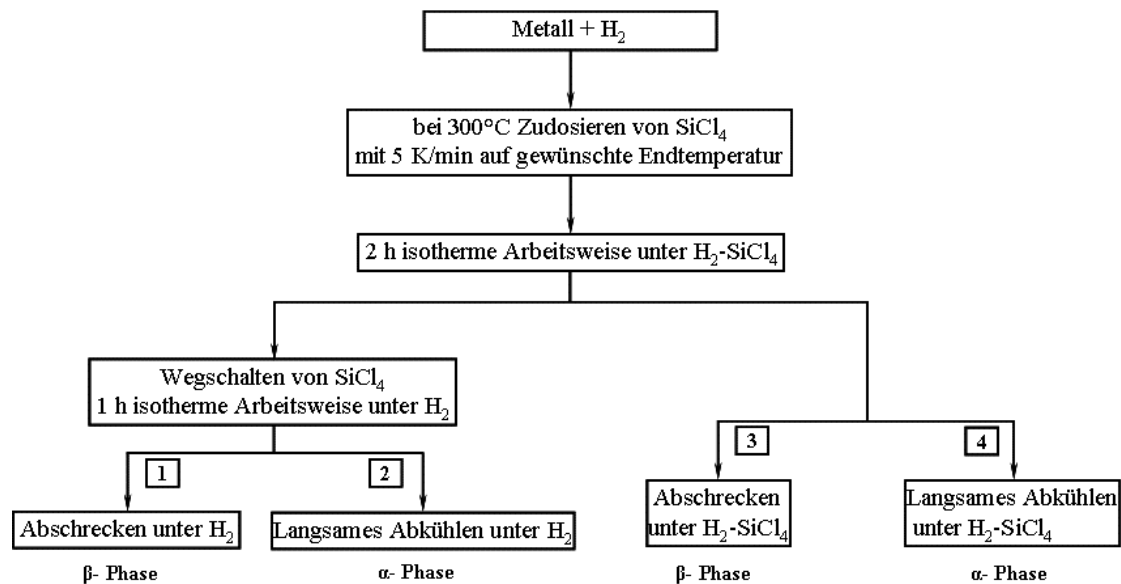


Abbildung 37: Reaktionsschema zur Abscheidung von nk-Si in Metall(hydrid)chloriden

Ausgehend von diesem Reaktionsschema wurden verschiedene Synthesen in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Abkühlregime durchgeführt. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden daher die untersuchten Proben nach diesen Kriterien benannt. Die ersten Buchstaben bezeichnen das Metall, dann folgt die Synthesetemperatur und schließlich mit zwei Buchstaben die Art der Abkühlung. Die Abkürzung Mg800km bezeichnet z. B. eine Mg-QSP, die bei 800°C synthetisiert und unter H₂-SiCl₄-Atmosphäre abgekühlt wurde. Für die Art des Abkühlens nach Weg 1 gilt das Kürzel „so“, Weg 2 „ko“, Weg 3 „sm“ und Weg 4 „km“ (s...abgeschreckt; k...abgekühlt; m...mit bzw. o...ohne SiCl₄). Die Synthesetemperatur wurde zwischen 600 und 900 °C in 50 K-Schritten variiert.

Die Quench- bzw. Abschreckversuche hatten zum Ziel, die Hochtemperaturphase quantitativ zu erfassen und analysieren zu können. Diese Phase wird im weiteren Verlauf als β-Phase

bezeichnet. Das Quenchen erfolgte nach Beendigung der isothermen Haltezeit, die für die Erdalkalimetalle auf 2 h reduziert werden konnte. Das Quenchen erfolgte in der Weise, dass das gesamte heiße Quarzrohr innerhalb von ca. fünf Sekunden in Eiswasser eingetaucht wurde. Diese Prozedur war gut reproduzierbar.

4.3. Extraktion des nk-Siliciums

Das Reaktionsprodukt besteht aus nanokristallinem Silicium in einer Metallchloridmatrix. Neben den katalytischen Eigenschaften der QSP liefert die Methode hochdisperse Siliciumpartikel, deren Oberfläche freie Ladungsträger („dangling bonds“) oder eine Wasserstoffbelegung aufweist. Für eine potentielle Anwendung dieses Siliciums z. B. in amorphen Dünnschichtsolarzellen besteht die Notwendigkeit der Abtrennung des Metallsalzes. Henneberg und Röver gelang eine einfache Abtrennung durch das Lösen in verdünnter Essig- bzw. Salzsäure unter Verlust der amorphen Eigenschaften und Agglomeration [Ack00], [Röv02], [Hen03]. Abbildung 38 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm einer mit verdünnter Essigsäure extrahierten Mg-QSP im Vergleich zu einer unbehandelten Probe.

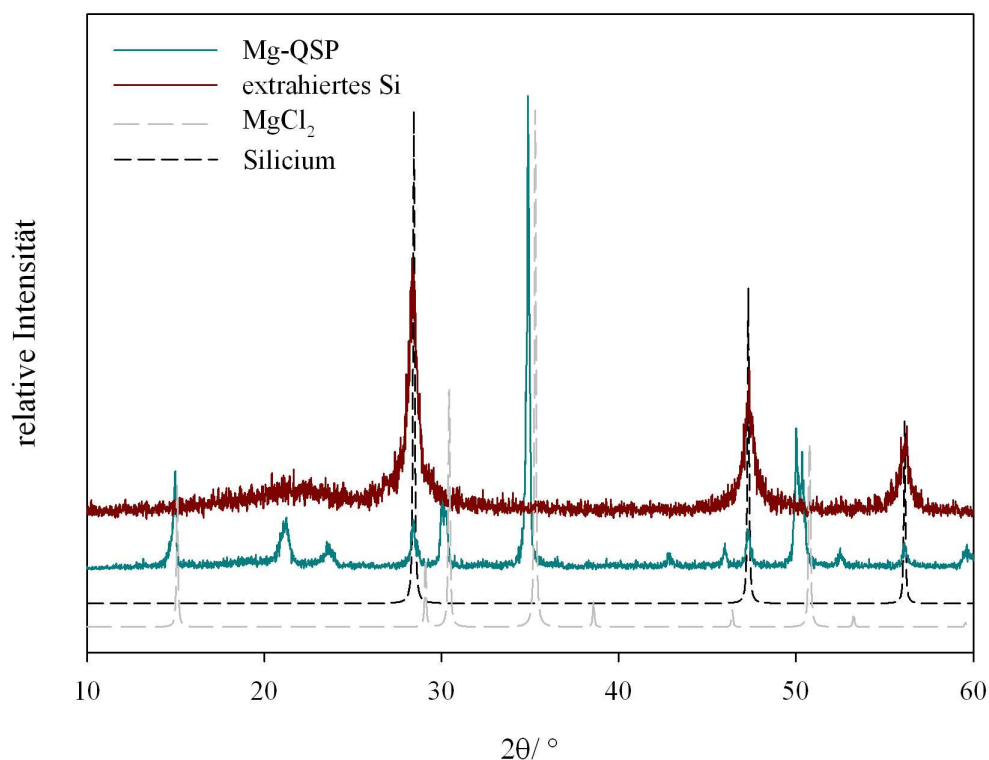


Abbildung 38: Röntgenpulverdiffraktogramm einer mit verdünnter Essigsäure extrahierten Mg-QSP-Probe (Daten der Diffraktogramme von Si aus [Toe01] und von MgCl₂ aus [Wyc63])

Es ist zu erkennen, dass die Abtrennung vom Metallchlorid quantitativ erfolgte. Es sind ausschließlich leicht verbreiterte Reflexe von Silicium zu erkennen. Die REM-Aufnahme des abgetrennten Siliciums ist in Abbildung 39 dargestellt.

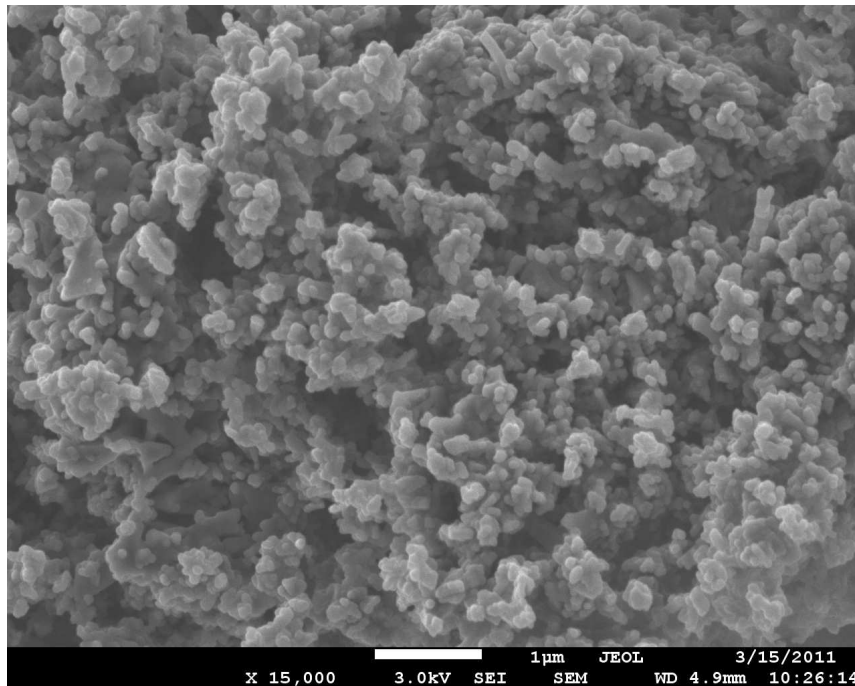


Abbildung 39: REM-Charakterisierung von extrahierten Si-Partikeln

Die Partikelgröße kann mit 100 bis 400 nm abgeschätzt werden. EDX-Messungen weisen an der Oberfläche einen markanten Sauerstoffgehalt aus (49 Ma-% Sauerstoff und 48 Ma-% Silicium; das entspricht einer 1:1-Verbindung „SiO“). Geringe Spuren von Magnesium und Chlor konnten im Bereich von 1 Ma-% ebenfalls nachgewiesen werden. Die Sättigung der Silicium-Oberfläche mit Sauerstoff zeugt von der hohen Reaktivität der Siliciumpartikel. Sie ist begleitet von einer Agglomeration wie schon bei Heimfarth beschrieben [Hei09].

Der Sauerstoffgehalt kann erheblich gesenkt werden, wenn mit absolutem Alkohol extrahiert wird [Hei09]. Dieses Extraktionsverfahren wurde teilweise auch auf die Erdalkalimetall-QSP angewendet. Insbesondere erfolgte auf diese Weise die Extraktion der CaSi_2 -QSP. Die resultierenden Siliciumproben wurden für Reaktivitätsmessungen in Bezug auf Methylchlorid eingesetzt [Spr07].

Für die Extraktion wurde die Anwendung von „klassischen“ Komplexbildnern wie Citronensäure und EDTA eruiert. Im ^1H -NMR-Spektrum sollte die Komplexbildung spektroskopisch nachweisbar sein. Dazu wurde für EDTA als nichtwässriges Lösungsmittel Diethylether (über Natrium/ Benzophenon getrocknet) verwendet. Es wurde eine gesättigte

Lösung von EDTA im absoluten Diethylether hergestellt und mit CDCl_3 als NMR-Lösungsmittel (chemische Verschiebung 7.24 ppm [Hes95]) versetzt. Zur Überprüfung einer Komplexbildung wurde die Lösung anschließend mit CaCl_2 bzw. der Ca-QSP versetzt. Abbildung 40 zeigt die entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. In Tabelle 21 sind die theoretischen und experimentell gefundenen chemischen Verschiebungen von Diethylether und EDTA aufgezeigt.

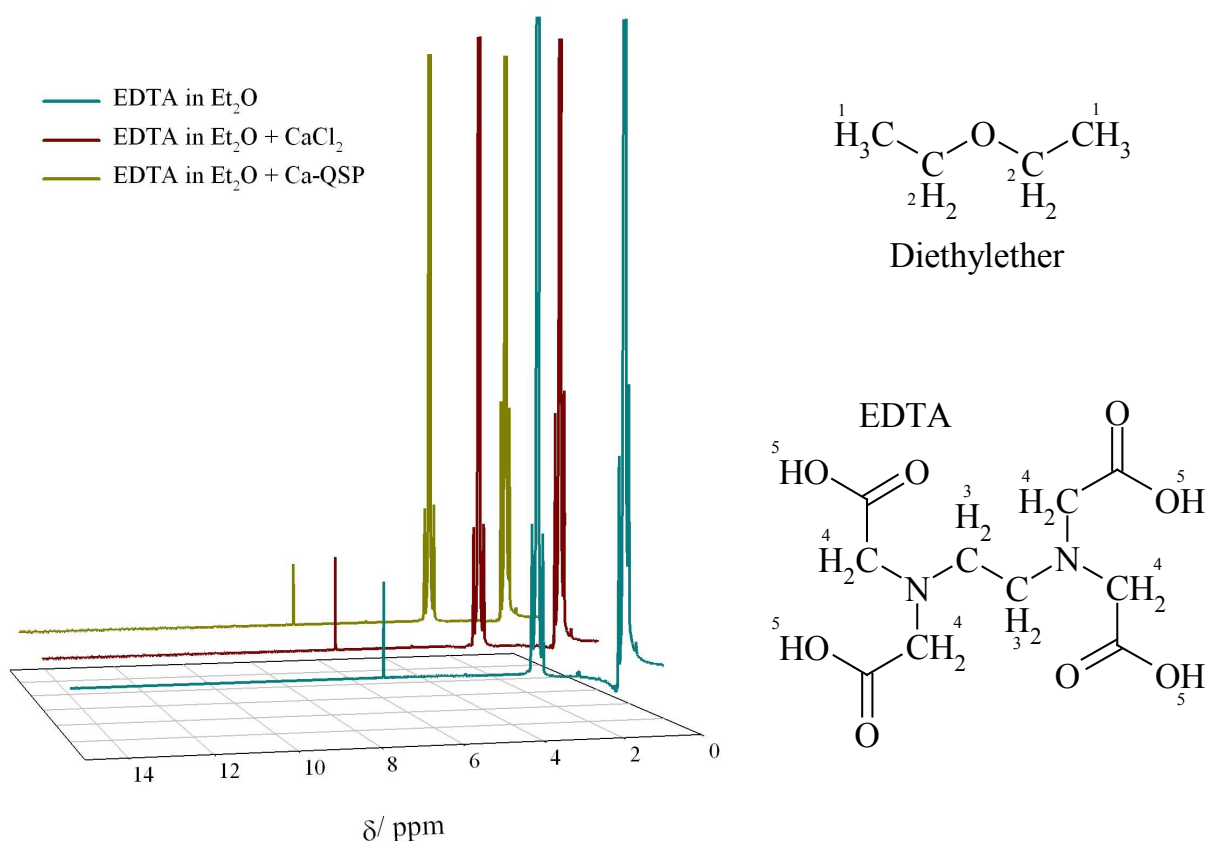


Abbildung 40: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Extraktionsversuche mit EDTA

Tabelle 21: Chemische Verschiebung und Integralhöhen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Extraktionsversuche (Werte für Diethylether aus Durchschnitt über alle drei Messungen)

Wasserstoffatom Nummer	Chemische Verschiebung aus Inkrementberechnung/ ppm [Hes95]	Experimentelle chemische Verschiebung/ ppm	Theoretisches Verhältnis der Protonen	Integralhöhen/ cm
1	1.16	1.05 – 1.1	6	1.55
2	3.36	3.32 – 3.38	4	2.4
3	2.7	2.776 [SDBS]	4	nicht bestimmbar
4	3.05 (1.25 + 0.8 + 1.0)	3.466 [SDBS]	8	
5	9-17	3.5 [SDBS]	4	

Die Signale des Diethylethers bei rund 1.13 ppm und 3.36 ppm sind dominant. Andere Signale im Bereich von 2 bis 4 ppm konnten nicht entdeckt werden.

EDTA gibt bei Komplexierung mit Metallionen die Protonen der Carboxylgruppen ab und ein sechsgliedriger Chelatkomplex wird gebildet. Dadurch ändert sich die chemische Umgebung verbunden mit einer markanten Änderung des $^1\text{H-NMR}$ -Signals. Dies konnte aber mit NMR nicht nachgewiesen werden. Eine eindeutige Aussage über die Abtrennung der Siliciumpartikel aus der QSP mittels EDTA kann bisher nicht getroffen werden.

Die bisher genannten Extraktionsmethoden weisen zwei entscheidende Nachteile auf: Die Agglomeration der Siliciumnanopartikel und die Absättigung der „dangling bonds“ zu H- oder OH-Gruppen. Eine lösungsmittelfreie Extraktionsmethode bietet die Sublimation der Erdalkalimetallchloride im Hochvakuum. In Abbildung 41 sind die berechneten Sublimationsdampfdrücke der Erdalkalimetallchloride dargestellt.

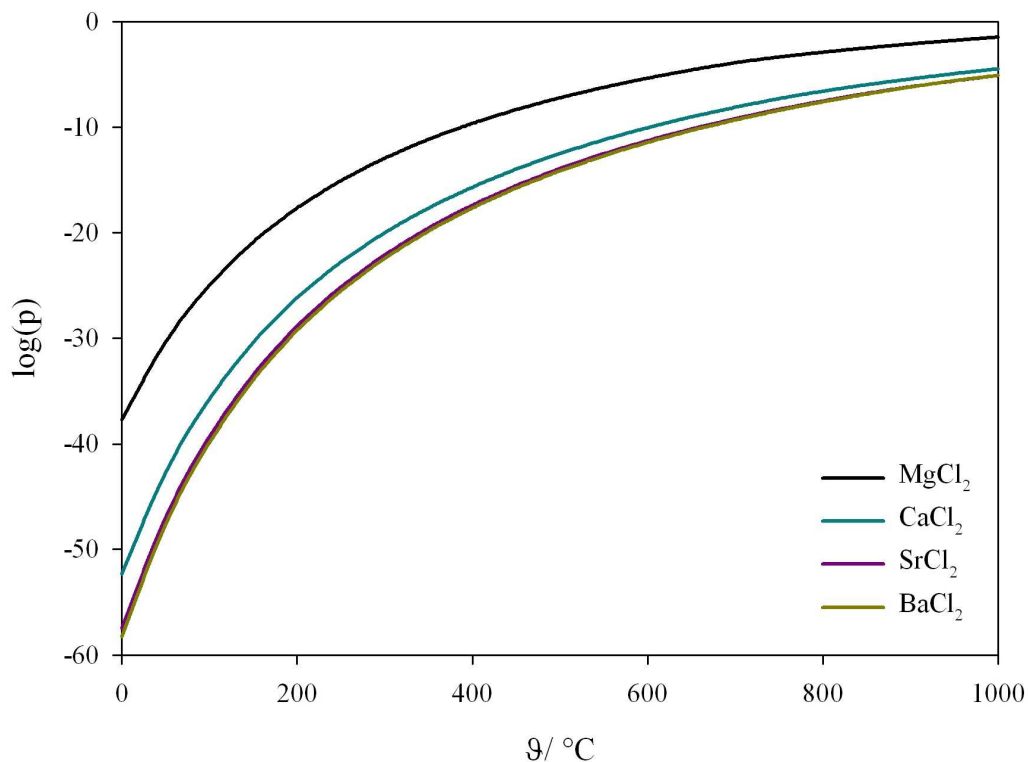


Abbildung 41: Berechnete Sublimationsdampfdrücke der Erdalkalimetallchloride¹³

MgCl₂ weist den höchsten Sublimationsdampfdruck der betrachteten Metallchloride auf und deshalb wurde eine Mg-QSP-Probe näher untersucht. Dazu wurde eine Probe im Korundtiegel in ein Quarzglasrohr überführt und im Hochvakuum (10^{-5} Torr) für einige Stunden bei 620 °C

¹³ (Berechnung der Gleichung $\text{MCl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MCl}_2(\text{g})$ im Programm HSC [HSC51])

gehalten. Reines MgCl_2 sublimierte am kalten Quarzglas und ein braunes Pulver verblieb im Tiegel. Gravimetrisch nachweisbar erfolgte die Sublimation quantitativ. Dementsprechend weist das Röntgenpulverdiffraktogramm (s. Abbildung 42) nur Reflexe von kristallinem Silicium und MgO aus, welches offensichtlich durch das Ausgangsmaterial eingetragen wurde.

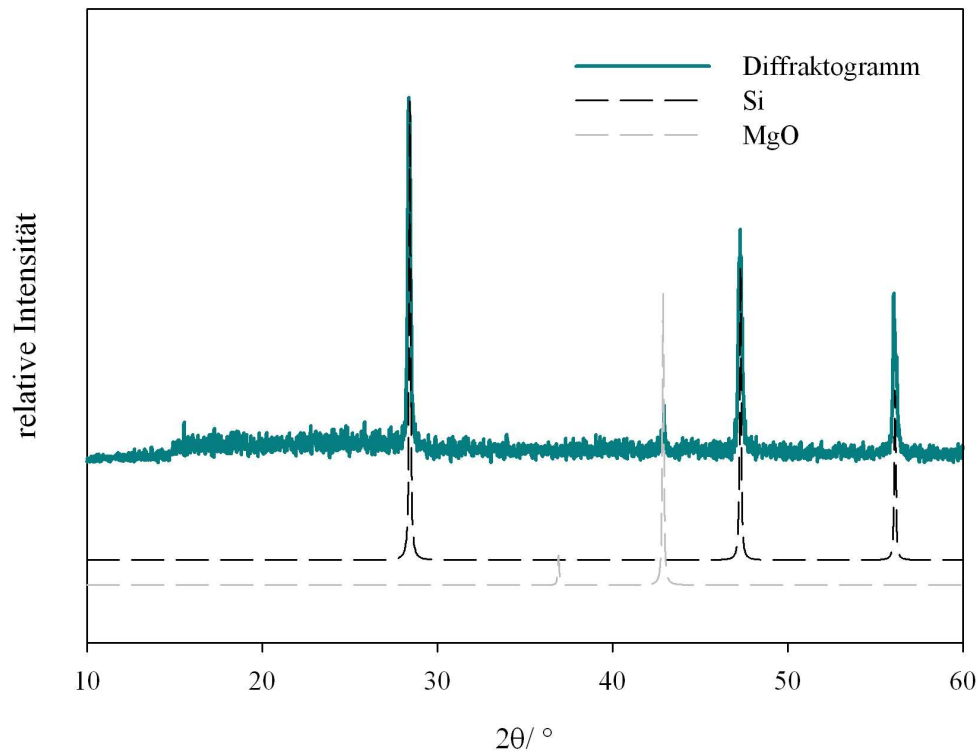


Abbildung 42: Röntgenpulverdiffraktogramm des Sublimationsrückstandes (Daten der Diffraktogramme von Si aus [Toe01] und von MgO aus [Tsi98])

Die scharfen Röntgenreflexe deuten aber gleichzeitig auf eine Umwandlung amorph zu kristallin hin. Der erhöhte Energieaufwand und die Zunahme der Kristallinität des Siliciumpulvers weisen die Grenzen dieser Extraktionsmethode auf.

Vorteilhaft aber ist, dass man den bestimmten Masseverlust von durchschnittlich 74.1 Ma-% (Mittelung über fünf Versuche) eindeutig sublimierten MgCl_2 und in geringen Mengen auch Wasserstoff zuordnen kann. Damit ergibt sich die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung des Siliciumgehaltes, der in diesem Falle mit einem Wert von 25.9 Ma-% realistisch ist (s. a. Kapitel 5.2.2.).

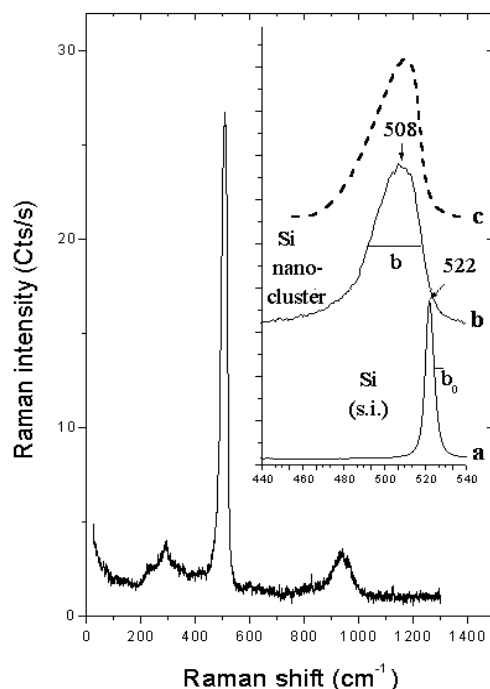
5. Charakterisierung der QSP

Die Erkenntnisse zu den Bildungsbedingungen des nanokristallinen Siliciums sind noch sehr lückenhaft. Wahrscheinlich ist eine metastabile Phase, die beim Abkühlen in Metallchlorid und nanokristallines Silicium zerfällt. Offensichtlich haben auch die Synthesebedingungen einen Einfluss auf die Eigenschaften der QSP. Um diesbezügliche Aussagen treffen zu können, ist eine hinreichende Charakterisierung der QSP notwendig. Dazu zählen neben der Partikelgrößenbestimmung auch die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sowie Charakterisierung der Morphologie und Oberflächenzustände der QSP.

5.1. Partikelgrößenbestimmung

Die Bestimmung der Primärkristallitgröße erfolgte mit der etablierten Methode auf Grundlage der Ramanstreuung. Die in einem Gitter vorherrschenden Gitterschwingungen entsprechen im Teilchen-Welle-Dualismus Phononen. Dabei unterscheidet man im Festkörper zwischen tieffrequenten (akustischen) und hochfrequenten (optischen) Phononen. Die optischen Phononen sind an ein unendliches Gitter geknüpft und sind Raman-aktiv. Sie zeigen eine geringe Dispersion, im Gegensatz zu den akustischen Phononen, die eine hohe Energieabhängigkeit zeigen.

Abbildung 43a zeigt ein typisches Raman-Spektrum für kristallines Silicium mit einer starken Bande bei 522 cm^{-1} , die der Ramanstreuung erster Ordnung der optischen Phononen entspricht.



- a...Einkristallines Silicium, Peak-Frequenz 522 cm^{-1} , Halbwertsbreite 3 cm^{-1}
- b...Siliciumnanocluster, Peak-Frequenz 508 cm^{-1} , Halbwertsbreite 27 cm^{-1}
- c...Modellierte Kurve

Abbildung 43: Raman-Spektrum von Silicium bzw. Siliciumnanopartikeln [Ack00], [Röv02]

Die beiden schwächeren Banden (290 cm^{-1} und 935 cm^{-1}) resultieren aus der Streuung von akustischen und weiteren optischen Phononen [Röv02].

Werden die Teilchen kleiner, muss zwangsläufig die Oberfläche größer werden und die Energie der optischen Phononen verschiebt sich zu geringeren Energien. Dies hat eine Frequenzverschiebung mit gleichzeitiger Verbreiterung der Ramanbanden zur Folge wie in Abbildung 43b ersichtlich. Über das Confinement-Modell¹⁴ kann Kurve c mit dem Parameter Teilchengröße berechnet werden. Diese Methode wurde erfolgreich für die Kristallitgrößenbestimmung von Silicium angewendet. Nähere Einzelheiten und Berechnungsgrundlagen sind [Ack00], [Röv02] und [Irm07] zu entnehmen. Die Existenz von amorphem Silicium wird durch das Auftreten einer Bande zwischen 490 und 500 cm^{-1} angezeigt.

Gemessen wurde mit dem Ramanspektrometer Labram HR800 (Nd:YAG-Laser $\lambda = 532\text{ nm}$, Leistungen $< 100\text{ }\mu\text{W}$). Abbildung 44 zeigt die gemessenen Raman-Spektren der verschiedenen Proben, inkl. einer Lanthan-QSP sowie extrahiertes Silicium (aus einer La-QSP extrahiert; Kurve K).

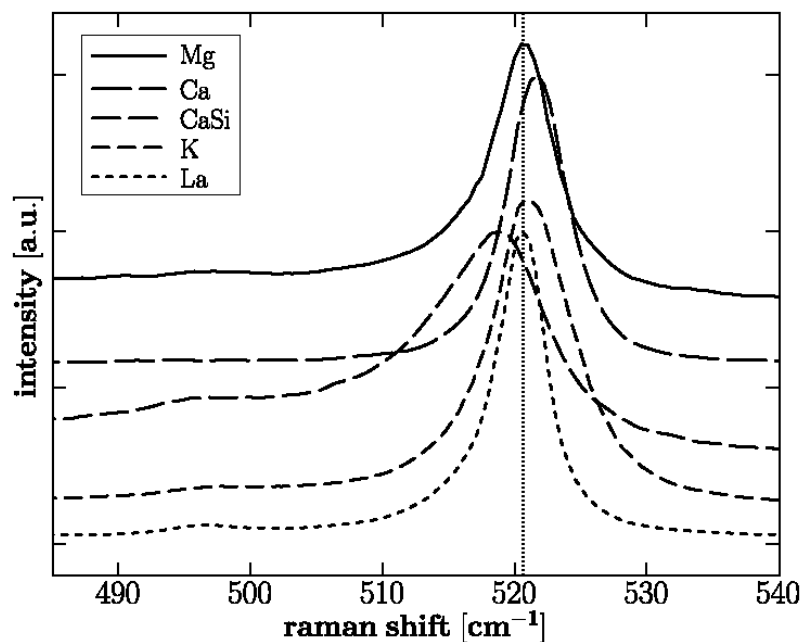


Abbildung 44: Raman-Spektren zur Bestimmung der Partikelteilchengrößen an verschiedenen Syntheseprodukten (K...extrahiertes Silicium; La-QSP und extrahiertes Silicium stammen von Heimfarth [Hei09]; Spektren der Mg-, Ca- und CaSi_2 -QSP diese Arbeit)

Die Auswertung der Spektren ergibt die in Tabelle 22 zusammengefassten Ergebnisse.

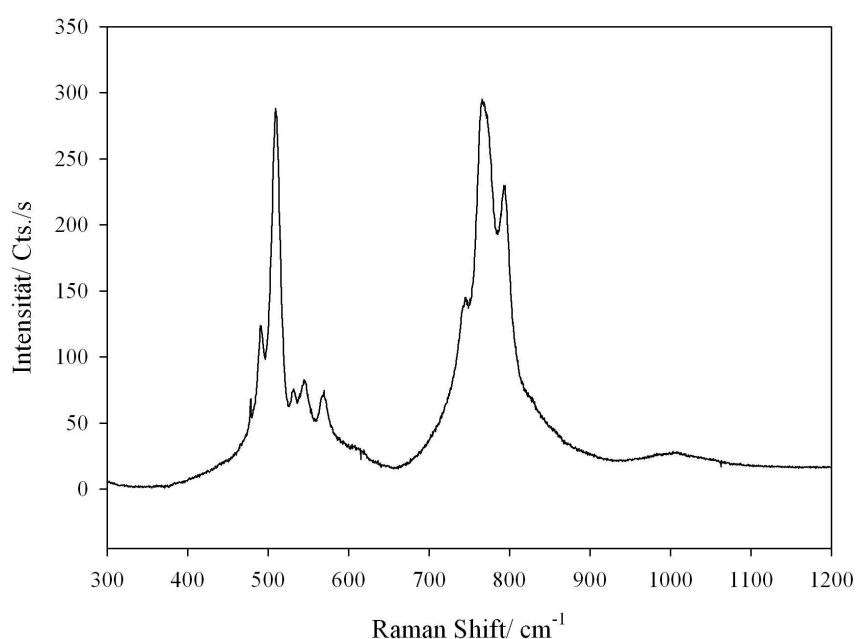
¹⁴ im konkreten Fall: Confinement-Modell CM-II unter Annahme kugelförmiger Teilchen

Tabelle 22: Ergebnisse der Raman-Messungen

Probe	Teilchengröße/ nm	Anteil nanokristallin (amorph) : kristallin
Mg-QSP	8	2 : 1
Ca-QSP	> 10	nur kristallin
CaSi ₂ -QSP	6	3 : 1
La-QSP	7	1 : 1
extrahiertes Si aus La-QSP	> 10	1 : 1

Die Partikelgröße des extrahierten Siliciums zeigt ein Kristallwachstum an. Dieses ungewöhnliche Verhalten erfolgt offensichtlich in der heterogenen Lösung. Hinweise auf derartige Prozesse lieferten Laserstreuexperimente. Die Streuung ist zeitabhängig und weist auf ein Partikelwachstum hin.

Bei der Bestimmung der Partikelgrößen einer Y-QSP-Probe resultierte ein unerwartetes Spektrum (Abbildung 45), das zum derzeitigen Stand nicht vollständig interpretiert werden kann. Ergebnisse an vier verschiedenen Probenpositionen waren identisch. Eine charakteristische Bande des Siliciums bei 520 cm^{-1} konnte nicht detektiert werden. Da die Intensitätsverhältnisse bei jeder Messung gleich sind, ist nicht von einer Verunreinigung auszugehen. Die Möglichkeit einer Y-Si-Spezies kann nicht ausgeschlossen werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind in der Literatur keine Angaben zu Raman-Spektren von Y-Si-Spezies zu finden.

**Abbildung 45:** Raman-Spektrum einer Y-QSP (Y750km)

5.2. Chemische Zusammensetzung

Für die quantitative analytische Charakterisierung der QSP wurden mehrere Lösungsansätze erarbeitet. Zum einen bietet die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) die Möglichkeit, eine Probe zerstörungsfrei als Festkörper zu charakterisieren. Nachteilig werden jedoch große Probenmengen (mindestens 7 g) benötigt, die eine möglichst homogene Verteilung aufweisen müssen. Eine Analyse mittels RFA war somit bei maximal 0.8 g QSP nicht anwendbar.

Zum anderen kann eine nasschemische Analyse (Silicium und die Metalle mittels ICP-OES, Chlor als Chlorid mittels IC) vorgenommen werden. Dazu muss die feste Probe jedoch in Lösung gebracht werden. Für eine Analyse des Chlors und der Erdalkalimetalle/ Yttrium reichte das Lösen in dest. Wasser, versetzt mit etwas verdünnter Essigsäure (Stabilisierung des Siliciums). Ein Aufschluss des Festkörpers mit NaCO_3 bzw. NaOH und anschließender Aufnahme in HCl führte zu fehlerhaften Si-Analysen. Vom Lösen der Probe in konz. Natronlauge wurde auf Grund desselben Problems abgesehen.

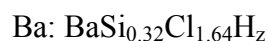
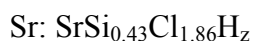
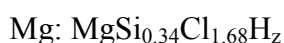
Ein geeignetes Lösungsmittel für Silicium ist $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Durch die Salpetersäure reagiert das Silicium zuerst zu SiO_2 nach Gleichung (5.1) und anschließend wird durch HF H_2SiF_6 gebildet (s. Gleichung (5.2)).



Die verwendete Ätzlösung bestand aus 5 ml 40%-ige HF -Lösung (7.06 mol/l); 8 ml 65%-ige HNO_3 -Lösung (7.17 mol/l) und 3 ml Wasser. Auf eine anschließende Titration, wie von Henßge et al. vorgeschlagen [Hen06], wurde verzichtet und das Silicium stattdessen per ICP-OES bestimmt.

5.2.1. Ergebnisse der chemischen Analyse mittels ICP-OES bzw. IC

Erste Ergebnisse der chemischen Analyse sind schon in Köther-Becker veröffentlicht worden [Köt07]. Die chemische Zusammensetzung wurde durch Aufschluss mit NaOH und anschließender ICP-OES-Bestimmung ermittelt. Der Wasserstoffgehalt wurde volumetrisch bestimmt und war für α - und β -Phase unterschiedlich. Für die Erdalkalimetalle-QSP wurden die folgenden Stöchiometrien angegeben:



Nachfolgend sind in Tabelle 23 für Magnesium, Calcium und CaSi_2 die Ergebnisse der chemischen Analyse angegeben. Aus den Ergebnissen der chemischen Analyse können die

Stoffmengenverhältnisse bezogen auf ein Mol Metall berechnet werden. Die Spalten 6 und 7 der Tabelle 23 weisen diese Werte aus.

Erkennbar ist, dass sich CaSi_2 der quantitativen Bestimmung auf Grund der nicht vollständigen Reaktion¹⁵ entzieht. Offensichtlich bildet sich bei der Umsetzung mit der $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre eine Oberflächenschicht aus CaCl_2 , die als Reaktionsbarriere wirkt.

Tabelle 23: IC- bzw. ICP-OES-Ergebnisse der in HF-HNO_3 -geätzten QSP-Proben sowie die berechneten Stoffmengenverhältnisse

Probe	Einwaage/ mg	IC-Ergebnis/ mg/l	ICP-Ergebnis (Si)/ mg/l	ICP-Ergebnis (M)/ mg/l	$n_{\text{Si}}/n_{\text{M}}$	$n_{\text{Cl}}/n_{\text{M}}$
Ca750km	53.32	1209.405	687	334.4	2.93	4.09
Ca850km	61.21	1759.735	625.9	737.8	1.21	2.70
Ca850sm	59.01	840.55	814.6	855.1	1.36	1.11
CaSi600km	61.43	412.675	2248	605.9	12.71	1.86
CaSi750km	66.59	988.09	1628	555.2	10.06	4.84
Mg600km	51.96	1763.7925	508.9	724.7	0.61	1.67
Mg600sm	50.75	367.41	548.3	856.9	0.55	0.29
Mg750km	52.92	1660.045	1052	402.8	2.26	2.82
Mg750km	55.33	1798.255	332.25	739.75	0.39	1.66
Mg800km	50.31	1093.06	1006	603.1	1.44	1.24

Die Yttrium-QSP-Proben wurden analog den Erdalkalimetall-QSP-Proben untersucht, jedoch konnten keine sinnvollen Werte ermittelt werden. Ursache scheint in der chemischen Analyse verbunden mit dem Aufschluss zu liegen. Nähere Aussagen können z. Zt. nicht getroffen werden. Auffällig ist jedoch, dass die Werte für alle Systeme durchweg höher liegen, als von Köther-Becker angegeben [Köt07].

5.2.2. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit anderen Charakterisierungsmethoden

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung hatte zum Ziel, Aussagen über die Abhängigkeit des Siliciumgehaltes von der Temperatur zu treffen, um weitere Stützpunkte für die thermodynamische Modellierung zu erhalten. Eine eindeutige Aussage kann leider so

¹⁵ Massezunahme bei der Umsetzung CaSi_2 mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$: ca. 50 Ma-%, zum Vergleich: Massezunahme bei Mg ca. 200 Ma-% und Ca ca. 160 Ma-%

nicht getroffen werden, da im Moment im Gegensatz zu den Erkenntnissen von Köther-Becker keine Verfügbarkeit einer ausgearbeiteten analytischen Methodik für dieses Reaktionssystem besteht.

Betrachtet man sich aber die ermittelten Stoffmengenverhältnisse aus Tabelle 23 und vergleicht sie mit den bekannten Werten von Köther-Becker [Köt07], stellt man eine starke Diskrepanz fest. Die Ursache für diese Abweichung kann nur in der Art der chemischen Analyse gesucht werden. Zum einen muss von Ungenauigkeiten beim Auflösen der Probe (Beachtung von Exzessvolumina) ausgegangen werden und zum anderen bedingt das Reaktionssystem hohe analytische Fähigkeiten.

Für eine Mg-QSP (Mg800km) ergab die chemische Analyse eine Zusammensetzung von $\text{MgSi}_{1.44}\text{Cl}_{1.24}\text{H}_z$ (entspricht 32 Ma-% Si). Realistischer erscheint ein Wert von 26.8 Ma-% Si, der bei EDX-Untersuchungen ($\text{MgSi}_{1.12}\text{Cl}_{1.01}\text{H}_z$) einer analog hergestellten Probe resultierte. Unterstützt wird diese Aussage durch die im Kapitel 4.3. schon erwähnten 25.9 Ma-% Silicium als Resultat der Sublimationsversuche ($\text{MgSi}_{1.2}\text{Cl}_2\text{H}_z$).

5.3. Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit

Nach dem bisherigen Kenntnisstand konnte keine eindeutige Zuordnung des Wasserstoffs im quaternären System gemacht werden. Zersetzungsversuche zeigen die Anwesenheit von Wasserstoff in nicht unerheblichem Maßstab in sowohl gelöstem als auch chemisch gebundenem Zustand [Köt07]. Genauere Untersuchungen zu der Oberflächenbeschaffenheit sollen mit Hilfe von FT-IR/DRIFT- und XPS-Messungen durchgeführt werden. Aussagen über ungepaarte Elektronen an der Oberfläche, die sogenannten „dangling bonds“ können mit Hilfe von ESR-Messungen getroffen werden.

5.3.1. Morphologie und Heterogenität der Probe

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits erörtert, ist die chemische Analyse der QSP mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Möglichkeit der quantitativen Analyse über EDX kann ebenfalls nur eingeschränkt erfolgen, wie Abbildung 46 ausweist. Bei den Yttrium-QSP-Proben konnte auf Grund der hohen Massedifferenzen auch bei einem Streupräparat eine sogenannte BSE-Aufnahme angefertigt werden. Dabei werden Unterschiede in den Molmassen der einzelnen Partikel im Kontrast dargestellt: weiße Partikel sind yttriumreich, dunklere siliciumreich. Deutlich ist die inhomogene Verteilung der Elemente in den Kristalliten zu erkennen.

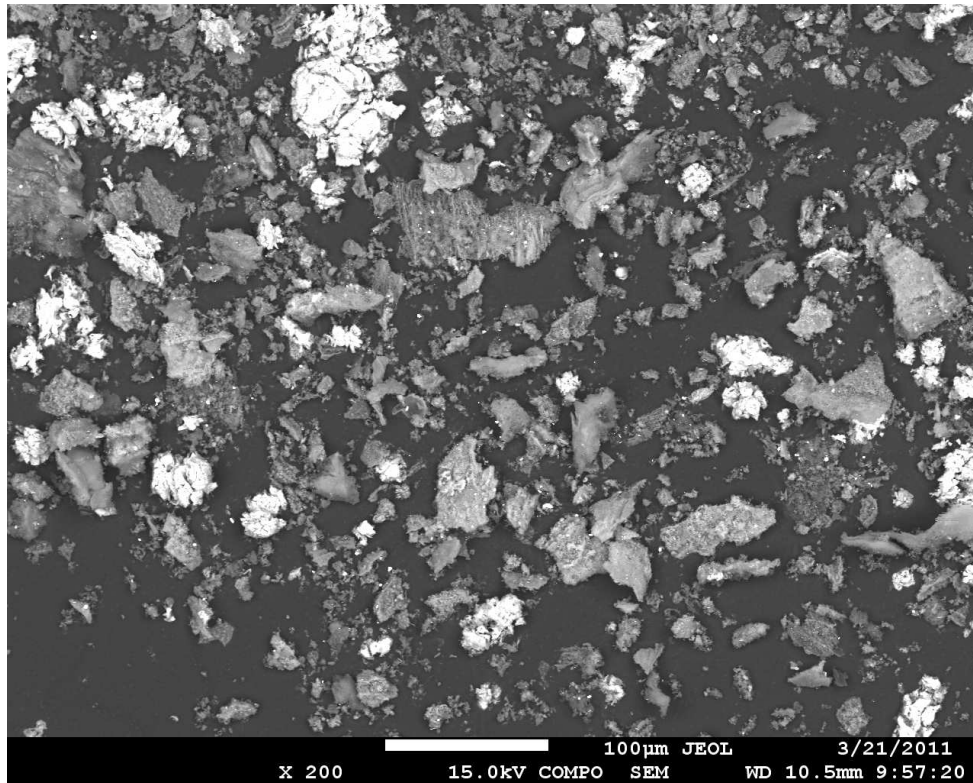


Abbildung 46: BSE-Aufnahme (Backscatterelectron – Rückstreuetelektronen) der Y-QSP, helle Bereiche Y-reich, dunkle Bereiche Si-reich

5.3.2. FT-IR- bzw. DRIFT-Messungen

Nach Untersuchungen von Sprung [Spr07] ist die Si-H-Bindung nur bis ca. 480 °C stabil, oberhalb dieser Temperatur findet die thermische Zersetzung statt. Die quaternäre Verbindung zersetzt sich beim Abkühlen nach Untersuchungen von Köther-Becker [Köt07] unterhalb von 600 °C. Diese beiden Befunde führen zu dem Schluss, dass nach Abkühlen der quaternären Verbindung keine Si-H-Bindung experimentell nachzuweisen ist. Mittels DRIFT-Messungen konnte diese Schlussfolgerung bestätigt werden. In den Spektren sind nur die Absorptionsbanden der Metall-Chlor-Bindung zu finden und solche, die durch Feuchtigkeit verursacht werden. Abbildung 47 zeigt beispielhaft die DRIFT-Spektren verschiedener Ca-QSPs. Im Bereich von 2150 cm^{-1} sind die Banden der Si-H-Valenzschwingung zu erwarten (s. [Spr07]).

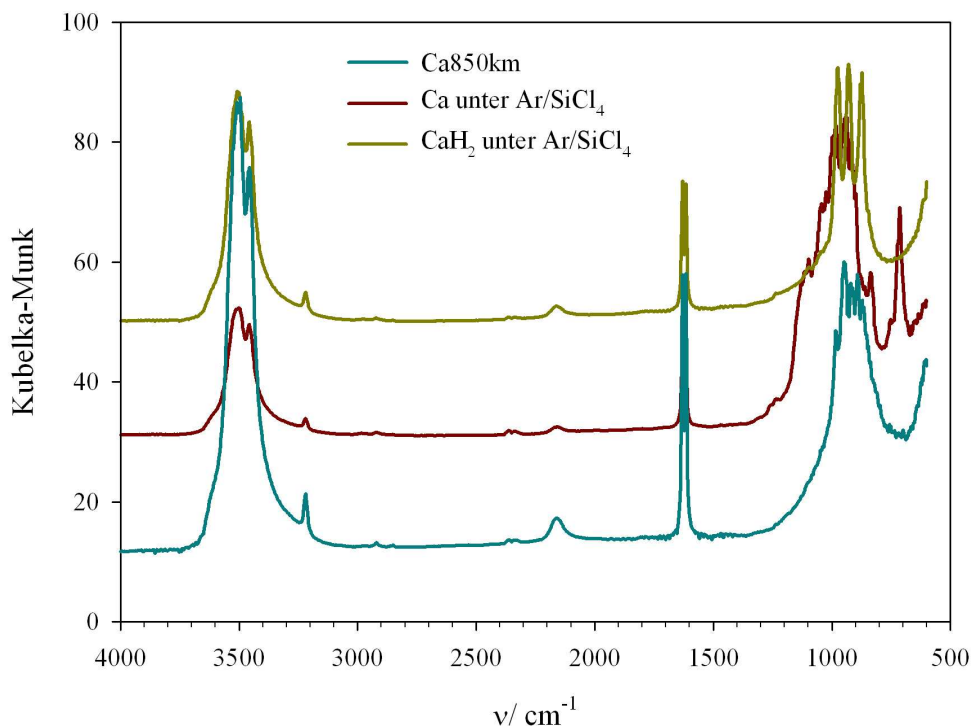


Abbildung 47: DRIFT-Spektren der Ca-QSP bei Raumtemperatur

Das im Anhang X zu findende Vergleichsspektrum von CaCl_2 weist jedoch im Bereich von 2150 cm^{-1} ebenfalls eine Bande aus, weshalb diese eindeutig dem Salz zugeordnet werden kann. Die Banden im Bereich von $1200 - 800 \text{ cm}^{-1}$ können Si-O-Schwingungen zugeordnet werden [Spr07], [Ran04], was in Einklang mit den bisherigen Erkenntnissen einer leichten Sauerstoffverunreinigung steht.

In der Arbeit von Heimfahrt konnten in den DRIFT-Spektren ebenfalls keine Si-H-Bindungen nachgewiesen werden. Die Schlussfolgerung war, dass überwiegend „dangling bonds“ vorliegen [Hei09].

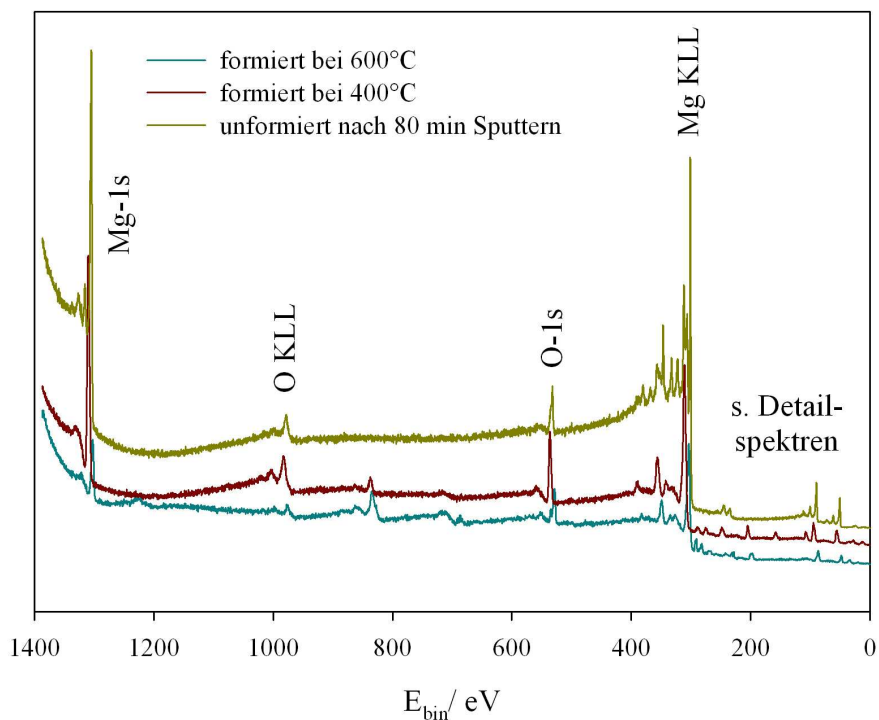
5.3.3. Photoelektronenspektroskopie

Unter dem Gesichtspunkt der Reaktionen und Speziesbildung an der Festkörperoberfläche wurden XPS-Messungen zuerst an Magnesiumband durchgeführt, das kurzzeitig mit einer H_2 - SiCl_4 -Atmosphäre reagierte hatte. Als Referenz wurde reines Magnesiumband (Fluka; > 99%, Bandweite 3.2 mm, Stärke 0.25 mm) verwendet. Die Oberfläche war trotz anaerober Handhabung mit Sauerstoff belegt, wie aus den Werten in Tabelle 24 ersichtlich. Durch Sputtern mit Argon konnte der Großteil der Sauerstoffbelegung abgetragen werden.

Tabelle 24: Zusammensetzung der Mg-Oberfläche gemäß XPS

	Ma-% Mg	Ma-% O	Ma-% C	Ma-% Rest
unbehandeltes Mg-Band	51	25	20	4
20 min Sputtern	67	23	3	7 ¹⁶
80 min Sputtern	83	11	-	6 ¹⁶

Anschließend erfolgte die Umsetzung von Magnesiumband mit der H_2 - $SiCl_4$ -Atmosphäre bei zwei verschiedenen Temperaturen (400 und 600 °C). Das Zeitintervall der Reaktion mit dem Reaktivgasgemisch betrug dabei weniger als eine Minute. Abbildung 48 zeigt die Übersichtsspektren der formierten Proben im Vergleich zu unbehandeltem Mg-Band (80 min Sputtern). Für Silicium $Si^{\pm 0}$ sind folgende Spektrallinien von Interesse: der 2s-Übergang bei 150.5 eV [Pup91] und der 2p-Übergang bei 99.3 eV [Pup91]. Mit Zunahme der Oxidationsstufe tritt eine Verschiebung zu höheren Energien auf. Für Si^{4+} z. B. liegt der 2p-Übergang bei 103.7 eV [Fin88].

**Abbildung 48:** XPS-Übersichtsspektren der Formierung von Magnesiumband

¹⁶ bei der Auswertung der Spektren der gesputterten Proben wurde der Ar-Peak berücksichtigt; die Ma-% von Ar betragen 6 Ma-% bzw. 5 Ma-% für 20 bzw. 80 min sputtern.

Im Bereich zwischen 300 und 400 eV sind die charakteristischen Auger-Peaks des Magnesiums erkennbar. Die interessanten Bereiche sind in Abbildung 49 für die formierten Proben vergrößert dargestellt.

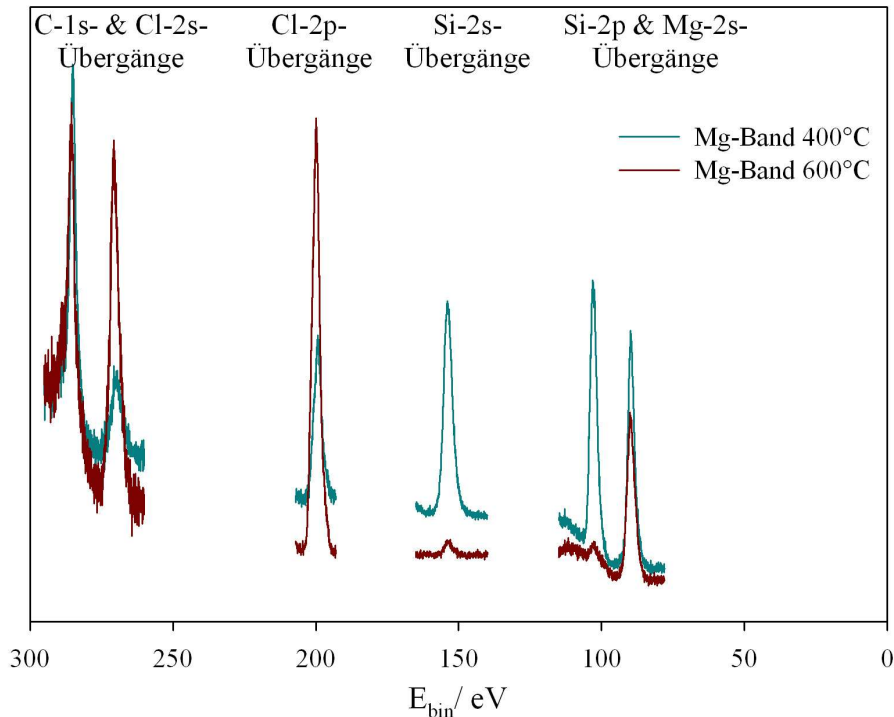
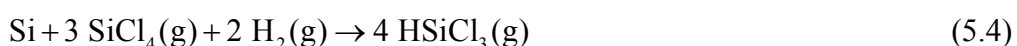


Abbildung 49: XPS-Detailspektren der Formierung von Magnesiumband im Bereich der 2s- und 2p-Übergänge

Man erkennt deutlich, dass sich bereits bei 400 °C Silicium und gleichzeitig offensichtlich Magnesiumchlorid an der Oberfläche gebildet haben. Die einfache Reaktion (5.3) ist sicherlich dafür die Grundlage.



Bei 600 °C wandelt sich das Bild. Die Oberfläche ist wesentlich Si-ärmer aber dafür Cl-reicher. Diese Cl-Anreicherung an und in der Oberfläche wurde schon früher beschrieben [Wal95], [Ack02]. REM- und EDX-Ergebnisse weisen aus, dass im Volumen der ausreagierten Probe dieser Konzentrationsunterschied nicht besteht. Die Verarmung der Oberfläche an Silicium kann auf die Reaktion (5.4) zurückgeführt werden.



Die Gleichgewichtsreaktion ist schwach exotherm, das Gleichgewicht verschiebt sich deshalb mit steigender Temperatur mit geringem Anstieg zu Gunsten der Ausgangsstoffe.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass erste Reaktionen des Magnesiums mit der $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre bei 400 °C beginnen. Die Bildung von Hydridchloriden kann nicht ausgeschlossen werden. Bei 600 °C setzen dann bereits die Reaktionen ein, die zur Bildung der QSP führen. Diese Erkenntnis wird durch die Ergebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen (s. Kapitel 6.1.) bestätigt.

In einer zweiten Reihe wurden Mg-QSP-Proben, die bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C synthetisiert wurden, zu einer Tablette verpresst und davon XPS-Aufnahmen angefertigt. Der Probenzustand entspricht dem einer abgekühlten QSP (Mg800km). Abbildung 50 zeigt das Übersichtsspektrum und Abbildung 51 die Detailspektren der Mg-, Si- und O-Übergänge einer ungesputterten Probe.

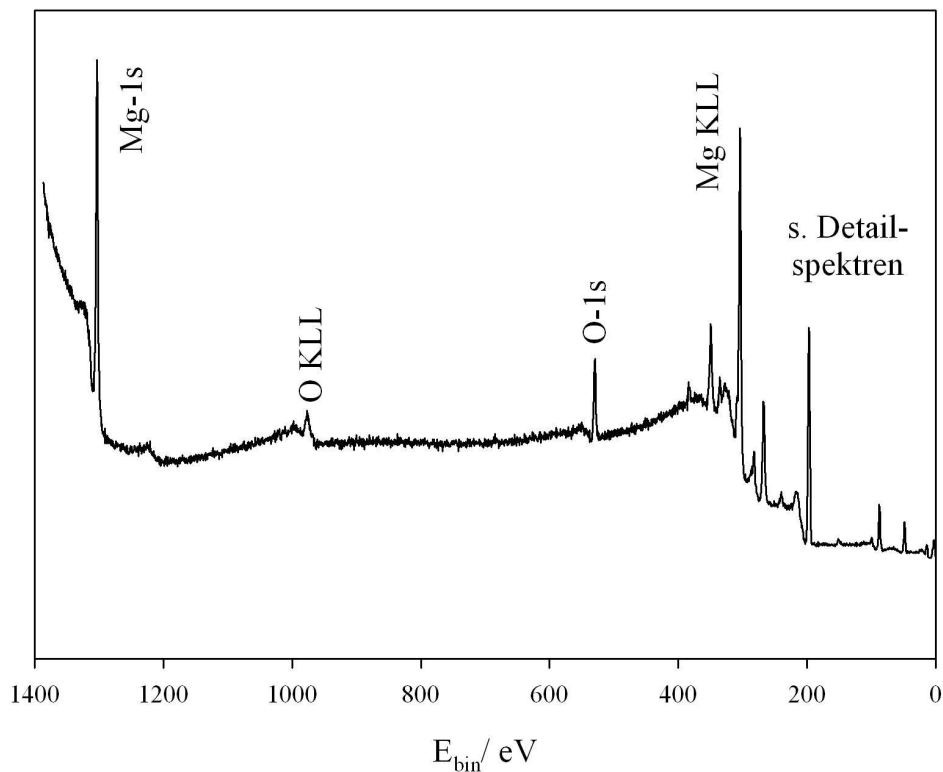


Abbildung 50: Übersichtsspektrum einer Mg-QSP (Mg800km) (ungesputtert)

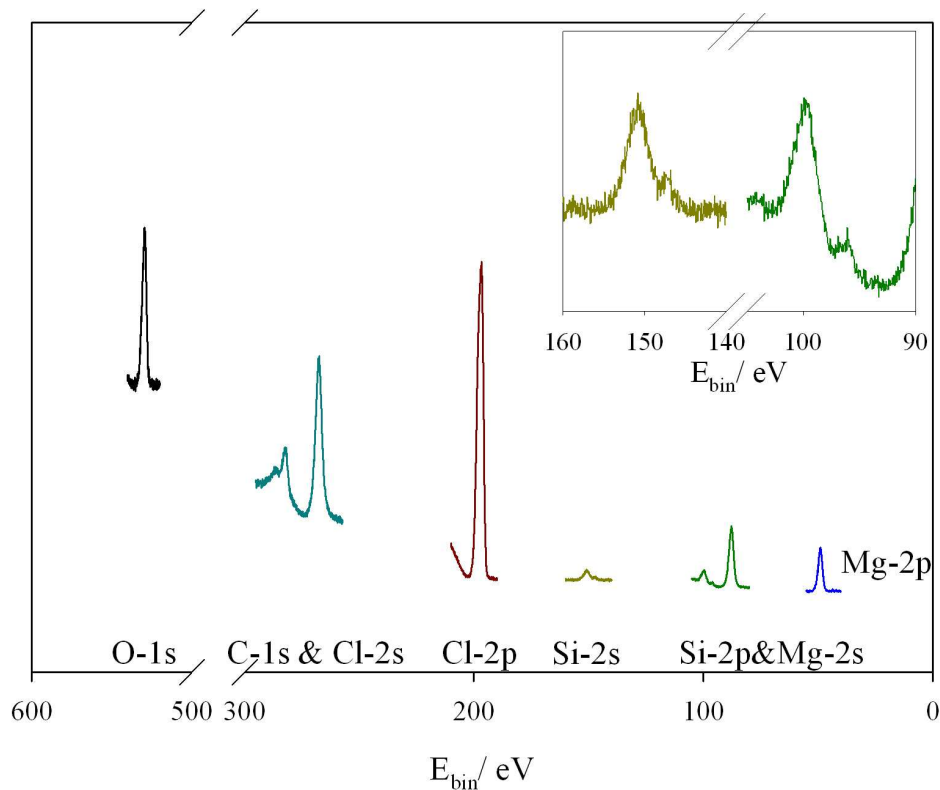


Abbildung 51: Detailspektren der Mg-QSP (Mg800km) mit Vergrößerung der Si-Übergänge (ungesputtert)

Ein 5- und 65-minütiges Sputtern (Beschuss durch Argonionen und Abtragung der Oberflächenschicht) führte zum Verschwinden des C-1s-Überganges und der damit verbundenen Kohlenstoffbelegung (Verunreinigung).

Bei Hochauflösung des Si-2s-Bereiches bzw. des Si-2p-Bereiches erkennt man deutlich, dass zwei verschiedene Si-Spezies vorliegen (s. kleines Bild in Abbildung 51): eine reine $\text{Si}^{\pm 0}$ - und eine Si^{+4} - Spezies. Tabelle 25 enthält eine Übersicht über die gemessenen Bindungsenergien und relativen Peakflächen für den Si-2s- bzw. Si-2p-Übergang. Die Abweichung der Peaklagen zwischen gemessenen und theoretischen Werten kann apparative Gründe haben. Jedoch der ableitbare mittlere Oxidationszustand des Siliciums von ca. + 3.2 lässt sich unter der Annahme interpretieren, dass das Silicium in der QSP in einem Oxidationszustand > 0 vorliegt.

Tabelle 25: Gemessene Bindungsenergien und relative Flächeninhalte für die Siliciumübergänge in der Mg-QSP

	ungesputtert		5 min gesputtert		Literaturwert $E_{\text{bin}}/ \text{eV}$	
	$E_{\text{bin}}/ \text{eV}$	rel. Fläche	$E_{\text{bin}}/ \text{eV}$	rel. Fläche	SiO_x/Si	SiO_2
Si-2s	153.47	461.12	153.82	1040.94	153.9	153.8
	149.74	64.99	150.13	185.03	150.5	150.5
Δ/ eV	3.73		3.69		3.4	3.3
Si-2p	102.27	439.16	103.28	998.59	103.6	103.7
	-	-	-	-	99.3	99.3
Δ/ eV	-		-		4.3	3.4

Höhere Sputterzeiten führen offensichtlich zu einem irrealen Ergebnis, da die Sputterraten der einzelnen Elemente unterschiedlich sind. Die Abnahme der Cl-Konzentration und gleichzeitige Zunahme der O-Konzentration steht im Widerspruch zu anderen Untersuchungsergebnissen (z. B. EDX).

Ausgewertet wurde das XPS-Spektrum nach einer Sputterzeit von 5 min. Das Flächenverhältnis ergibt ein Verhältnis von Si^{4+} -Spezies : $\text{Si}^{\pm 0}$ -Spezies von 5 : 1. Dieses Verhältnis ist nicht interpretierbar, da die QSP-Probe sehr reaktiv ist („dangling bonds“) und bei der Probenpräparation mit jeder Spur Sauerstoff reagiert.

Die Auswertung ergibt einen Si-Gehalt auf der Oberfläche von knapp 5 Ma-%, deutlich unterhalb des im Kapitel 5.2.2. angegebenen Si-Gehalt von ca. 26 Ma-%. Ursache ist wahrscheinlich die Reaktion von H_2 und SiCl_4 mit oberflächennahem Silicium unterhalb der Zersetzungstemperatur der QSP (660 °C).

5.3.4. Elektronenspinresonanz

In vorangegangenen Arbeiten konnte eine Anwendbarkeit der ESR-Spektroskopie auf die Konzentrationsbestimmung von freien Ladungsträgern gezeigt werden [Röv02], [Hei09]. Es resultiert ein typisches Signal, wie Abbildung 52 ausweist.

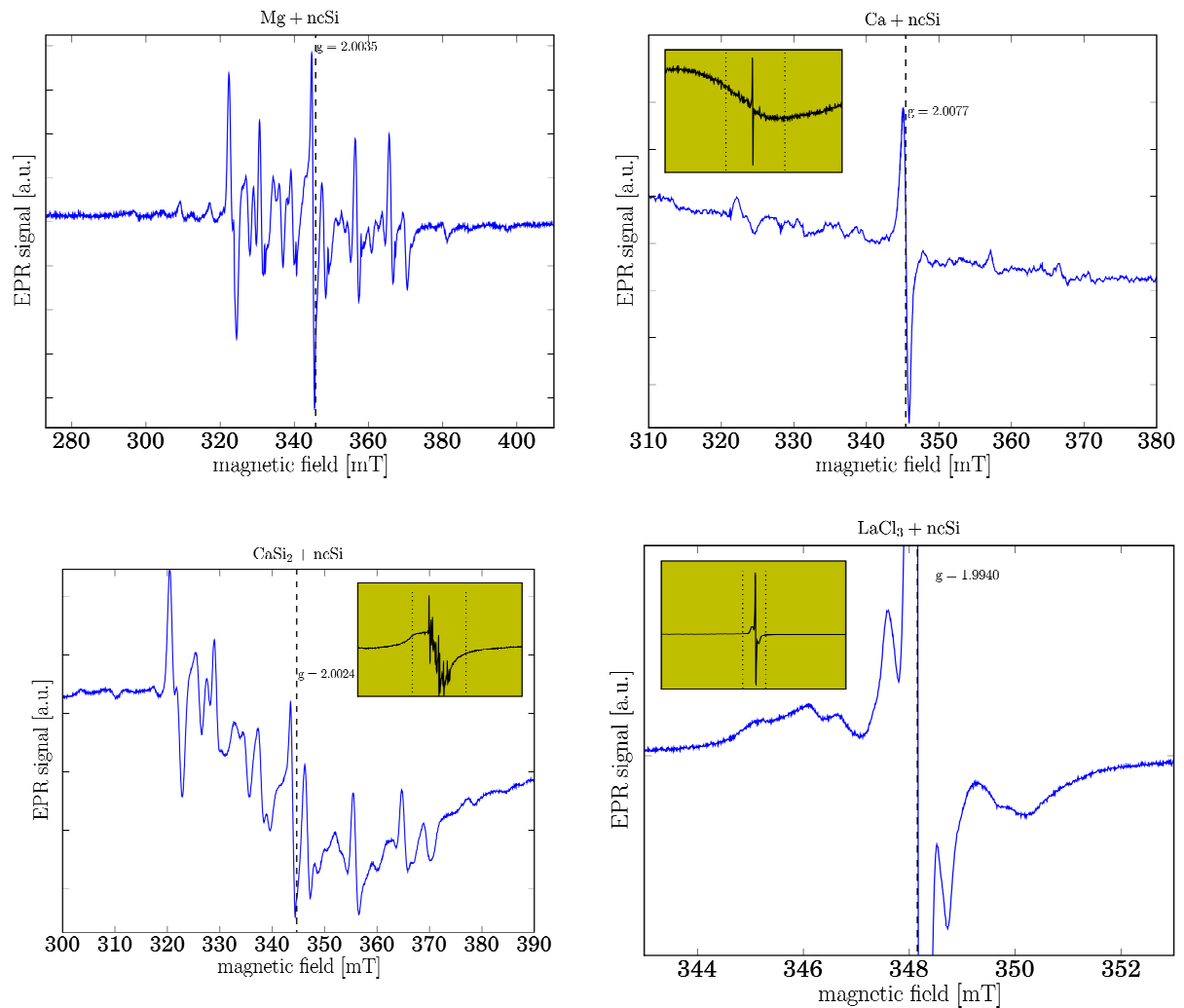


Abbildung 52: ESR-Spektren der Reaktionsprodukte

Die Identifizierung erfolgt dabei über die Hyperfeinaufspaltung und die Intensitätsverhältnisse auf Grund des ^{29}Si -Isotops. Vergleichend enthält Abbildung 52 das Spektrum des Reaktionsprodukts von Lanthan, da die Signale am besten ausgewertet werden konnten. Bei den Reaktionsprodukten der Erdalkalimetalle sind weitere Signale auf Grund von ESR-aktiven Defekten zu finden. Die Signale der „dangling bonds“ können jedoch gut erkannt werden [Hah07]. Abschließend findet sich in Tabelle 26 eine Zusammenfassung der g-Werte, einer abgeschätzten Ladungsträgerkonzentration und der ermittelten Halbwertsbreite.

Tabelle 26: g-Werte und Konzentration der „dangling bonds“ sowie Halbwertsbreite der Resonanz (zum Vergleich der g-Wert des Elektrons: 2.0023193134 [Wed04])

Probe	g-Wert	Konzentration der „dangling bonds“/ cm ⁻³	Halbwertsbreite/ mT
Mg-QSP	2.0035	1.0*10 ¹⁹	0.57
Ca-QSP	2.0077	4.4*10 ¹⁹	0.33
CaSi ₂ -QSP	2.0024	1.3*10 ²⁰	1.81

Wie bereits bei den Raman-Spektren (s. Abbildung 44) erkennbar, unterscheiden sich die Spektren der Reaktionsprodukte von Calcium und Calciumdisilicid. Letzteres weist eine höhere Defektkonzentration auf. Im Fall der Magnesium-QSP ist im ESR die Wechselwirkung des nanokristallinen Siliciums mit dem Metallchlorid viel stärker als Resonanz sichtbar [Hah07].

ESR-Signale zeigen nur die langsam abgekühlten Proben (α -Phase), die abgeschreckten Proben (β -Phase) dagegen waren ESR-inaktiv. Diese Beobachtung stützt das Modell der Verbindungsbildung: Erst die Zersetzung der metastabilen Verbindung beim langsamen Abkühlen führt zu detektierbaren „dangling bonds“.

Das charakteristische ESR-Spektrum der α -Phase bleibt im Kern auch für das extrahierte Silicium erhalten. Als Beispiel zeigt Abbildung 53 das ESR-Spektrum von Siliciumpartikeln, die mit absoluten Ethanol aus einer CaSi₂-QSP extrahiert wurden.

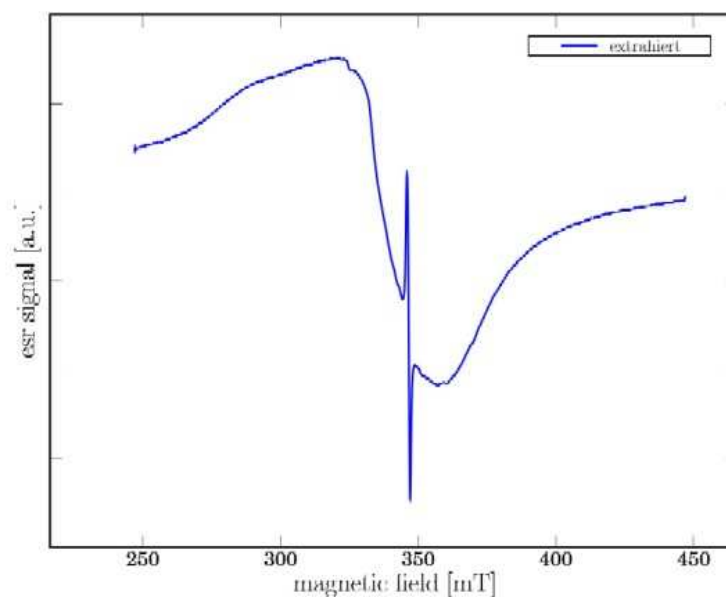


Abbildung 53: ESR-Spektrum einer extrahierten Siliciumprobe

Das abgeschwächte Signal weist die Abnahme der „dangling bond“-Konzentration aus, die in Übereinstimmung mit der beobachteten zunehmenden Kristallinität des Siliciums bei der Extraktion steht (s. Kapitel 4.3.). Die breiten ESR-Signale sind wahrscheinlich auf Defekte im Inneren der Partikel zurückzuführen, wie schon von Heimfarth beschrieben [Hei09].

6. Aufklärung der Bildungsreaktion und Thermodynamische Modellierung

6.1. Thermisches Verhalten

Um die Bildung, Zersetzung und eventuelle Phasenumwandlungen während der Reaktion der Erdalkalimetalle mit der $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre erfassen zu können, wurden *in situ* DTA-Aufnahmen angefertigt. Es wurde die in Abbildung 36 dargestellte Messapparatur verwendet, in die zusätzlich zwei Thermoelemente in DTA-Anordnung platziert wurden (s. Abbildung 54). Die Thermoelemente wurden durch Quarzglasröhrchen (2 mm) 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 Messung der Referenztemperatur befand sich außerhalb des Strömungsrohres. Die Probenmengen betragen ca. 0.4 bis 0.6 g (DTA an großen Proben). Es wurde im kontinuierlichen Temperatur-Scan gemessen.

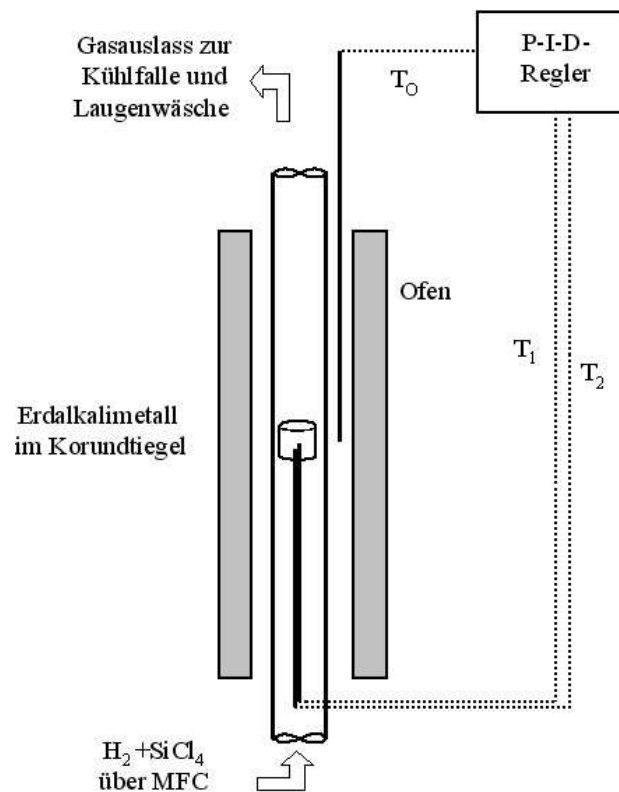


Abbildung 54: Schematischer Aufbau der DTA-Anordnung

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen von Magnesium und Calcium mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ ist vollständig reproduzierbar. Sie ist aber abhängig von der Metallart, wie es die zwei ausgewählten Messkurven in Abbildung 55 ausweisen. Man erkennt den deutlichen Unterschied in den Onset-Temperaturen. Eine Erklärung der einzelnen Reaktionsschritte ist für Magnesium im Kapitel 7 angeführt.

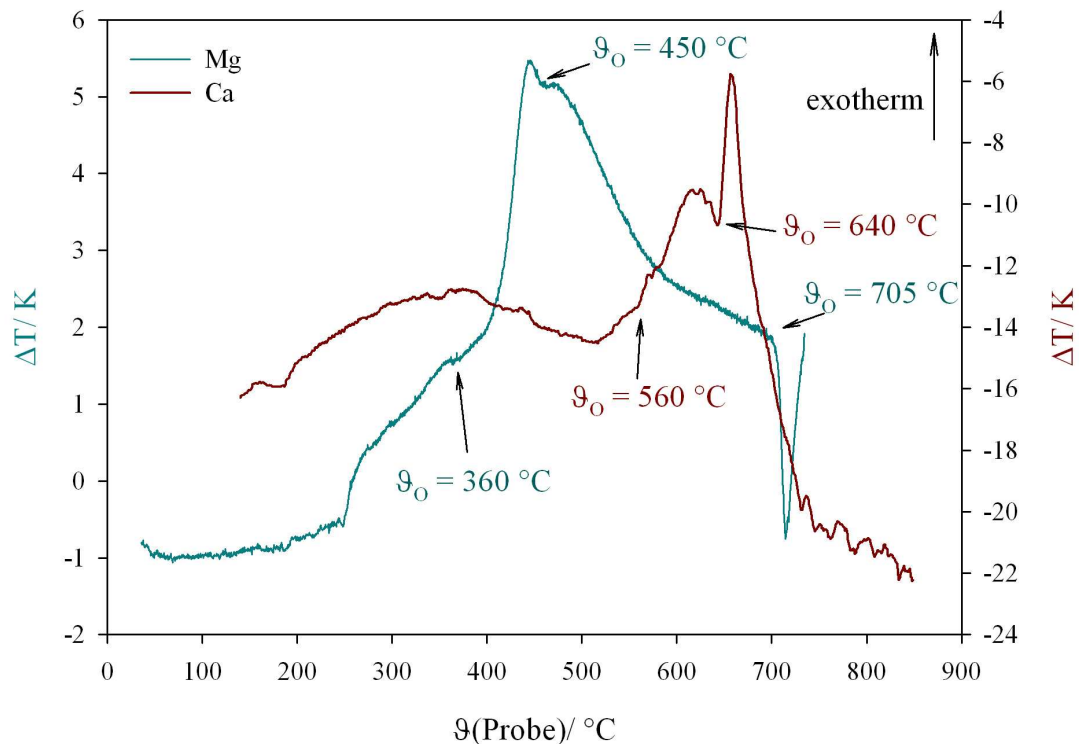


Abbildung 55: *In situ* DTA-Aufnahme der Umsetzung von Mg und Ca mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ (Aufheizgeschwindigkeit bei Mg 2.5 K/min, bei Ca 5 K/min)

Im Temperaturbereich bis 300 °C kann teilweise die Calciumhydridbildung als exothermer Effekt beobachtet werden. Bei Magnesium hingegen tritt auf Grund der bekannten kinetischen Hemmung der Hydridbildung dieser Effekt nicht auf. Die exothermen Reaktionsschritte kennzeichnen nacheinander die Bildung von Hydridchloriden/ Chloriden und der QSP.

Die beobachteten endothermen Effekte können dem Schmelzen des entsprechenden Metallchlorids oder der QSP zugeordnet werden. Im Falle des Calciums trat der endotherme Effekt erst beim wiederholten Aufheizen bei ca. 740 °C auf.

Die beobachteten Schmelztemperaturen liegen etwas tiefer als die der reinen Metallsalze: Calcium 740 °C (experimentell) zu 775 °C [Bar95]; Magnesium 705 °C (experimentell) zu 714 °C [Bar95].

Für die Umsetzung von Y und CaSi_2 mit einer $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre sind bisher keine thermoanalytischen Daten bekannt. Die Umsetzung des Yttriums führte nur zu schwach ausgeprägten und in der Temperaturlage streuenden Effekten, wie aus Abbildung 56 ersichtlich.

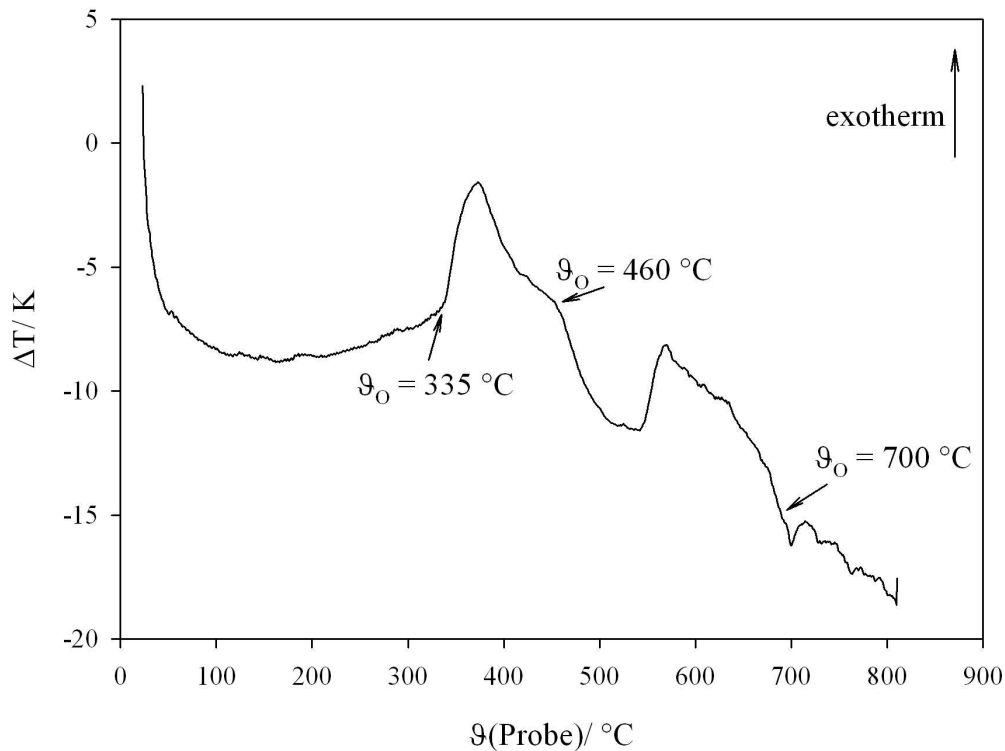


Abbildung 56: *In situ* DTA-Aufnahme der Umsetzung von Y mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ (Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min)

Die Differenztemperaturkurven der Umsetzung von CaSi_2 (s. Abbildung 57) ähneln im Wesentlichen den Ca-Proben. Bei 460°C tritt ein exothermer Effekt auf, der der Bildung einer chloridhaltigen Schicht zugeordnet werden kann. Ab 600°C kommt es zum Auftreten von zwei überlagerten Effekten, die reproduzierbar auftraten (s. Abbildung 57).

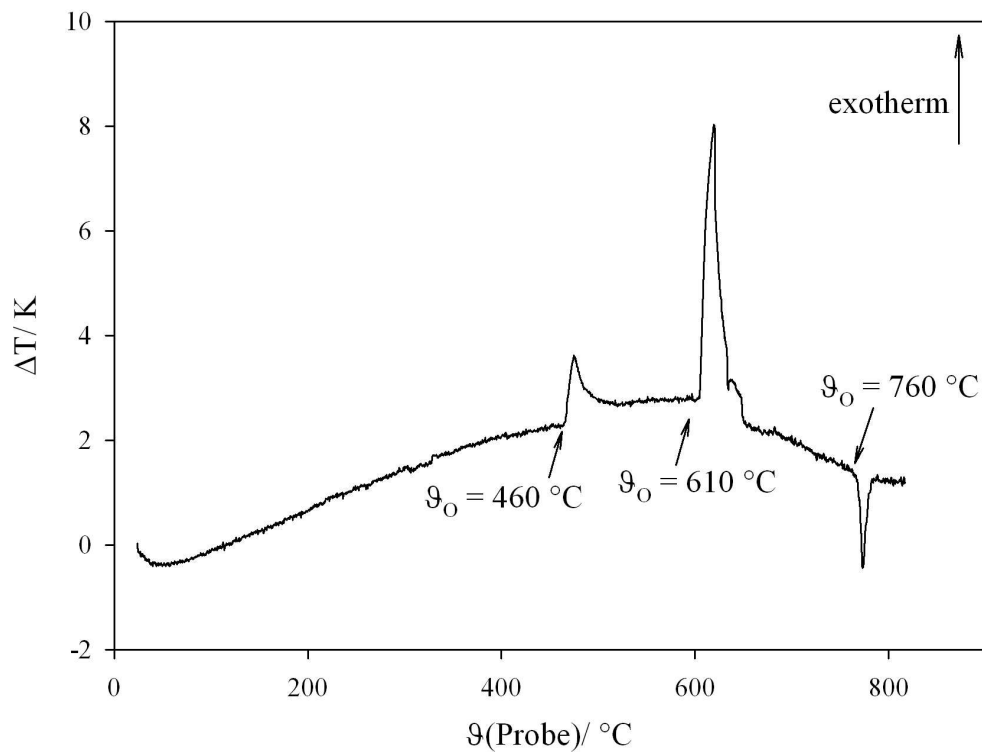


Abbildung 57: *In situ* DTA-Aufnahme der Umsetzung von CaSi_2 mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ (Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min)

Zusammenfassend enthält Tabelle 27 einen Überblick über die Onset-Temperaturen in Abhängigkeit von der Metallart. Die Werte für Strontium und Barium wurden der Arbeit von Köther-Becker [Köt07] entnommen. Eine Abstufung in der Reihe der Erdalkalimetalle ist erkennbar: $\text{Mg} < \text{Ba} < \text{Ca} < \text{Sr}$.

Tabelle 27: Onset-Temperaturen der verwendeten Metalle unter $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre

Metall	Mg	Ca	Sr [Köt07]	Ba [Köt07]	Y	CaSi_2
Onset-Temperatur 1. Effekt/ °C	360	640	650	560	460-550	460
Onset-Temperatur 2. Effekt/ °C	440	-	-	670	-	530-640
Onset-Temperatur Schmelzeffekt/ °C	710	-			710	770

Bemerkenswert ist das thermische Verhalten des Reaktionsproduktes (QSP) beim Zyklisieren im Temperaturbereich des Schmelzpunktes des Metallchlorids. Aus den Untersuchungen im System La-Si-Cl-H ist bekannt, dass beim ersten Aufheizen ein Schmelzeffekt bei 860 °C auftritt, der sich im zweiten Aufheizzyklus auf die Schmelztemperatur des reinen Lanthanchlorids von 852 °C absenkt [Hen03]. Die Untersuchungen im System Mg-Si-Cl-H zeigen ein analoges Verhalten, wie die Abbildung 58 ausweist. Die blaue Kurve zeigt den Temperaturverlauf beim ersten Aufheizen mit einer Onset-Temperatur von 730 °C, während in nachfolgenden Zyklen das Schmelzen ab 720 °C eintritt.

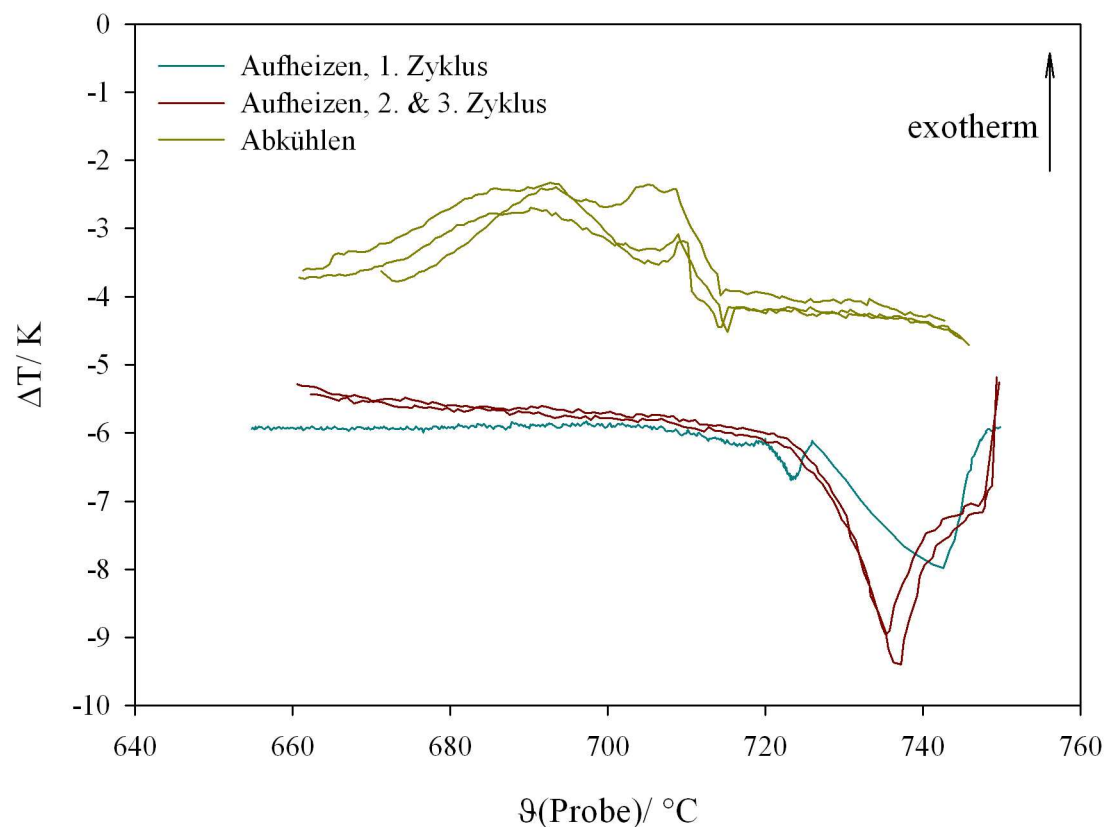


Abbildung 58: *In situ* DTA-Aufnahme der Umsetzung Magnesium mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ beim thermischen Zyklisieren um den Schmelzpunkt des Magnesiumchlorids (714 °C [Bar95])

Bei der thermoanalytischen Untersuchung des Yttriumsystems trat unerwartet der gegenteilige Effekt auf, wie aus Abbildung 59 ersichtlich. Die Onset-Temperatur beim ersten Aufheizen liegt bei 700 °C, während nachfolgend die Schmelzeffekte eine Onset-Temperatur von 725 °C aufweisen. Dieses Phänomen kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärt werden, korreliert aber mit dem unsystematischen Verhalten des Yttriumsystems.

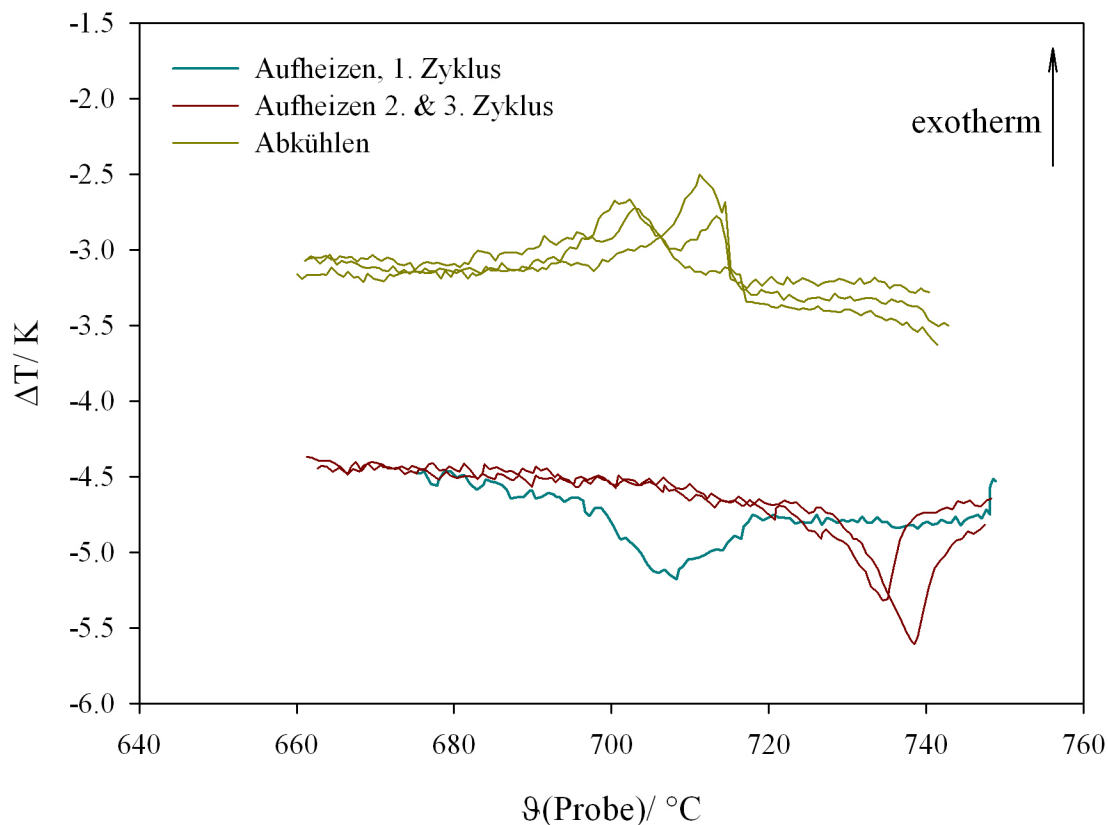


Abbildung 59: *In situ* DTA-Aufnahme der Umsetzung Yttrium mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ beim thermischen Zyklieren um den Schmelzpunkt des Yttriumchlorids (721°C [Bar95])

Für das umgesetzte Calcium und Calciumdisilicid wurde keine derartige Abhängigkeit von den Heizzyklen gefunden. In beiden Fällen traten Schmelzeffekte zwischen 740 und 760°C auf, die unterhalb der Schmelztemperatur von reinem CaCl_2 ($\vartheta_{\text{F}} = 775^\circ\text{C}$ [Bar95]) liegen. Diese Umwandlungen korrelieren eher mit dem Schmelzverhalten des ternären Systems $\text{CaCl}_2\text{-CaH}_2$ [Fie05].

Anlehnend an die DSC-Untersuchungen von Bochmann im quaternären System M-Ge-Cl-H [Boc08] sollte der erprobte apparative Aufbau genutzt werden, um die Phasenbildung im System M-Si-Cl-H zu untersuchen. Jedoch kam es bei der Umsetzung von Magnesium schon bei 3 mg Einwaage zu Wärmeflüssen weit oberhalb des Messbereiches des verwendeten Gerätes (Apparatur DSC111, Firma Setaram). Geringere Einwaagen hätten zu nicht vertretbaren Messfehlern geführt. Für die Systeme mit Ca , Sr und Ba ist diese Untersuchungsmethode ungeeignet, da der Arbeitsbereich der DSC111 bis maximal 800°C begrenzt ist.

6.2. Thermodynamische Modellierung

Für die QSP stehen keine gesicherten thermodynamischen Daten zur Verfügung. Schon die erste Voraussetzung für eine experimentelle oder theoretische Bestimmung, die genaue Kenntnis der stöchiometrischen Zusammensetzung in Bezug auf Metall, Silicium, Chlor und Wasserstoff, konnte bis jetzt nicht erfüllt werden und ist unter dem Gesichtspunkt der Metastabilität insbesondere für den Wasserstoffgehalt kaum realisierbar. Köther-Becker hatte eine thermodynamische Berechnung unter der Annahme vorgenommen, dass Si und H im Metallchlorid gelöst sind (daher der Begriff Lösungsphase: QSP) [Köt07]. Das Ergebnis der Modellierung konnte die Metastabilität der QSP richtig widerspiegeln, jedoch der resultierende H-Gehalt der QSP war wesentlich zu groß.

Der Zerfall des festen Produktes beim Abkühlen in nanokristallines Silicium und Metallchlorid kann aber durch mindestens vier primäre Ausgangszustände bei den Reaktionstemperaturen oberhalb von ca. 650 °C erklärt werden:

1. Silicium löst sich im flüssigen Metallchlorid mit einem resultierenden eutektischen Schmelzverhalten, d. h. beim Erstarren wird zuerst Silicium ausgeschieden. Bei den Erstarrungstemperaturen weit unterhalb seines Schmelzpunkts wird sich Silicium hochdispers verteilen und kein Kristallwachstum zeigen. Hinweise auf diese Möglichkeit gibt die Löslichkeit von Alkali- und Erdalkalimetallen in ihren Chloridschmelzen [Emo63b].
2. Es existiert eine flüssige Lösung von SiCl_2 im Metallchlorid, die beim Abkühlen zerfällt.
3. Es bildet sich die von Köther-Becker skizzierte Möglichkeit einer Lösungsphase [Köt07].
4. Es bildet sich eine Verbindung, eventuell mit variabler Stöchiometrie.

Die vier Varianten wurden für das Ca-System ausgetestet. Grundlage des Datenfiles bildeten die geprüften und bewährten Daten für die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 und die für das quasi binäre System CaCl_2 - CaH_2 . Die Wärmekapazität wurde nach der Neumann-Kopp-Regel berechnet, für die Bildungsenthalpien gaben die von Köther-Becker bestimmten Lösungsenthalpien [Köt07] der QSP in Wasser einen begrenzten Wertebereich vor.

1. Am einfachsten zu berechnen ist der Fall des eutektischen Schmelzverhaltens. Unter den Reaktionsbedingungen ($\text{H}_2 : \text{SiCl}_4 = 4 : 1$) beginnt die Bildung der Schmelze bei ca. 643 °C. Von dieser Temperatur ausgehend ändert sich die Stöchiometrie von $\text{CaSi}_{0,2}\text{Cl}_2$ bis $\text{CaSi}_{0,5}\text{Cl}_2$ bei ca. 850 °C nicht, im Gegensatz zum experimentellen Befund. Die

resultierende tiefe eutektische Temperatur von ca. 250 °C konnte aber in keinem Falle beobachtet werden. Unberücksichtigt bleibt in diesem Modell eine Wasserstoffbindung.

- Das Lösungsmodell SiCl_2 in $\text{CaCl}_2(\text{l})$ setzt für eine realistische Lösung eine starke Wechselwirkung von CaCl_2 und SiCl_2 voraus (Enthalpiewert ca. 32 kJ/mol). Die Löslichkeit nimmt wie erforderlich mit steigender Temperatur zu, der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist aber viel zu groß. Die Ausscheidung von Si beim Abkühlen würde eine Disproportionierung des Dichlorsilylens nach Gleichung (6.1) voraussetzen.



Die Freisetzung von SiCl_4 konnte bisher nicht beobachtet werden.

- Der Nachteil des Lösungsmodells Si und H in CaCl_2 wurde bereits erwähnt: Die H-Löslichkeit ist viel zu groß.
- Insgesamt erfolgreich war die Modellierung auf Basis einer stöchiometrischen Verbindung. In Abbildung 60 ist ein Ergebnis ausgewiesen. Die eingesetzte Eduktzusammensetzung beträgt 1 mol CaCl_2 , 400 mol $\text{H}_2(\text{g})$ und 100 mol $\text{SiCl}_4(\text{g})$. Der gewählte Überschuss an gasförmigen Edukten entspricht den Bedingungen des Strömungsreaktors. Man erkennt, dass die Bildung der quaternären Phase bei 660 °C beginnt und in einem Intervall von 20 K abgeschlossen ist.

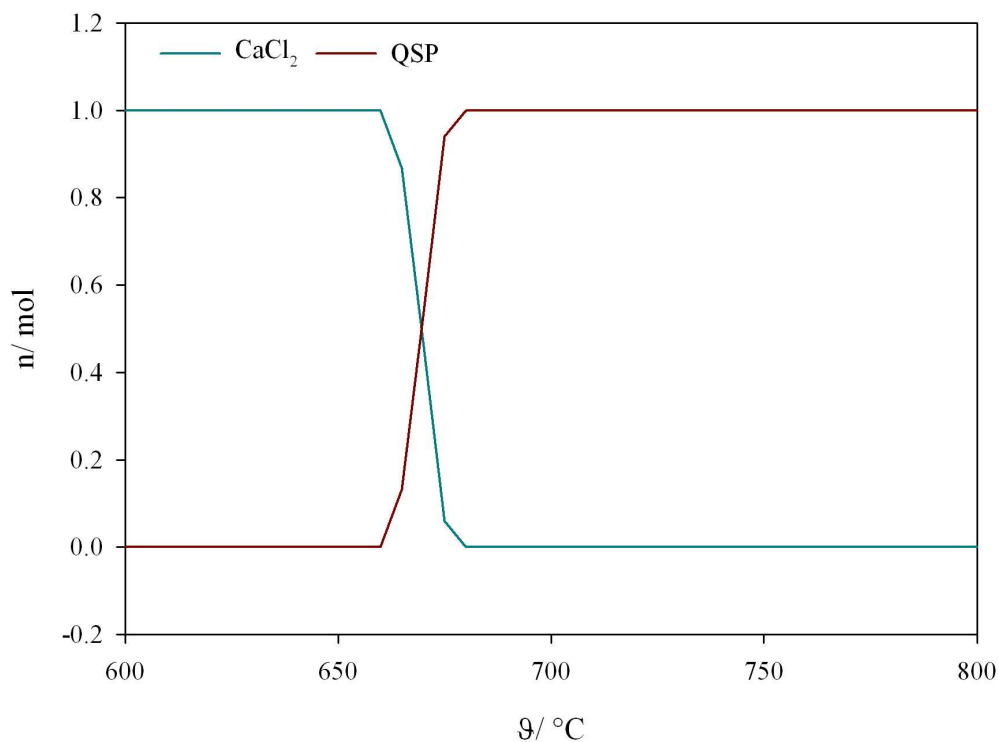
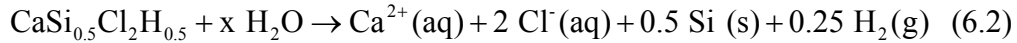


Abbildung 60: Bildung der quaternären Verbindung $\text{CaSi}_{0.5}\text{Cl}_2\text{H}_{0.5}$

Es ist einfach zu zeigen, dass diese Bildungstemperatur vom Si- und H-Gehalt der Verbindung abhängt. Zunehmende Gehalte verringern die Stabilität bzw. erhöhen die Bildungstemperatur.

Die Auflösung der Verbindung in Wasser verläuft nach der formalen Reaktion (6.2):



Mit den Bildungsenthalpienwerten $\Delta_{\text{B}}\text{H}(\text{Ca}^{2+}) = -543,1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{\text{B}}\text{H}(\text{Cl}^{-}) = -167,1 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{\text{B}}\text{H}(\text{CaSi}_{0.5}\text{Cl}_2\text{H}_{0.5}) = -775,0 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta_{\text{B}}\text{H}(\text{Elemente}) = 0 \text{ kJ/mol}$ ergibt sich für die Lösungsenthalpie der Verbindung in Wasser ein Wert von $\Delta_{\text{L}}\text{H} = -102,3 \text{ kJ/mol}$ im Vergleich zum experimentellen Wert von Köther-Becker $\Delta_{\text{L}}\text{H} = -73,6 \text{ kJ/mol}$ [Köt07]. Die Differenz kann logisch mit einer positiven Bildungsenthalpie von nanokristallinem Silicium und statistisch mit der fehlerbehafteten Zusammensetzung erklärt werden. Insgesamt bildet dieser Modellierungsansatz eine gute Ausgangsbasis für weiterführende Berechnungen. Die verwendeten Datensätze sind im Anhang XI aufgeführt.

7. Vergleichende Untersuchungen im System Mg-Si-Cl-H

Wie in Kapitel 6.1. bereits ausgeführt, beginnt im System Mg-Si-Cl-H die stark exotherme Bildungsreaktion unter der $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre ab 400 °C. Um nähere Aussagen bezüglich der Bildungsreaktion treffen zu können, wurde Magnesium unter Wasserstoff jeweils auf 420, 440 bzw. 560 °C aufgeheizt. Anschließend erfolgte das Zuschalten von SiCl_4 bei der angegebenen Temperatur. Wie aus Abbildung 61 ersichtlich, wird der Beginn der Reaktion mit SiCl_4 durch einen starken exothermen Effekt ausgewiesen.

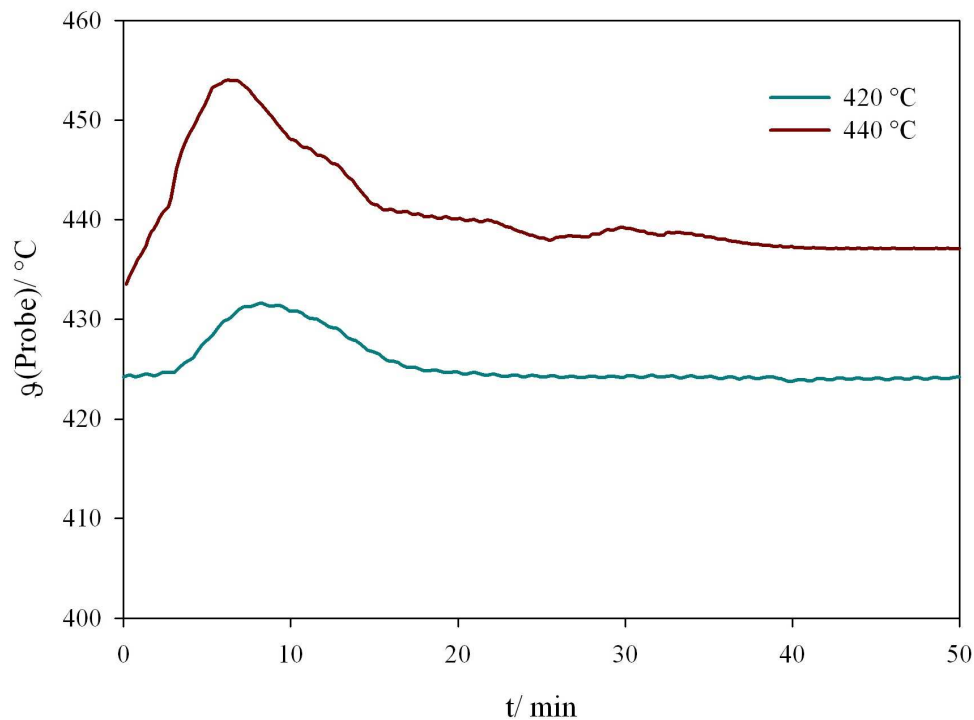


Abbildung 61: *In situ* DTA-Untersuchung der Umsetzung von Mg mit $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ bei einer konstanten Reaktionstemperatur

Das Produktgas wurde in getrocknetes Toluol eingeleitet und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 62 zeigt die ^{29}Si -NMR-Spektren für die untersuchten Reaktionstemperaturen 420, 440 und 560 °C. Es ist nur der Peak von SiCl_4 bei -18.5 ppm sichtbar, während der von HSiCl_3 bei -9.3 ppm nicht auftritt. Auch in den ^1H -NMR-Spektren konnte Trichlorsilan nicht detektiert werden.

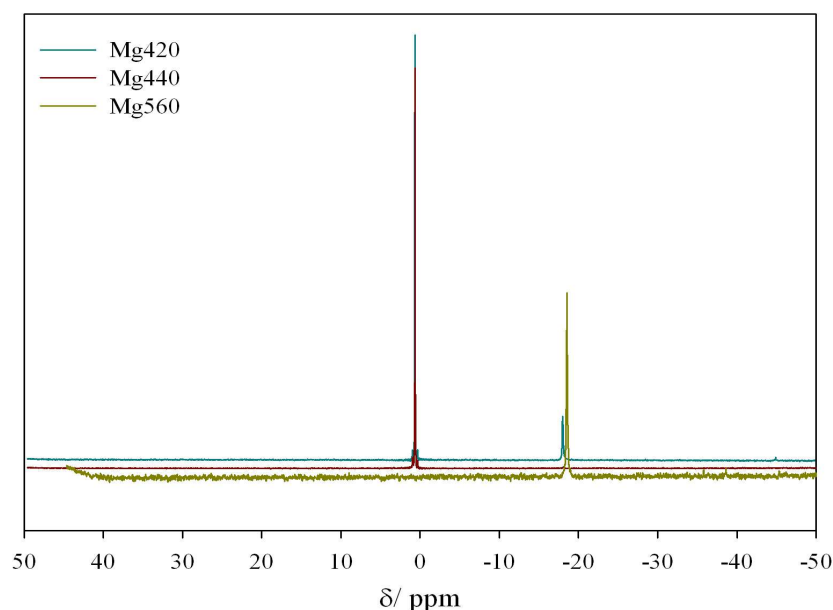


Abbildung 62: ^{29}Si -NMR-Spektren der Reaktionsgase (theoretische Verschiebung: SiCl_4 ...-18.5 ppm [Eng73]; HSiCl_3 ...-9.3 ppm [Ern74])

Erst bei höheren Temperaturen beginnt ein nachweisbarer Umsatz der Hydrodehalogenierung. Eine bei 800 °C durchgeführte Produktgasanalyse weist neben Tetrachlorsilan auch Trichlorsilan aus, wie in Abbildung 63 ersichtlich.

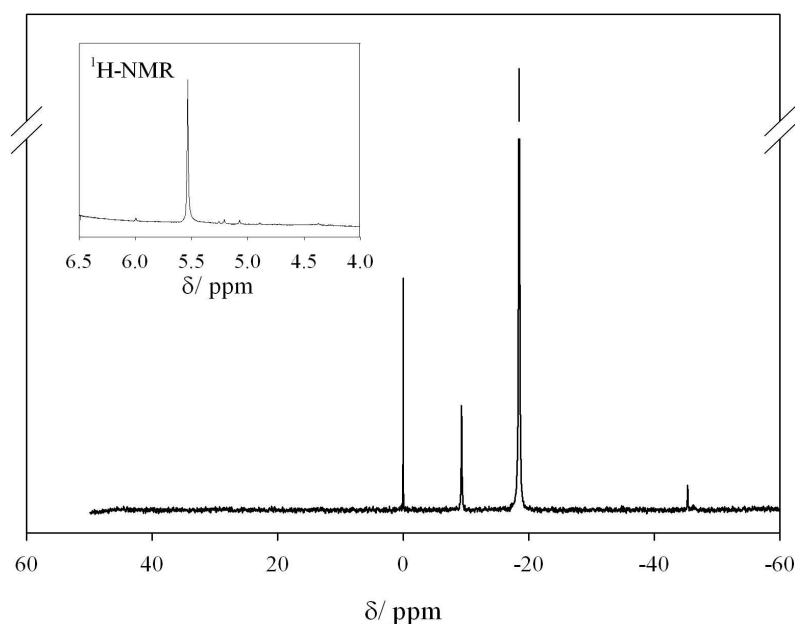


Abbildung 63: ^{29}Si -NMR- und ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsgase für die Umsetzung Mg mit H_2 - SiCl_4 (theoretische Verschiebung: ^{29}Si -NMR: SiCl_4 ...-18.5 ppm; HSiCl_3 ...-9.3 ppm; ^1H -NMR: 5.56 ppm¹⁷)

¹⁷ Literaturangaben bei 6.15 ppm [Web60], [Zha09b], [Rei11] beziehen sich auf das Lösungsmittel CDCl_3 , Vergleichsmessungen in D8-Toluol ergaben einen Wert von 5.56 ppm, ^1H -NMR-Spektrum im Anhang XII

Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen der thermodynamischen Modellierung überein, nach denen die Bildung der quaternären Phase und damit auch die Bildung von Trichlorsilan erst oberhalb von 660 °C (s. Kapitel 6.2.) beginnt.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben (420, 440 und 560 °C) in Abbildung 64 weisen neben unumgesetztem Magnesium auch Magnesiumchlorid und ab 560 °C erste schwache Reflexe von Silicium aus. Die Probeneigenschaften (braunes Pulver, hygroskopisches Verhalten) sind dazu konform.

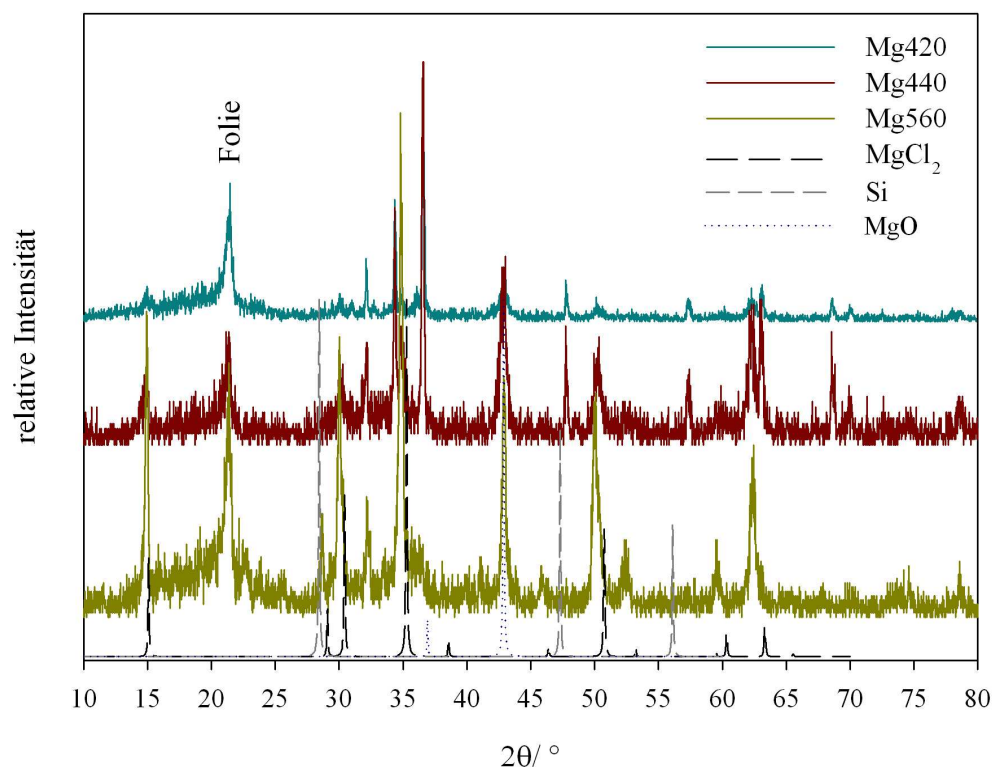


Abbildung 64: Röntgenpulverdiffraktogramme der Umsetzung von Mg mit H₂-SiCl₄ bei verschiedenen Temperaturen (Daten der Diffraktogramme von MgCl₂ aus [Wyc63], von Si aus [Toe01] und von MgO aus [Tsi98])

Untersuchungen zu Umsetzungen von Magnesiumband unter H₂-SiCl₄-Atmosphäre (Reaktionsdauer < 1 min) unterstützen diese Aussage (s. a. Diskussion in Kapitel 5.3.3.). In Abbildung 65 sind REM-Aufnahmen des bei 400, 600 und 800 °C behandelten Magnesiumbandes dargestellt. Man erkennt deutlich die Änderung der Oberflächenmorphologie mit zunehmender Reaktionstemperatur. Bei 400 °C wird eine reine Oberflächenbelegung mit Silicium beobachtet. Ab 600 °C ist die Reaktionsschicht ausgeprägter und die vollständige Umsetzung erfolgt dann trotz geringer Reaktionszeit bei

800 °C. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur erheblich zu. Die Aktivierungsenergie sollte deshalb $> 100 \text{ kJ/mol}$ sein.

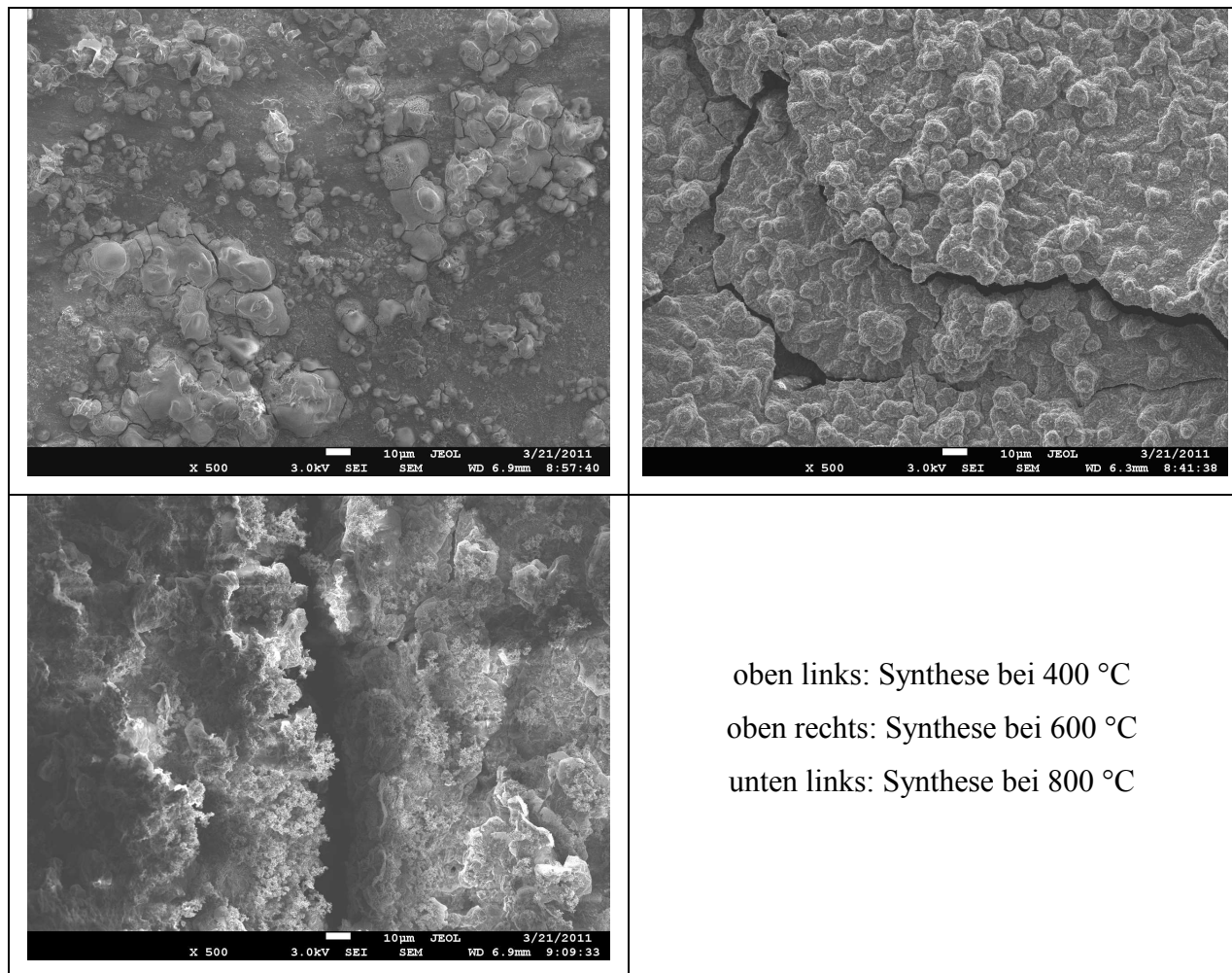
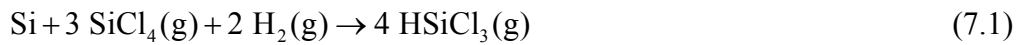


Abbildung 65: REM-Aufnahmen von Magnesiumband unter $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$

EDX-Untersuchungen weisen in allen Proben Silicium aus. Erwartungsgemäß liegt der Siliciumgehalt bei 400 °C ($< 1 \text{ Ma-\%}$) niedriger als bei der 600 °C-Synthese (ca. 10 Ma-%) bzw. der 800 °C-Synthese (25 Ma-%). Dieses Ergebnis ist nicht konform mit denen der XPS-Untersuchungen. Nach den XPS-Untersuchungen war bei den bei 600 °C reagierten Proben der geringste Si-Gehalt zu finden. Der scheinbare Widerspruch lässt sich folgendermaßen erklären:

- EDX-Messungen erfassen eine Schicht von ca. 1 bis 10 μm , XPS-Messungen dagegen nur wenige Atomlagen.
- Primär wird Silicium durch die direkte Reaktion von Magnesium mit SiCl_4 gebildet. Diese Reaktion erstreckt sich offensichtlich beginnend an der Oberfläche über das gesamte Volumen.

- Im Bereich von 600 °C reagiert an der Oberfläche ausgeschiedenes Silicium mit dem H₂-SiCl₄-Gemisch zu Trichlorsilan nach Gleichung (7.1), so dass die Oberfläche entsprechend dem XPS-Befund an Silicium verarmt.



- Erst oberhalb von 660 °C beginnt die Bildung der QSP und damit entsteht ein zunehmender Silicium-Gehalt der Proben.

Auch die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen unterstützen die getroffenen Aussagen (s. Abbildung 66). Ab 600 °C ist das Magnesium vollständig zum Chlorid umgesetzt. Mit steigender Temperatur kann annähernd ein steigender Siliciumgehalt abgeleitet werden.

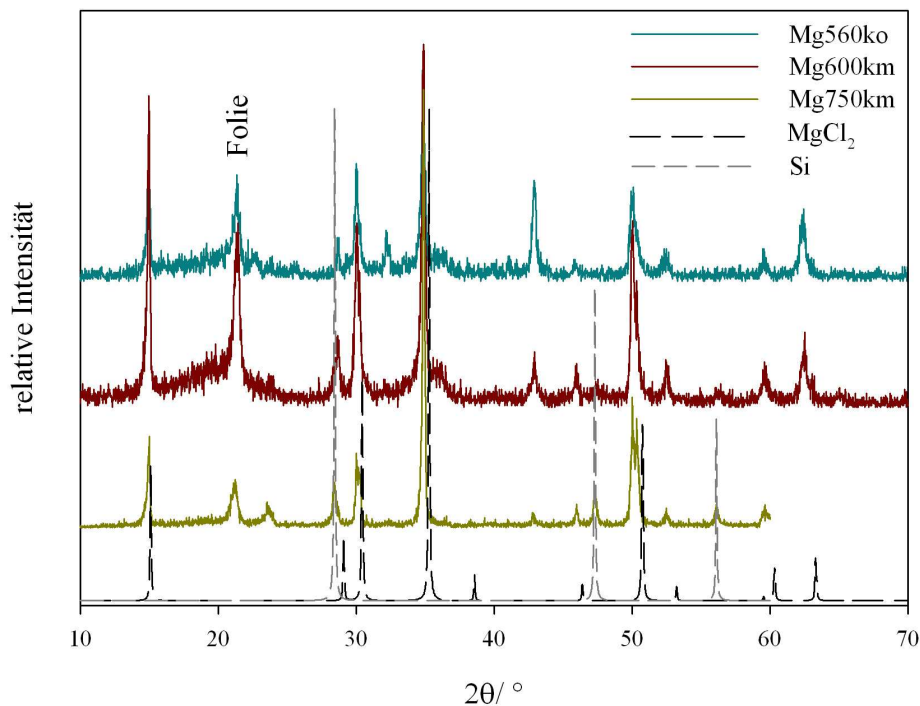


Abbildung 66: Röntgenpulverdiffraktogramme von Proben der Umsetzung von Mg mit H₂-SiCl₄ bei verschiedenen Temperaturen (Daten der Diffraktogramme von MgCl₂ aus [Wyc63] und von Si aus [Toe01])

Die Umsetzung von Magnesium mit H₂-SiCl₄ beginnt nach thermoanalytischen Untersuchungen ab einer Reaktionstemperatur von ca. 400 °C. Dabei kommt es zuerst zur Ausbildung einer chlorhaltigen Spezies. Ob es sich dabei um das reine Metallchlorid oder das Hydridchlorid handelt, konnte nicht festgestellt werden, da im Röntgenpulverdiffraktogramm die Reflexe von MgCl₂ nicht eindeutig vom MgHCl unterscheidbar sind. Erst oberhalb von 660 °C kann die Bildung der QSP und damit eine Abscheidung von Silicium beim Abkühlen

gesichert nachgewiesen werden. Grundlage bilden dabei die Ergebnisse der XRD-, REM-EDX- und XPS-Messungen. Die Bildung einer Si-Schicht bei 400 °C kann auf die direkte Reaktion von Mg mit SiCl₄ zu Si und MgCl₂ zurückgeführt werden. Diese Schicht ist wahrscheinlich eine Diffusionsbarriere, so dass die Reaktion nicht in das Volumen eindringen kann.

Der Siliciumgehalt der QSP nimmt offensichtlich mit steigender Temperatur zu. Die von Köther-Becker bestimmte Zusammensetzung von MgSi_{0,34}Cl_{1,68}H_{1,68} [Köt07] gegenüber der in dieser Arbeit bestimmten mittleren Zusammensetzung von MgSi_{1,25}Cl_{1,41}H_{0,6} kann mit der Temperaturabhängigkeit zusammen hängen.

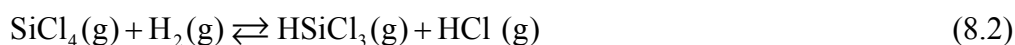
8. Elektrochemische Messungen

Versuche, die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 bis zum Monosilan elektrochemisch zu betreiben, gehen auf Sundermeyer [Sun65a], [Sun65b] zurück. Dabei wird als Hydrierungsagens Lithiumhydrid eingesetzt:

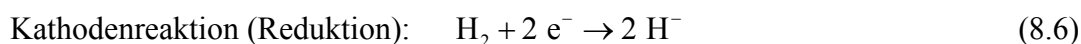
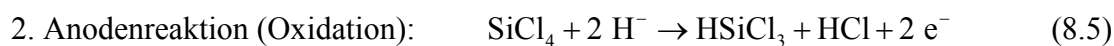
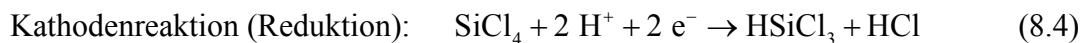
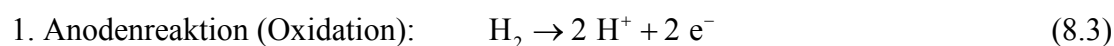


Das gebildete LiCl wird an einer mit Wasserstoff umspülten Kathode wieder zum Lithiumhydrid umgesetzt. Voraussetzung für die Reaktion (8.1) scheint die Anwesenheit von Hydridionen zu sein. Die Arbeiten von Sundermeyer, die Modellvorstellungen von Köther-Becker [Köt07] zur QSP und das Postulat, dass die Hydrodehalogenierung eine Reaktion mit Elektronentransfer bzw. eine Redox-Reaktion ist, motivierten die Planung und Durchführung von elektrochemischen Messungen.

Ausgehend von der Bruttoreaktion (der Hydrodehalogenierung)



sind alternativ grundsätzlich zwei verschiedene Reaktionswege möglich:



In beiden Fällen muss Wasserstoff durch die Elektrolytschmelze wandern, im ersten Fall als Proton und im zweiten Fall als Hydridion. Experimentell sollten Strom-Spannungskurven Indizien für eine Entscheidung liefern. Vorbilder dazu sind aus der Literatur nicht bekannt. Widerstandsmessungen mittels Wechselstrom wurden mit der Absicht geplant, Aussagen über den Aggregatzustand der QSP und den Spannungsabfall über die Elektrolytschmelze zu erhalten. Da nur eine experimentelle Anordnung mit zwei Elektroden (ohne Bezugselektrode) realisierbar erschien, ist die Kenntnis des Spannungsabfalls über die Elektrolytschmelze zur Korrektur der Strom-Spannungskurven notwendig.

8.1. Experimentelle Anordnung

Grundsätzlich muss die experimentelle Anordnung folgende Forderungen erfüllen:

- Korrosionsstabile Materialien gegenüber den Salzschmelzen und den Reaktionsgasen bei Temperaturen bis zu 900 °C. Nach den eigenen Erfahrungen kamen dafür nur Sinterkorund und Quarzglas in Frage. Graphit sollte zusätzlich getestet werden.
- Das Elektrodenmaterial muss möglichst inert sein. Dazu wurden Tantal in Netzform (Mesh-Nr. 43, Maschenweite 0.5 mm, Drahtdurchmesser 0.09 mm) und Graphit ausgewählt. Nach Untersuchungen von Köther-Becker [Köt07] reagiert Tantal unter den gegebenen Bedingungen kinetisch bedingt nicht zum Silicid.
- Kathoden- und Anodenraum müssen örtlich getrennt sein. Dazu wurde eine Quarzfritte (P3) verwendet.
- Die Reaktionsgase müssen durch die Salzschmelze bzw. die sich bildende QSP geleitet werden. In der Sprache der Elektrochemie heißt das, die Elektroden werden vom Gas umspült.
- Die Elektroden müssen durch elektrische Zuleitungen mit dem Messgerät verbunden werden.
- Die Kontaktierung der Elektroden muss auf Grund der reaktiven Atmosphäre ebenfalls mit inertem Material erfolgen. Neben Tantaldraht (Ø 21 mm) wurde Wolframdraht (Ø 15 mm) verwendet.

Eine unter diesen Prämissen reproduzierbar funktionierende Anordnung ist in Abbildung 67 dargestellt.

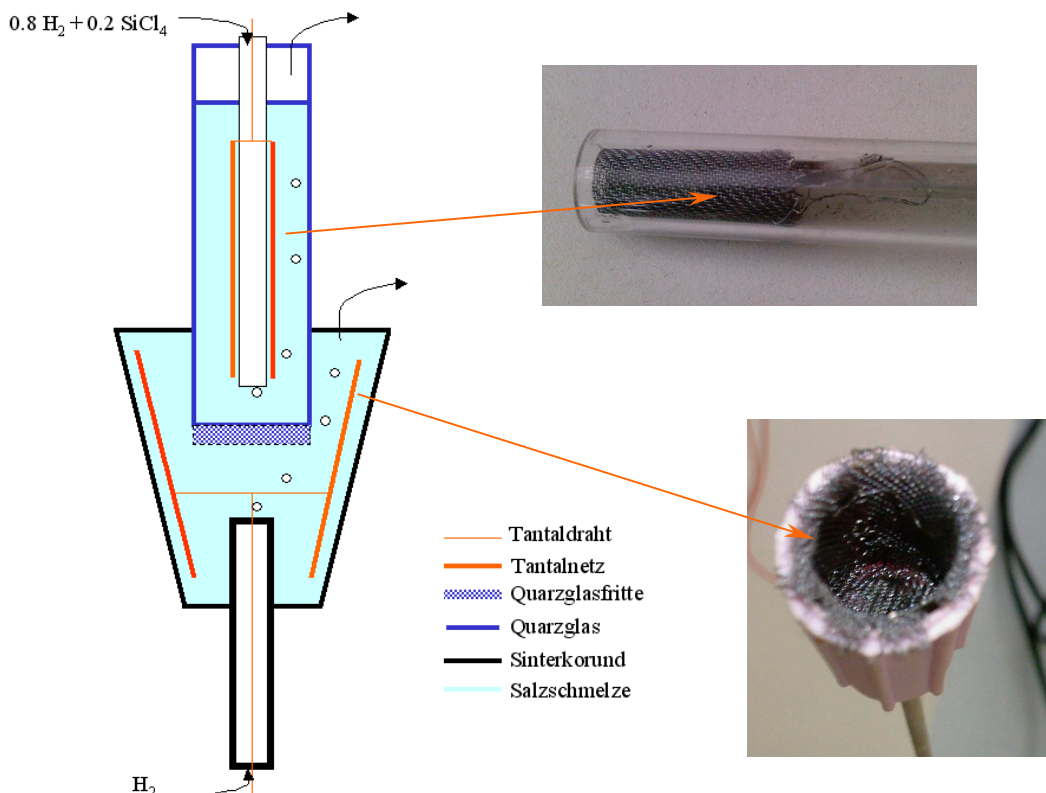


Abbildung 67: Schematischer Aufbau der „elektrochemischen Zelle“

Ein ähnlicher Aufbau konnte mit Graphitteilen realisiert werden (s. Anhang XIII). In einem unteren Graphittiegel (gleichzeitig Elektrode) taucht ein Quarzrohr mit Quarzglasfritte ein. In diesem Quarzrohr befindet sich die zweite Elektrode in Form eines dünnen Graphitstabes. Gaszuführung und elektrische Zuleitungen waren wie in Abbildung 67 angeordnet.

Der prinzipielle Aufbau der äußeren elektrischen Messung ist in Abbildung 68 dargestellt.

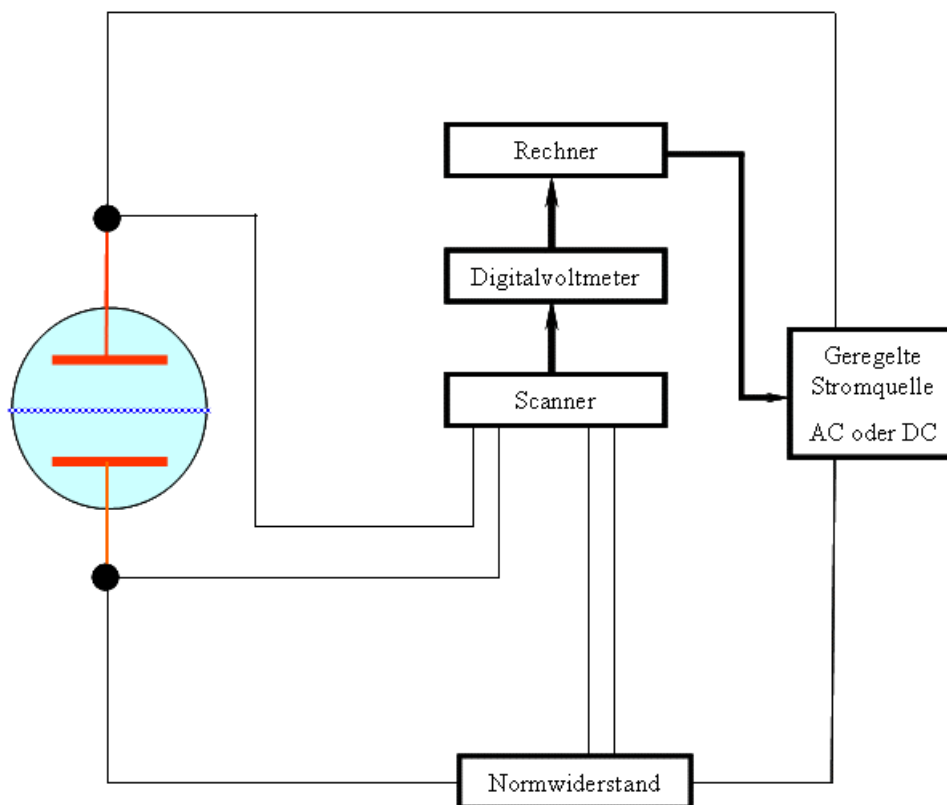


Abbildung 68: Elektrische Schaltung zur Aufnahme von Strom-Spannungskurven und zur Bestimmung des Widerstands des „Elektrolyten“

Wie aus dem Schema Abbildung 68 ersichtlich, wurden alle Messungen auf Spannungsmessungen mit dem Digitalvoltmeter 2000 der Firma Keithley zurückgeführt. Strom- und Spannungswerte konnten zeitabhängig mittels Rechner erfasst und grafisch dargestellt werden. Neben der Zeit, dem Spannungs- und Stromwert wurde in einem Messzyklus auch die Temperatur der Messzelle registriert. Als Temperaturfühler kam ein Ni-Ni/Cr-Thermoelement der Firma TMH zum Einsatz.

Die Frage nach der Sinnfälligkeit einer Prozessanalytik (Zusammensetzung der Reaktionsgase) musste negativ beantwortet werden, wie folgende Abschätzung zeigt:

Die mit der experimentellen Anordnung im Durchschnitt erreichbaren Ströme liegen bei ca. $I = 0.05 \text{ A}$. Die Geschwindigkeit des H_2 -Stromes beträgt minimal 2 l/h. Damit ergeben sich bezogen auf $t = 3600 \text{ s}$ folgende Bilanzen:

➤ Elektrochemischer Umsatz:

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{0.05 \cdot 3600}{2 \cdot 96489} \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 9.33 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 21.0 \frac{\text{Ncm}^3}{\text{h}} \quad (8.7)$$

In einer Stunde können danach ca. $21 \text{ Ncm}^3 \text{ HSiCl}_3$ bzw. HCl entstehen. (N: 273.15 K, 1 bar).

➤ Reaktionsumsatz:

Die Eduktzusammensetzung beträgt ca. 80 % H_2 und 20 % SiCl_4 ($n(\text{H}_2) : n(\text{SiCl}_4) = 4 : 1$) bzw. bezogen auf eine Stunde strömen in den Reaktor 2 l H_2 und 0.4 l SiCl_4 . Der katalysierte Umsatz beträgt ca. 20 %, so dass ca. 0.08 l/h SiHCl_3 entstehen. Wenn nur die Zusammensetzung des Produktgases in Bezug auf die Silane betrachtet wird (real entspricht das einem Auskondensieren), dann ändert sich der HSiCl_3 -Gehalt von 20 auf 25 %. Da eine on-line Analyse nicht zur Verfügung stand, wurde keine Möglichkeit gefunden, diesen Unterschied sicher nachzuweisen.

Ein analoges Problem war der Nachweis der Menge des elektrochemisch umgesetzten Wasserstoffs. Aus der obigen Abschätzung war maximal mit einem Umsatz von $21 \text{ Ncm}^3/\text{h}$ zu rechnen. Die notwendigen elektrischen Durchführungen sowie die zahlreichen Rohr- und Schlauchverbindungen führten zu nicht reproduzierbaren Leckagen, die einen sicheren volumetrischen Nachweis des H_2 -Umsatzes verhinderten.

Vor dem Zusammenbau der elektrochemischen Anordnung wurden die beiden Elektrodenräume (Tiegel und Raum oberhalb der Quarzfritte) unter strömendem Argon mit dem wasserfreien Salz CaCl_2 gefüllt. Zwischenzeitliches Aufheizen kurz oberhalb der Schmelztemperatur des Salzes führte schließlich zur vollständigen Füllung der beiden Räume. Unter Wasserstoffstrom wurde die komplette elektrochemische Zelle auf die Untersuchungstemperatur zwischen 800 und 900 °C aufgeheizt. Mittels AC-Widerstandsmessung konnte der Schmelzvorgang und die Funktionsfähigkeit der Zelle detektiert werden. Ungünstige Strömungsverhältnisse (z. B. Kanalbildung) im unteren Elektrodenraum konnten dazu führen, dass Teile der Salzschmelze aus dem Tiegel liefen, somit die elektrische Verbindung zwischen den beiden Elektrodenräumen verloren ging und der Versuch erfolglos beendet werden musste.

Nach Erreichen der Zieltemperatur erfolgte das Zuschalten des SiCl_4 -Stroms. Unter den isothermen Bedingungen stellten sich nach ca. 3 h stabile, reproduzierbare Verhältnisse ein.

Die Aufnahme der Strom-Spannungskurven erfolgte mit Bruttospannungen von -8 bis $+8$ V. Der abschließende Abkühlungsvorgang konnte bei einer konstanten Spannung (5 V) durch Aufnahme der Strom-Temperaturkurve verfolgt werden.

Die Tantalelektroden waren nur über zwei Versuchsreihen stabil. Die Abkühlung unter Wasserstoff führte zur Tantalhydridbildung, verbunden mit einer erheblichen Versprödung und Bruchanfälligkeit der Drähte.

Die Versuche mit den Graphitelektroden waren in keinem Falle erfolgreich. Die geometrischen Abmessungen waren ungünstig (insbesondere der geringe Spalt zwischen Tiegel und Quarzfritte im Verhältnis zur Höhe des Tiegels), so dass die Salzschnmelze oft über den Tiegelrand lief. Des weiteren wurden an den Elektroden Korrosion beobachtet. Damit erfüllte sich die Forderung nach inerten Elektroden nicht. Die, daraus folgend, nicht reproduzierbaren Ergebnisse wurden deshalb nicht in das folgende Kapitel 8.2. aufgenommen.

8.2. Ergebnisse

Die Versuche wurden ausschließlich mit wasserfreien CaCl_2 durchgeführt. Die relativ niedrige Schmelztemperatur und die geringe Hydroskopie des granulierten CaCl_2 sowie der erhebliche experimentelle Aufwand führten zu dieser notwendigen Einschränkung.

Für die Darstellung der Ergebnisse wird festgelegt: Positive Spannungs- und Stromwerte bedeuten, dass die H_2 -umspülte Elektrode die Anode und die H_2 - SiCl_4 -umspülte Elektrode die Kathode ist bzw. bei Umpolung umgekehrt. Die erreichbaren positiven Ströme hängen jeweils mit der Größe der Tantal-Elektroden zusammen, die auf der Suche nach einer optimalen Anordnung teilweise recht unterschiedlich waren.

8.2.1. Isotherme Strom-Spannungskurven

Unter isothermen Bedingungen stellten sich nach Zuschalten von SiCl_4 nach ca. 3 h stabile Verhältnisse ein. In Abbildung 69 bis Abbildung 71 findet diese Aussage ihre Widerspiegelung in der Änderung der Strom-Spannungskurven.

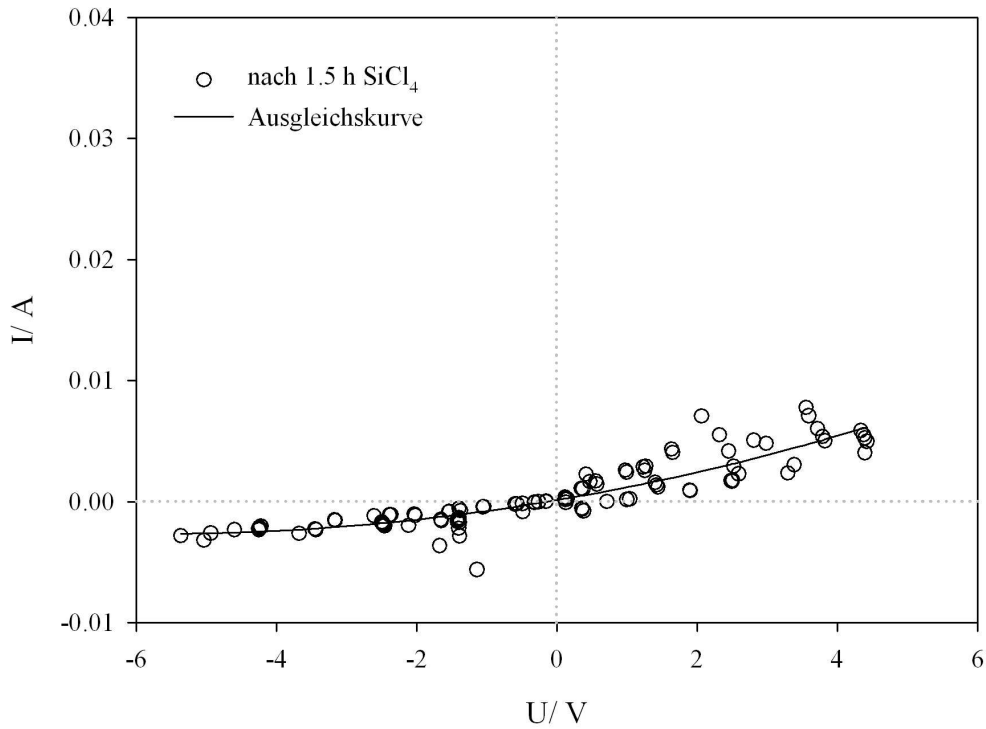


Abbildung 69: Strom-Spannungskurven unter isothermen Bedingungen nach 1.5 h Reaktionsdauer mit der H₂-SiCl₄-Atmosphäre (ϑ = 890 °C)

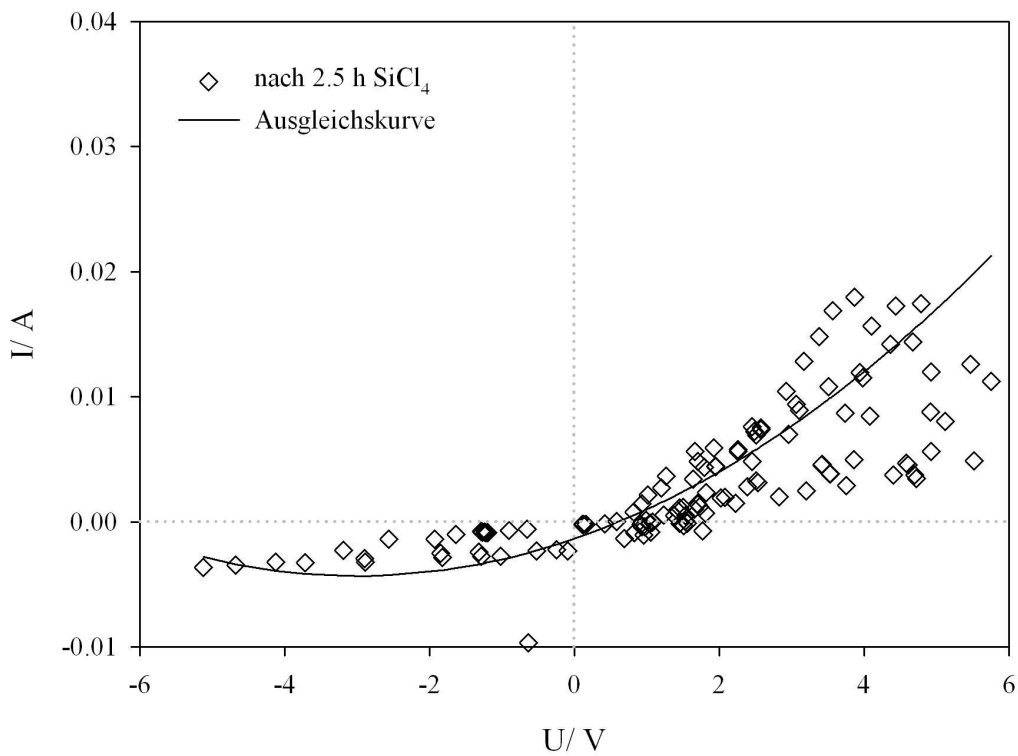


Abbildung 70: Strom-Spannungskurven unter isothermen Bedingungen nach 2.5 h Reaktionsdauer mit der H₂-SiCl₄-Atmosphäre (ϑ = 890 °C)

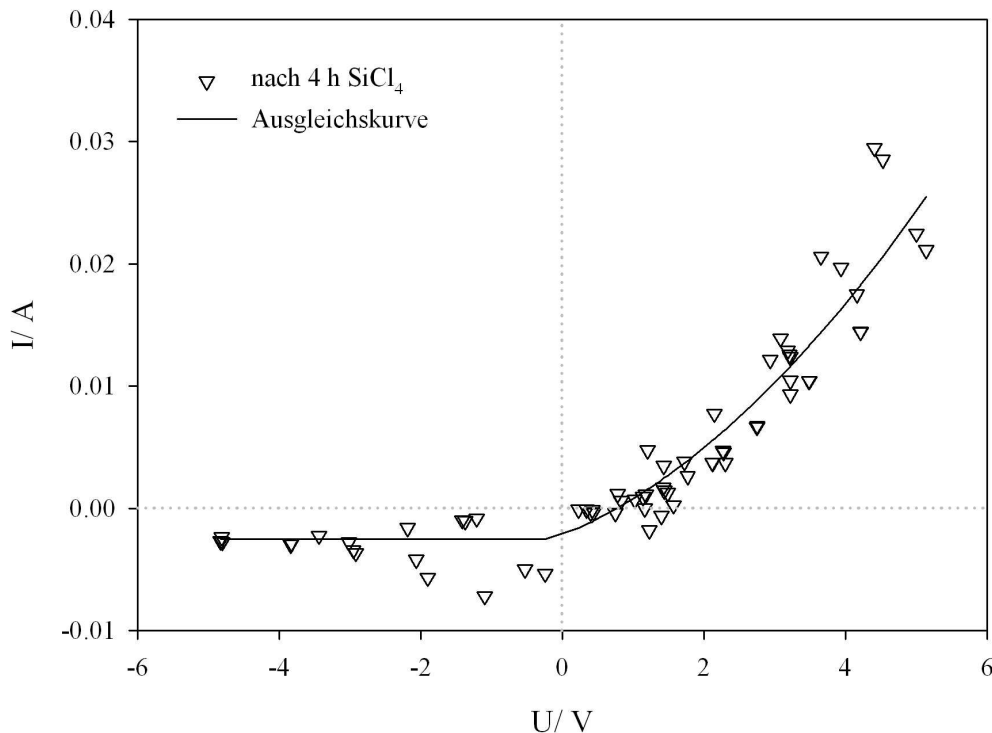


Abbildung 71: Strom-Spannungskurven unter isothermen Bedingungen nach 4 h Reaktionsdauer mit der H₂-SiCl₄-Atmosphäre ($\vartheta = 890 \text{ }^\circ\text{C}$)

Es wird deutlich, dass die positiven Stromwerte mit zunehmender Reaktionszeit ansteigen, während die negativen auf einem sehr niedrigen Niveau bleiben. Daraus folgen die ersten Aussagen:

- Die Hydrodehalogenierung von SiCl₄ kann auf elektrochemischem Wege erfolgen.
- Elektrochemisch aktiv sind aber nur die Reaktionen (8.3) und (8.4), d. h. Wasserstoff wird oxidiert und SiCl₄ reduziert.
- Für den Stromtransport im „Elektrolyten“ (Salz s und l) sind Protonen verantwortlich.
- Die elektrochemische Reaktion wird durch eine Formierungsphase eingeleitet.

Die sehr gute Reproduzierbarkeit der Strom-Spannungsmessungen weist die Abbildung 72 aus. Bei einer konstanten experimentellen Anordnung wurden Messungen 1 und 2 im Abstand von 2 h durchgeführt. Die dritte Messung erfolgte nach Abkühlen, zweitägigem Spülen mit Wasserstoff und nach erneutem Aufheizen auf 825 °C.

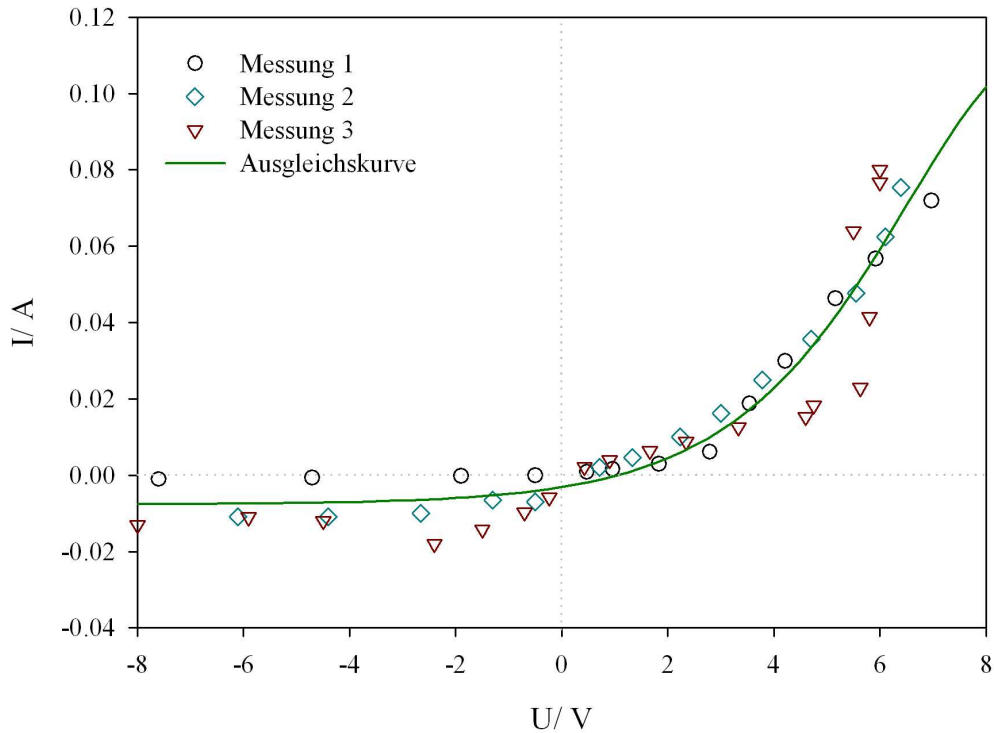


Abbildung 72: Reproduzierbarkeit der Strom-Spannungskurven ($\vartheta = 825\text{ °C}$)

Abbildung 73 zeigt eine weitere Strom-Spannungskurve, die unter veränderten geometrischen Abmessungen der Elektroden aufgenommen wurde.

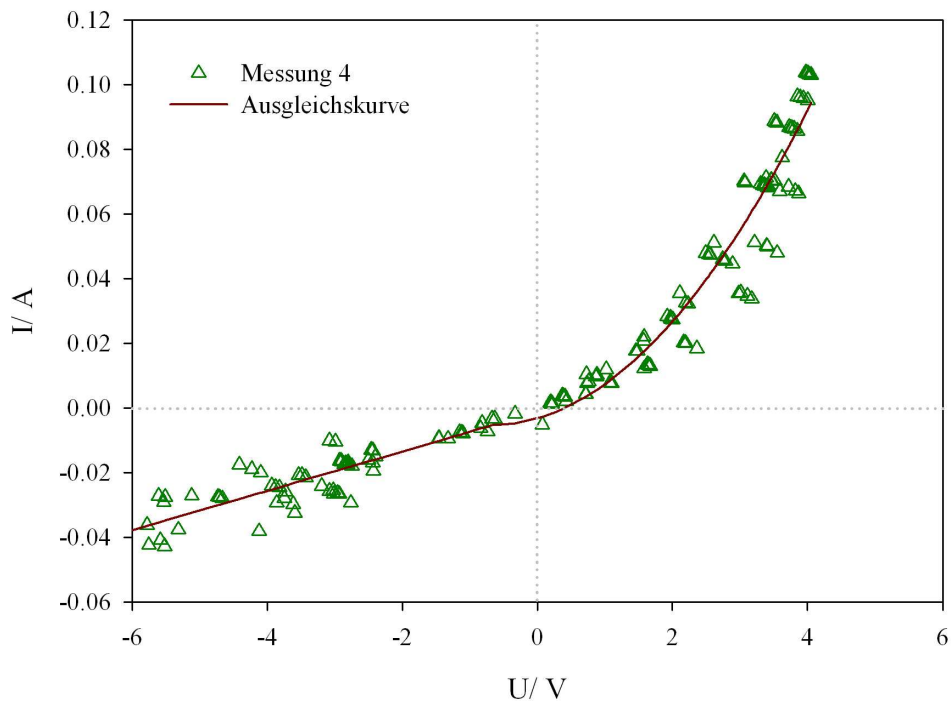


Abbildung 73: Strom-Spannungskurve bei geänderter geometrischer Anordnung ($\vartheta = 850\text{ °C}$)

Ein etwas anderes Bild ergibt sich, wenn im $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Gemisch der Wasserstoff durch Argon ersetzt wurde. In Abbildung 74 ist eine typische Strom-Spannungskurve dargestellt. Wenn die H_2 -Elektrode Anode ist (positive U- und I-Werte), dann ergibt sich ein unverändertes Ergebnis.

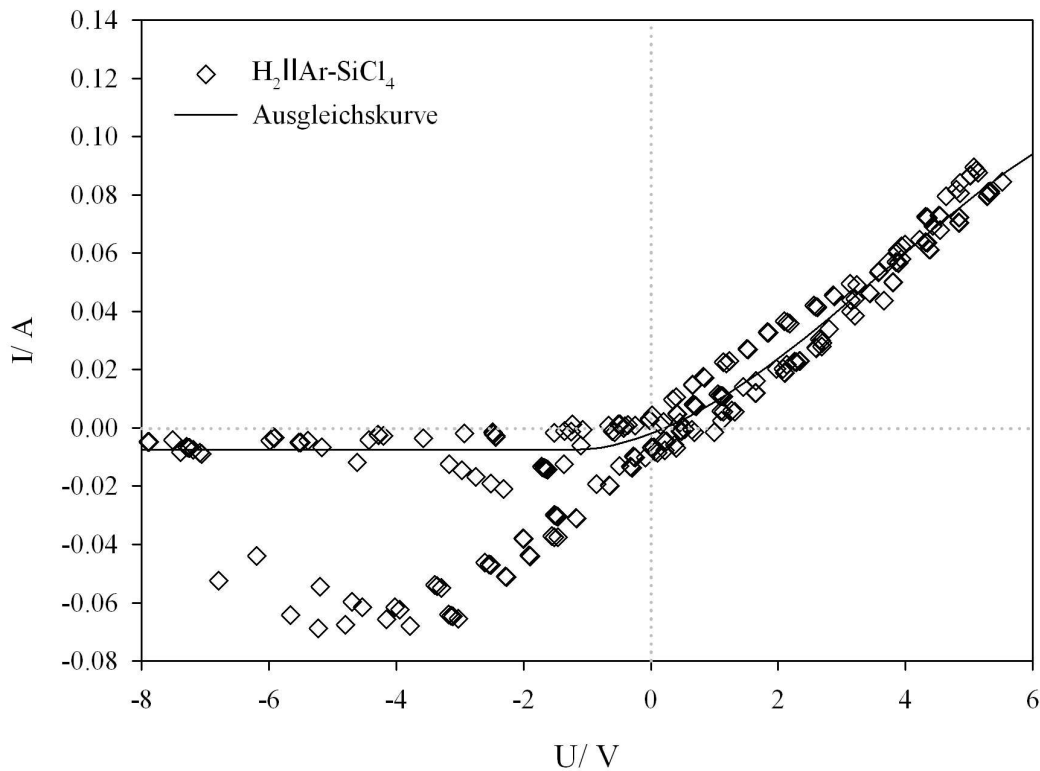


Abbildung 74: Strom-Spannungskurve unter isothermen Bedingungen mit der Ar-SiCl_4 -Atmosphäre ($\vartheta = 850\text{ °C}$)

Zeitunabhängig stellen sich zu vorgegebenen Spannungen reproduzierbar Stromwerte ein, so dass ein unveränderter Mechanismus angenommen werden kann. Eine andere Situation ergibt sich nach Umpolung. Der Strom ändert sich zeitabhängig in der Weise, dass mit steigender Spannung (absolut) zunächst der Strom ansteigt, aber dann nach einer gewissen Zeit unabhängig von der Spannungsänderung auf die erwarteten kleinen Werte zurückfällt. Die in Abbildung 74 eingezeichnete Ausgleichskurve präsentiert die zeitunabhängigen Stromwerte. In Abbildung 75 ist zur Verdeutlichung ein Ausschnitt der beobachteten Zeitabhängigkeit dargestellt.

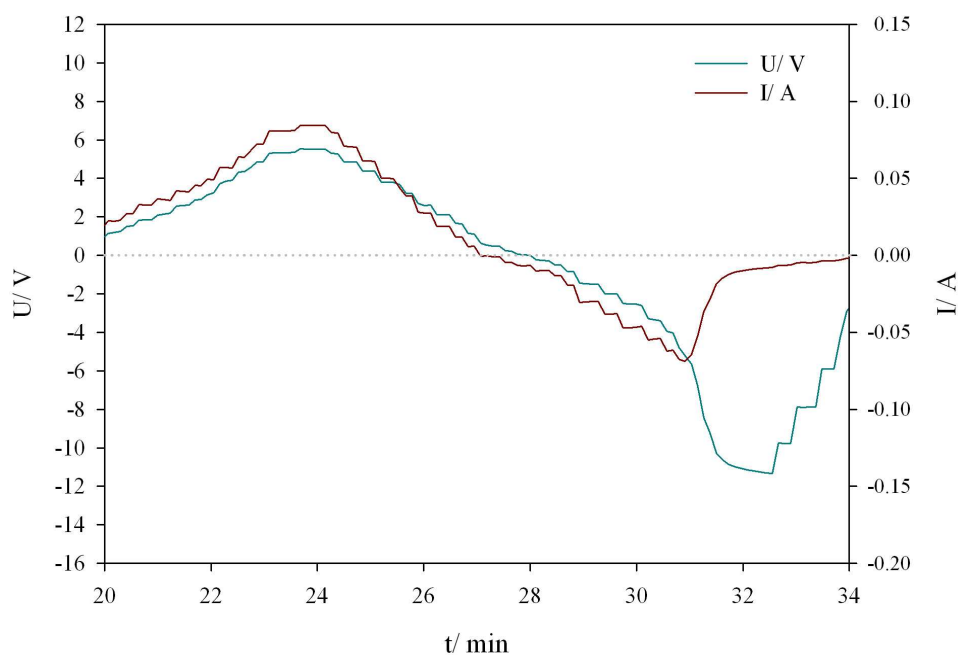


Abbildung 75: Zeitabhängigkeit von Spannung und Strom unter isothermen Bedingungen mit der Ar-SiCl₄-Atmosphäre ($\vartheta = 850\text{ °C}$)

Die Flächen unter den Kurven entsprechen den ausgetauschten Ladungen. Mit der angenommenen Anzahl der ausgetauschten Ladungen $z = 2$ entsprechen die Flächen (s. Abbildung 75) auf der negativen Stromseite einer Stoffmenge von ca. $5 \cdot 10^{-8}$ mol und auf der positiven Stromseite von ca. $1,1 \cdot 10^{-7}$ mol. Das sind sehr geringe Mengen, so dass die Annahme plausibel erscheint, dass im positiven Strombereich gebildete Spezies elektrochemisch umgesetzt und verbraucht werden. Auf der kathodischen Seite können dafür in der Schmelze gelöste Protonen verantwortlich sein, die zu Wasserstoff reduziert werden. Auf der anodischen Seite sind es wahrscheinlich niedervalente Siliciumspezies (z. B. SiCl₂), die zu SiCl₄ oxidiert werden. Das Volumen der Schmelze beträgt ca. $0,9\text{ cm}^3$. Damit ergeben sich für die elektrochemisch aktiven Spezies ein Wert von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. In Verbindung mit dem Nachweis von Hydridchloriden noch bei 600 °C [Köt07] erscheint insbesondere der Wert für die Protonenkonzentration real.

8.2.2. Temperaturabhängige Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit des gemessenen AC-Widerstandes der Zelle weist zunächst den Phasenübergang $s \rightarrow l$ an. In Abbildung 76 ist dafür eine typische Messkurve angegeben. Beim Aufheizen entspricht die Wendepunkttemperatur der Schmelztemperatur des CaCl₂. Nach Beendigung des elektrochemischen Experiments war diese Temperatur in der Regel um

ca. 20 K höher. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit DTA-Ergebnissen am La-System [Hen03] (vgl. auch Kapitel 6.1.) und kann als ein Hinweis gewertet werden, dass die QSP eine Verbindung darstellt.

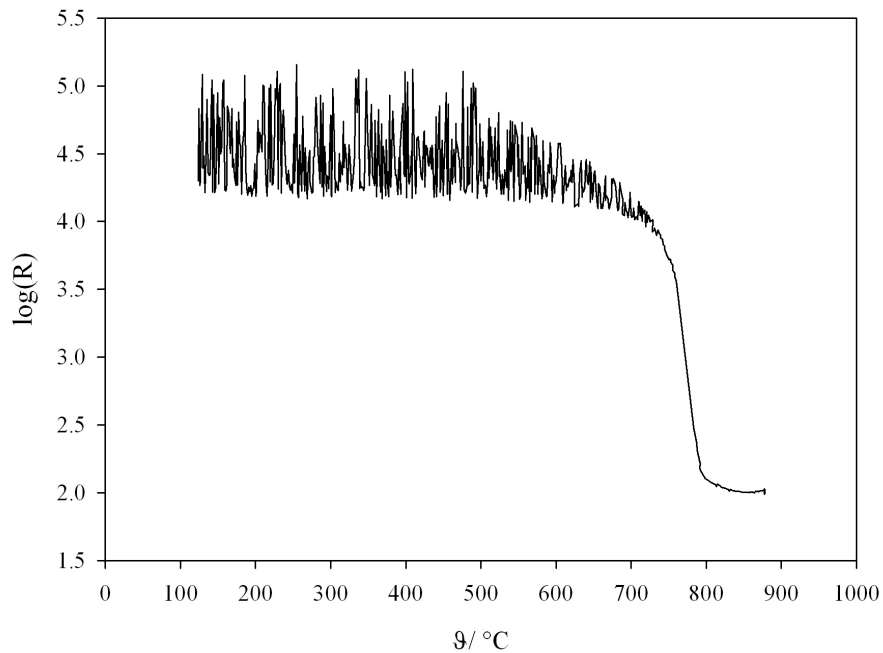


Abbildung 76: AC-Widerstand-Temperaturkurve (Wendepunkt bei $\Theta = 774\text{ °C}$)

Der Widerstand oberhalb von 780 °C (liquidus) nimmt nur wenig mit steigender Temperatur ab. Der Temperaturkoeffizient dieses Widerstandes stimmt annähernd mit dem vom $\text{CaCl}_2(\text{l})$ überein (Daten aus Koglin [Kog51]). Diese Übereinstimmung ist insbesondere nach kurzen Reaktionszeiten gut erkennbar. Längere Zeiten führen dagegen zu einem Ansteigen des Temperaturkoeffizienten bei gleichzeitiger absoluter Verringerung des Widerstands. Die letzte Aussage wird in Abbildung 77 verdeutlicht.

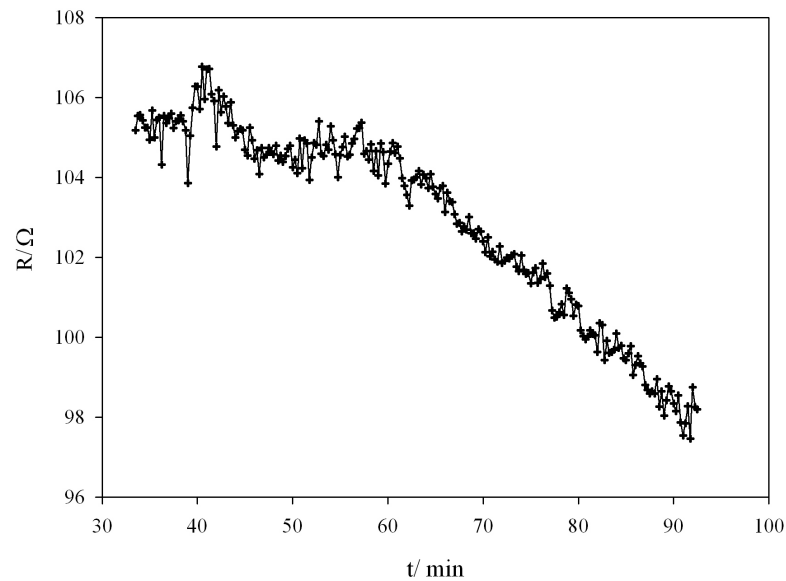


Abbildung 77: Änderung des AC-Widerstands in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ($\vartheta = 877 \text{ }^\circ\text{C}$)

Diese Beobachtung kann nur mit der Entstehung von zusätzlichen beweglichen Ladungsträgern (Ionen) erklärt werden. Wenn von dem Zusammenhang

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{A} = \frac{C}{R} = \Lambda \cdot c_b$$

annähernd konstant gesetzt werden, dann resultiert der Zusammenhang zwischen Widerstand R und Ionenkonzentration c_b :

$$\frac{R(1)}{R(2)} = \frac{c_b(2)}{c_b(1)} \quad (8.8)$$

Mit den Werten $R(1) = 106 \text{ Ohm}$ und $R(2) = 98 \text{ Ohm}$ ergibt sich eine reale Zunahme der Ionenkonzentration um ca. 8 %.

Aussagekräftige Ergebnisse können weiterhin erhalten werden, wenn bei einer konstanten Spannung der resultierende Strom in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wird. In Abbildung 78 ist ein Ergebnis dargestellt. Der Wendepunkt entspricht der Erstarrungstemperatur von ca. $783 \text{ }^\circ\text{C}$, die, in Übereinstimmung mit vorangegangenen Ergebnissen, nach der längeren Reaktionszeit über der Schmelztemperatur von CaCl_2 liegt. Die Temperaturabhängigkeit des Stroms oberhalb des Erstarrungspunkts stimmt mit der Temperaturabhängigkeit des AC-Widerstands des Elektrolyten überein. Daraus folgt, dass bei einer Spannung von 5 V und auch über diesen Wert hinaus der erreichbare Strom I durch den Widerstand des Elektrolyten (Schmelze) bestimmt wird.

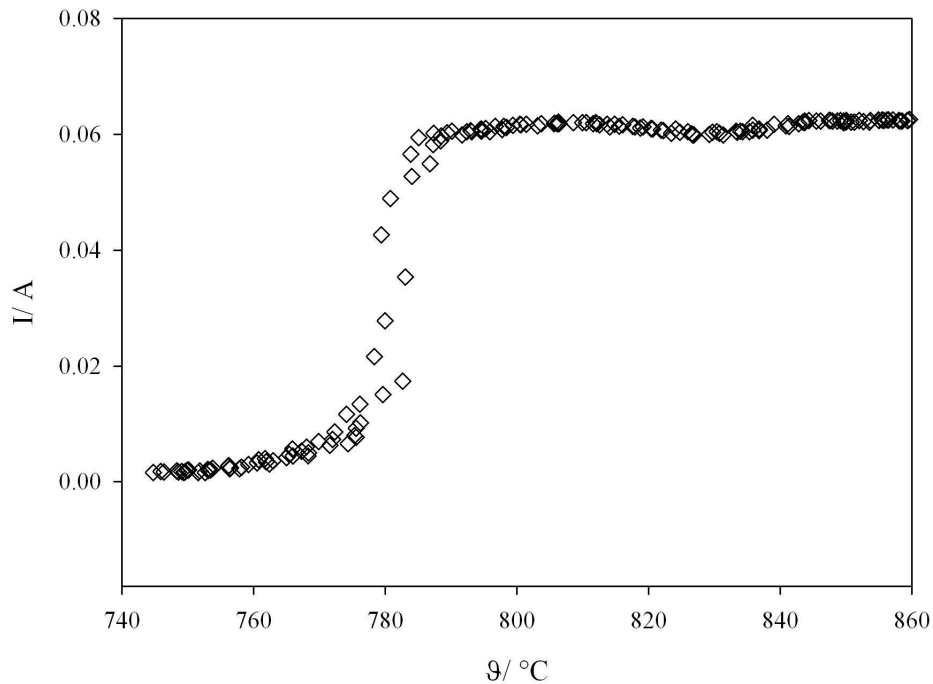


Abbildung 78: Abhängigkeit des Zellstroms von der Temperatur bei $U = 5 \text{ V}$ (Abkühlen)

8.3. Zusammenfassende Diskussion

Wenn bei 850 °C der reale Ausgangszustand $p(\text{H}_2) = 0.8 \text{ bar}$ und $p(\text{SiCl}_4) = 0.2 \text{ bar}$ entsprechend $n(\text{H}_2) : n(\text{SiCl}_4) = 4 : 1$ in die thermodynamische Gleichgewichtsberechnung (ChemSage) eingeht, dann ergibt sich folgende Produktzusammensetzung:

$p(\text{H}_2) = 0.753 \text{ bar}$, $p(\text{SiCl}_4) = 0.155 \text{ bar}$, $p(\text{HCl}) = 0.047 \text{ bar}$ und $p(\text{HSiCl}_3) = 0.047 \text{ bar}$

und die thermodynamischen Reaktionswerte

$\Delta_{\text{R}}H = 16.78 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{\text{R}}S = 19.08 \text{ J/K*mol}$, $\Delta_{\text{R}}G = -4.65 \text{ kJ/mol}$, $U = 0.024 \text{ V}$

im Vergleich zu den Standardwerten

$\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = 67.31 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{\text{R}}S^{\circ} = 26.18 \text{ J/K*mol}$, $\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = 37.92 \text{ kJ/mol}$, $U^{\circ} = 0.20 \text{ V}$.

Die sehr kleinen Zellspannungswerte stehen in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund.

Für die Erörterung der Überspannungseffekte ist zunächst die Betrachtung eines Ersatzschaltbilds der elektrochemischen Messanordnung zweckmäßig, wie in Abbildung 79 ersichtlich. Dabei sind R_1 bzw. R_5 der Widerstand des Tantaldrahts; R_3 der Widerstand des „Elektrolyten“ und R_2 bzw. R_4 der Reaktionswiderstand der Elektroden.

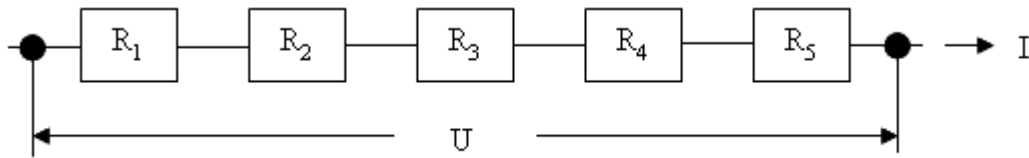


Abbildung 79: Ersatzschaltbild für die elektrochemischen Messungen im quaternären System Ca-Si-Cl-H

R_1 , R_3 und R_5 sind reine Ohm'sche Widerstände, die mittels Wechselstrom gemessen wurden. Die Zuleitungswiderstände (R_1 und R_5) betragen ca. 8Ω und der Elektrolytwiderstand (R_3) der experimentellen Anordnung in Abbildung 67 ca. 40Ω . Sie besitzen reinen Ohm'schen Charakter. Die Reaktionswiderstände (R_2 und R_4) sind dagegen vom Strom abhängig. Die Spannungsabfälle über die Ohm'schen Widerstände können rechnerisch eliminiert werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 80 dargestellt.

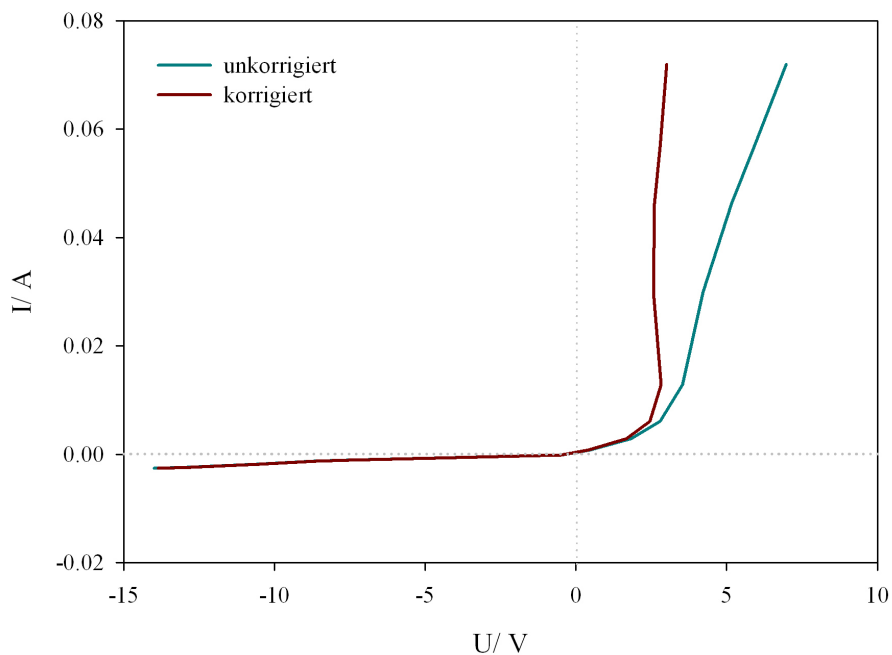


Abbildung 80: Unkorrigierte und mit 55Ω korrigierte Strom-Spannungskurven ($\vartheta = 830 \text{ }^\circ\text{C}$)

Es resultiert ein steilerer Anstieg der Strom-Spannungskurve, der, entsprechend der elektrochemischen Kinetik, exponentiell sein sollte und darum real ist. Die Aufteilung auf kathodische und anodische Überspannung ist nicht möglich. Für weiterführende Untersuchungen muss eine experimentelle Anordnung mit einer dritten Elektrode, der Bezugselektrode, realisiert werden. Das interessanteste Ergebnis ist die Unsymmetrie der Strom-Spannungskurve. Wenn die Wasserstoffelektrode als Kathode geschaltet ist, dann ist

der Stromfluss praktisch gesperrt. Unter diesem Aspekt sind in Bezug auf die Gleichungen (8.2) bis (8.4) die Entstehung von freien und wanderungsfähigen Hydridionen oder positiven Silylenionen im Elektrolyt auszuschließen. Theoretisch ist die Bildung einer Wasserstoffkonzentrationskette ($p(\text{H}_2, \text{Kathode}) = 1 \text{ bar}$; $p(\text{H}_2, \text{Anode}) = 0.8 \text{ bar}$) denkbar.

Mittels REM- und EDX-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass an der $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -umspülten Elektrode geringe Siliciumabscheidungen zu finden sind, die offensichtlich zu sehr großen H_2 -Überspannungen führen. In Abbildung 81 ist die REM-Aufnahme des verwendeten Tantalnetzes nach Ausbau (zweitägige Reaktion mit der $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -Atmosphäre) dargestellt. Man erkennt Bruchstellen, die durch mechanische Belastung entstanden sind. EDX-Untersuchungen der Bruchstelle weisen reines Tantal im Drahtinneren aus. Auf der Drahtoberfläche konnten durch EDX-Untersuchungen bis zu 30 Ma-% Silicium nachgewiesen werden.

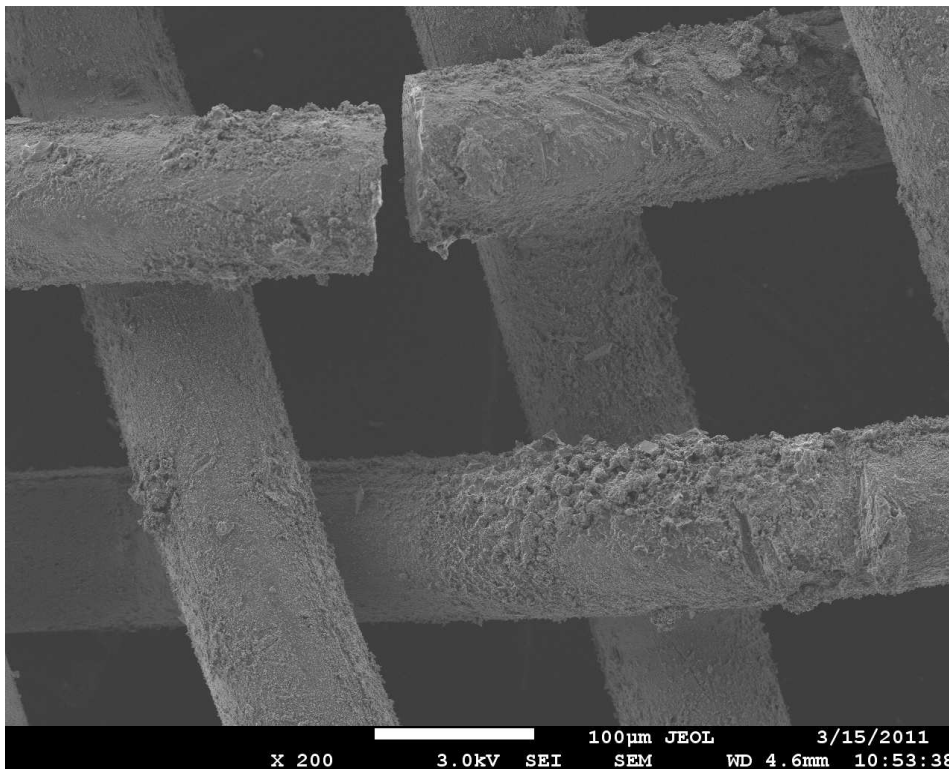


Abbildung 81: REM-Aufnahme des $\text{H}_2\text{-SiCl}_4$ -umspülten Tantalnetzes

Die ersten elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass

- die Hydrodehalogenierung mit einem Elektronentransfer verbunden ist
- der Wasserstoff oxidiert wird, so dass die Existenz von Protonen wahrscheinlich ist
- Silicium in seinen Verbindungen reduziert wird, so dass die Existenz von Silylenspezies angenommen werden kann.

Die Existenz von Protonen kann für alle Katalysatoren für die Hydrodehalogenierung postuliert werden. Die Übergangsmetalle lösen Wasserstoff durch Aufnahme des Wasserstoffelektrons, der Wasserstoff befindet sich auf Zwischengitterplätzen näherungsweise als Proton. Das Modell von Köther-Becker für den katalytischen Mechanismus in Erdalkalimetallchloriden schließt ebenfalls die Existenz von Protonen ein [Köt07].

Die vorliegenden Ergebnisse beweisen die Nützlichkeit von elektrochemischen Messungen. Für weiterführende Untersuchungen und Aussagen muss eine spezielle und optimierte elektrochemische Apparatur entwickelt werden. Die Forderungen nach einem Dreielektrodensystem und der Möglichkeit von exakten volumetrischen Messungen sollten erfüllt sein.

9. Zusammenfassende Betrachtungen der Eigenschaften der QSP

Unter den Reaktionsbedingungen der Hydrodehalogenierung kommt es im System M-Si-Cl-H (M = Erdalkalimetall, Yttrium, Seltene Erdmetalle) zur Ausbildung einer quaternären Phase. Diese QSP ist nur oberhalb einer kritischen Temperatur stabil, unterhalb dieser Temperatur zerfällt sie in das Metallchlorid und nanokristallines Silicium.

Für die eingesetzten Metalle Mg, Ca und Y sowie für das CaSi_2 konnte die Synthese der QSP reproduzierbar durchgeführt werden und das Reaktionsprodukt charakterisiert werden. Die gewonnenen Ergebnisse lassen weitere Rückschlüsse auf den Bildungsmechanismus und die Eigenschaften der QSP zu.

Ausgehend von den thermodynamischen Modellierungen und den experimentellen Befunden kann die QSP thermodynamisch am besten als eine stöchiometrische Verbindung mit variabler Stöchiometrie beschrieben werden. Die experimentellen Befunde, wie Zersetzungstemperatur [Köt07] und Lösungsenthalpie [Köt07], werden realistisch wiedergegeben. Die Bindungen in der QSP sind überwiegend ionischer Natur. Unterstützt wird diese Aussage auch von den Eigenschaften der binären und ternären Metall-Systeme; deren Bindungscharakter ist ausschließlich ionischer Natur.

Wasserstoff und Wasserstoffbindungen konnten in der QSP nicht nachgewiesen werden. Entsprechend der thermischen Stabilität von Si-H-Oberflächenbindungen kann die Existenz von Si-H-Bindungen ausgeschlossen werden. ESR-Messungen lassen den Rückschluss auf freie Ladungsträger („dangling bonds“) an der Oberfläche des Siliciums zu, wodurch sich die QSP durch eine hohe Reaktivität auszeichnet. Problematisch ist diese Reaktivität bei den Extraktionsverfahren des nanokristallinen Siliciums aus der Metallchloridmatrix: Nur unter Verlust der Ladungsträger [Hei09] und Agglomeration bzw. Zunahme der Kristallinität kann die Abtrennung erfolgen.

Die Synthese der QSP geht entweder vom wasserfreien Metallchlorid oder vom reinen Metall aus. Da die Erdalkalimetallchloride jedoch stark hygroskopisch sind, wird das Metall als Edukt bevorzugt. Die bisherigen Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass bei der Synthese in einer primären Reaktion wahrscheinlich zunächst reines Silicium entsteht:



Das ausgeschiedene Silicium reagiert erst bei höheren Temperaturen (offenbar oberhalb der Schmelztemperatur) mit SiCl_4 und H_2 zu Trichlorsilan oder zur QSP. Ein Argument für diese Annahme sind die zunächst nicht erklärbaren hohen Si-Gehalte der Proben, die unterhalb von

ca. 750 °C synthetisiert wurden. Die durch EDX-Messungen erkennbare Heterogenität der QSP-Proben reiht sich ebenfalls in diese Argumentation ein.

Die reproduzierbare Bildung der QSP ist dabei offensichtlich eng mit der Katalyse der Hydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid verbunden. Wie es eine Induktionsperiode anzeigt, setzt erst nach der Bildung der QSP die Katalyse ein. Aus den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen und der Produktanalyse mittels NMR ist die Schlussfolgerung möglich, dass Umsätze nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht erst oberhalb der Schmelztemperatur der QSP erreicht werden. Unterhalb dieser Temperatur verarmt die Festkörperoberfläche an Si (s. XPS-Messungen), so dass für das SiCl₄ wahrscheinlich keine Adsorptionsstellen vorhanden sind.

Die Schmelztemperaturen liegen im Temperaturbereich der entsprechenden Metallchloride, wie schon in vorangegangenen Arbeiten gezeigt werden konnte [Hen03], [Köt07]. Temperaturen ab 700 °C sind also zur Synthese der QSP zwingend nötig, wie die thermodynamische Modellierung mit einer Bildungstemperatur von 660 °C im Fall der Ca-QSP bestätigen konnte.

Die vollständige Charakterisierung der QSP umfasste die Aufklärung der stöchiometrischen Zusammensetzung. Dabei traten aber z. T. irrealer Werte für die einzelnen Gehalte an Metall, Silicium und Chlor auf. Gründe dafür liegen bei der Heterogenität der Probe und dem fehlenden Zugriff auf eine ausgearbeitete experimentelle Basis. So wurde mit verschiedenen analytischen Methoden für die Mg-QSP folgende Zusammensetzungen gefunden:

- chemische Analyse: MgSi_{1.44}Cl_{1.24}H_z
- EDX-Untersuchungen: MgSi_{1.12}Cl_{1.00}H_z
- Sublimation der MgCl₂-Matrix: MgSi_{1.2}Cl_{2.00}H_z

Die durchschnittliche Zusammensetzung kann somit mit MgSi_{1.25}Cl_{1.40}H_z angegeben werden und liegt deutlich oberhalb der von Köther-Becker mit MgSi_{0.34}Cl_{1.68}H_z bestimmten Stöchiometrie.

Der von Köther-Becker postulierte Zusammenhang $n_{\text{Cl}} = 2 \cdot n_{\text{Si}} + n_{\text{M}}$ kann ebenfalls nicht bestätigt werden. Abbildung 82 zeigt die Korrelation zwischen Chlor- und Siliciumgehalt für die Magnesium- und Calcium-QSP's.

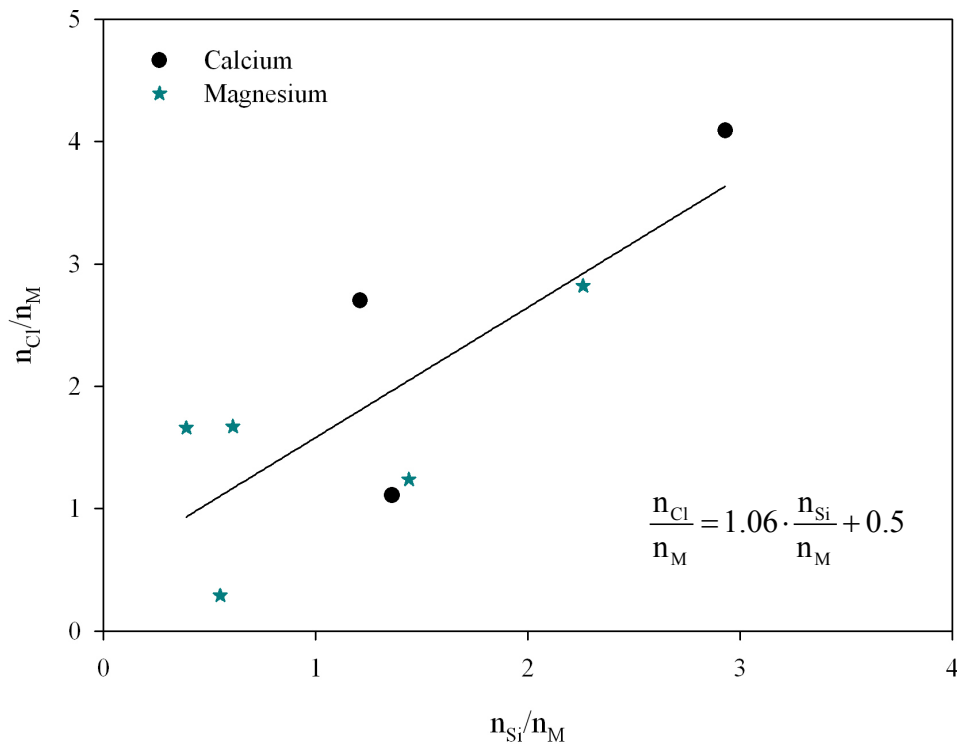


Abbildung 82: Korrelation Chlor- und Siliciumgehalt der Mg- und Ca-QSP bezogen auf ein Mol Metall (α - und β -Phase)

Ausgehend von den Ergebnissen von Köther-Becker scheint eine Abhängigkeit des Siliciumgehalts von der Metallart vorzuliegen [Köt07]. Die bisherigen Erkenntnisse weisen einen ionischen Bindungscharakter in der QSP aus. Somit steht die Frage nach einer physikalisch erkläraren Abhängigkeit des Siliciumgehalts. Der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis Siliciumgehalt : Metallgehalt n_{Si}/n_M und der spezifischen elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ($Ladung^2/$ Ionenradius) liefert eine solche Erklärung. Die Wechselwirkungsenergie ist dabei ein Maß für die polarisierende Wirkung des Metallions auf das Silicium. Dabei gilt, je höher die Ladung des Metalls und je kleiner sein Ionenradius, desto mehr Silicium kann in der Mischphase stabilisiert werden. Abbildung 83 zeigt den linearen Verlauf dieser Abhängigkeit. Beim Radius ist vom sechsfach koordinierten Metall ausgegangen worden.

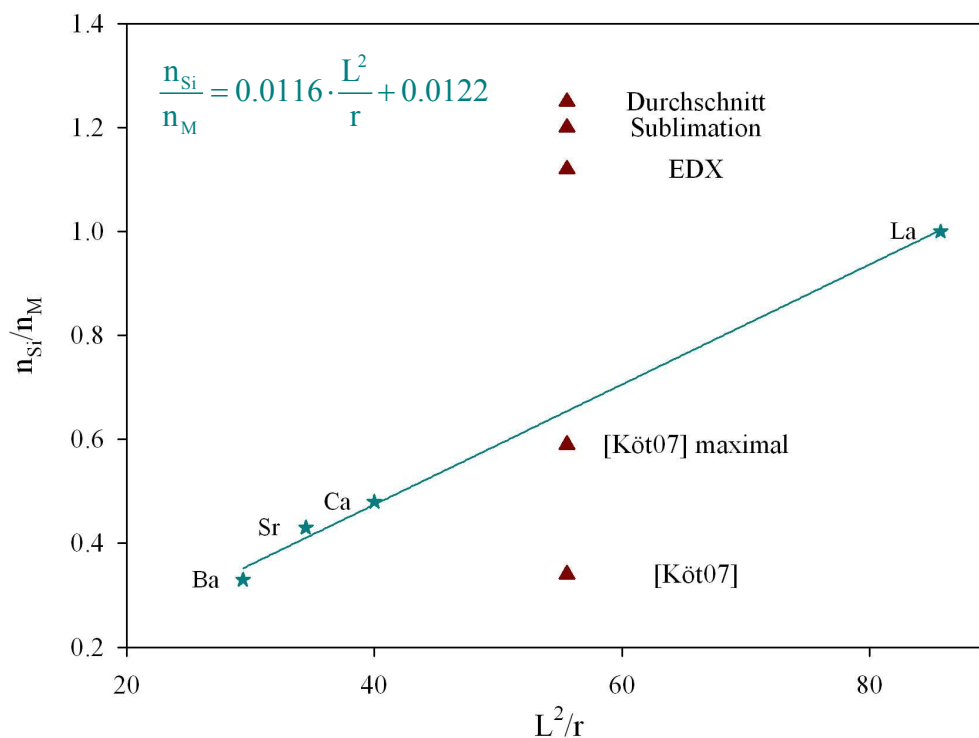


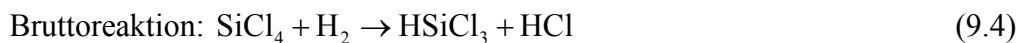
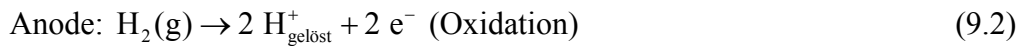
Abbildung 83: Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Wechselwirkungsenergie (L^2/r ; Ladung²/ Ionenradius); ★...Werte von La, Ca, Sr, Ba aus [Köt07]; ▲...Werte für Mg aus [Köt07]¹⁸ und eigene Untersuchungen

Geht man von der linearen Abhängigkeit des Siliciumgehalts wie in Abbildung 83 ersichtlich aus, dann muss für Magnesium mit sechsfacher Koordination ein Verhältnis n_{Si}/n_M von 0,65 resultieren. Die Werte von Köther-Becker liegen darunter, die in dieser Arbeit ermittelten darüber.

Wird diese Theorie als korrekt angenommen, kann festgestellt werden, dass die eigenen Werte fehlerbehaftet sind. Gleichzeitig ist aber durch REM-Messungen (BSE-Messung) bekannt, dass die QSP stark heterogen ist: neben siliciumreichen Gebieten liegen auch metallchloridreiche Bereiche vor. Die gefundenen Werte des Siliciumgehalts sind somit zwar augenscheinlich zu hoch, spiegeln aber nur einen siliciumreichen Bereich der QSP wider.

Das quaternäre System Ca-Si-Cl-H wurde in der vorliegenden Arbeit erstmalig auch elektrochemisch untersucht. Dabei wurde in umfangreichen Messungen nachgewiesen, dass die Hydrodehalogenierung durch den Transport von Protonen erfolgt. Für die Bruttoreaktionsgleichung der Hydrodehalogenierung (Reaktion (9.4)) gelten also nur die Teilreaktionen (9.2) und (9.3):

¹⁸ [Köt07] maximal...der in [Köt07] angegebene Restwert (Ma-% Rest) wurde fehlendem Silicium angerechnet



Die Hydridbildung bzw. die Bildung von hydridischen Wasserstoff ist auszuschließen.



Größere Mengen hydridischen Wasserstoffs in der QSP sind deshalb unwahrscheinlich. Die thermodynamischen Berechnungen weisen aus, dass auch Hydridchloride unter den Synthesebedingungen der QSP nicht stabil sind. Gestützt werden die Aussagen durch die Röntgenpulverdiffraktogramme in denen nur das Metallchlorid indiziert wurde.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen kann somit geschlussfolgert werden, dass die primären Schritte bei der Hydrodehalogenierung mit der dissoziativen Adsorption (Reaktion (9.6)) des Wasserstoffs und mit der molekularen Adsorption des Siliciumtetrachlorids (Reaktion (9.7)) in Verbindung stehen.



Um den Widerspruch zu den Vorstellungen von Köther-Becker zu entkräften, wurden die von Köther-Becker mitgeteilten kinetischen Werte der durch SrCl_2 katalysierten Reaktion unter dieser Annahme und der entsprechenden Gleichung (9.8) (Langmuir-Hinshelwood-Modell) durch Regressionsrechnung angepasst [Köt07].

$$r = \frac{k \cdot \sqrt{K(\text{H}_2)} \cdot K(\text{SiCl}_4) \cdot n}{\left[(1+n)^{0.5} + \sqrt{K(\text{H}_2)} \cdot \sqrt{n} + 2\sqrt{K(\text{SiCl}_4)} \right]^2} \quad (9.8)$$

Die folgende Tabelle 28 weist die bestimmten Parameter Geschwindigkeitskonstante k , Adsorptionskonstante des Wasserstoffs $K(\text{H}_2)$ und Adsorptionskonstante des Siliciumtetrachlorids $K(\text{SiCl}_4)$ aus. Die erzielte Standardabweichung ist ähnlich wie bei der Regression von Köther-Becker [Köt07].

Tabelle 28: Parameter der Regression des Langmuir-Hinshelwood-Modells (Gleichung (9.8))

Temperatur/ °C	k/ bar sec ⁻¹	K(H ₂)/ bar ^{-0.5}	K(SiCl ₄)/ bar ⁻¹
800	165.7	1.53	0.055
825	197.0	1.13	0.087
850	287.5	1.02	0.172

Unter Voraussetzung einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit (Arrhenius- bzw. van't Hoff-Plot) ergeben sich für

die Aktivierungsenergie $E_A = 118$ kJ/mol, präexponentieller Faktor = $9 \cdot 10^7$ bar sec⁻¹

für die Adsorption von H₂: $\Delta_A H = -87$ kJ/mol, $\Delta_A S = -77$ J/Kmol

für die Adsorption von SiCl₄: $\Delta_A H = 220$ kJ/mol, $\Delta_A S = 181$ J/Kmol.

Die thermodynamischen Adsorptionswerte sind mit denen der Reaktionen (9.6) und (9.7) vergleichbar. Der $\Delta_A H$ -Wert für Wasserstoff liegt im Bereich der Bildungsenthalpien der Metallhydride (vgl. Kapitel 2.2.3.), der Wert für $\Delta_A S$ ist etwa die Hälfte der Entropie des gasförmigen Wasserstoffs wie es für viele Bildungsentropien von Metallhydriden bekannt ist, da bei der Reaktion von zwei festen Komponenten und mit einer gasförmigen Komponente die Entropieänderung im Wesentlichen durch den Entropiewert der gasförmigen Komponente bestimmt wird.

Die Werte für die Reaktion (9.7) können nur relativiert zu folgender Reaktion betrachtet werden:



Für 800 °C resultieren folgende Werte: $\Delta_R H = 325$ kJ/mol und $\Delta_R S = 195$ J/Kmol. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Aggregatzustände von Si und SiCl₂ ist die Übereinstimmung recht gut.

Auf Grundlage des Langmuir-Hinshelwood-Modells kann folglich der Bedeckungsgrad Θ berechnet werden unter der Annahme, dass die Produkte nicht adsorbiert werden. Die Bedeckungsgrade ergeben sich dann zu den Gleichungen (9.10) und (9.11) ($p(\text{H}_2) = 0.8$ bar, $p(\text{SiCl}_4) = 0.2$ bar):

$$\Theta(\text{H}_2) = K(\text{H}_2) \cdot p(\text{H}_2)^{0.5} \cdot (1 - \Theta(\text{H}_2) - \Theta(\text{SiCl}_4)) \quad (9.10)$$

$$\Theta(\text{SiCl}_4) = K(\text{SiCl}_4) \cdot p(\text{SiCl}_4) \cdot (1 - \Theta(\text{H}_2) - \Theta(\text{SiCl}_4)) \quad (9.11)$$

Unter Berücksichtigung der ermittelten Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten können die Bedeckungsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Das

Ergebnis ist in Abbildung 84 grafisch dargestellt. Bevorzugt wird Wasserstoff (dissoziativ) adsorbiert. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Verhältnis zu Gunsten des Siliciumtetrachlorids.

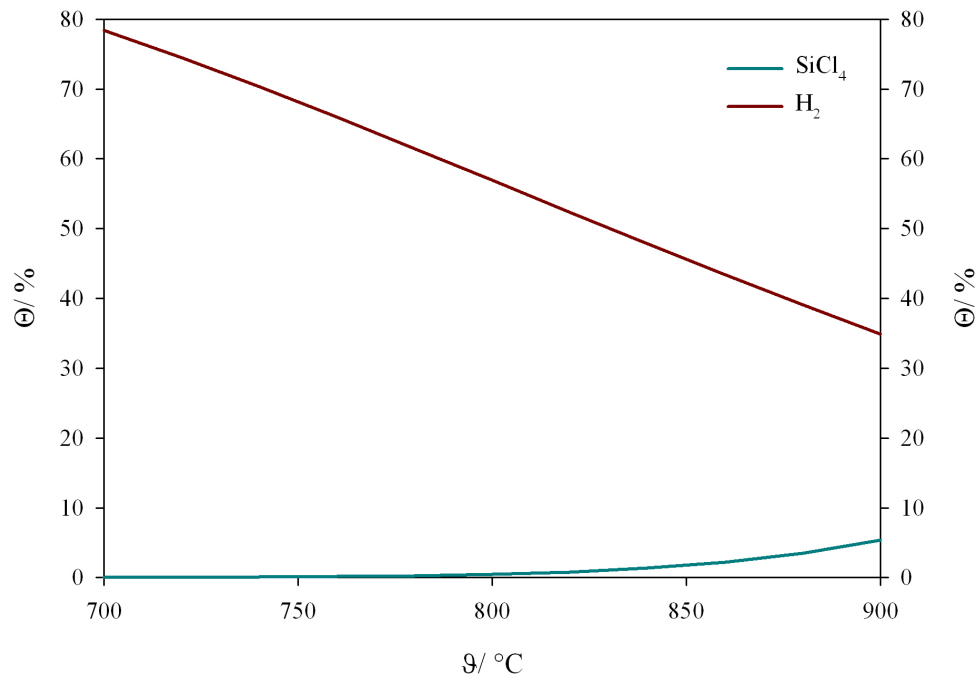


Abbildung 84: Bedeckungsgrade von SiCl₄ und H₂ in Abhängigkeit von der Temperatur

Diese Änderung steht sicherlich im Zusammenhang mit der zunehmenden Konzentration an Silicium im Volumen und an der Oberfläche mit steigender Temperatur, wie er explizit bei den Übergangsmetallsiliciden [Ack02] auszuweisen ist und für die QSP sehr wahrscheinlich ist.

Wenn die Haftstellen für das SiCl₄ das oberflächennahe Silicium sind, dann bleibt für die Haftstelle des Wasserstoffs als H⁺ nur das formal negative an das positive Metallion gebundene Chlor. Die anschließende Bildung von Chlorwasserstoff liegt nahe.

Das von Köther-Becker [Köt07] vorgeschlagene Modell kann mit Ergebnissen dieser Arbeit bestätigt werden. Fraglich ist die Existenz von hydridischen Wasserstoff in der QSP. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen zeugen nur von protischem Wasserstoff. Unterstrichen werden muss die dissoziative Chemisorption des Wasserstoffs und die molekulare Chemisorption des Siliciumtetrachlorids.

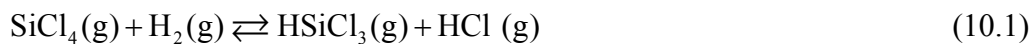
Die durch die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen ausgewiesenen Redoxvorgänge, verbunden mit einem Elektronentransfer, initiieren die Vermutung, dass sowohl für die

Bildung der QSP als auch für ihre katalytische Wirkung eine gewisse elektrische Leitfähigkeit (ionisch und elektronisch) eine Voraussetzung ist. Diese Vermutung ist konform mit der Vorstellung, dass der katalytische Reaktionszyklus nicht nur unmittelbar an der Oberfläche abläuft, sondern dass eine Reaktionsschicht mit einer Dicke bis zu 1 μm beteiligt ist. Nachgewiesene Konzentrationsgradienten in der Oberflächenschicht unterstützen diese Aussage.

Die Aufnahme des Yttriums in das Untersuchungsprogramm geschah unter der Prämisse eines Vergleichs mit dem gut untersuchten Lanthansystem. Leider zeigten sich keine Eigenschaftsabstufungen wie bei den Erdalkalimetallen; das Yttriumsystem zeigt bei allen Untersuchungsmethoden ein unsystematisches Verhalten, welches zur Zeit nicht näher erklärt werden kann.

10. Zusammenfassung und Ausblick

- Die heterogenen Reaktionen des Siliciums sind nicht nur von technischem Interesse, sondern auch für die grundlegende Aufklärung von Triebkräften und der Dynamik heterogener bzw. heterogen katalysierter Reaktionen im Allgemeinen und der heterogenen Reaktionen mit dem Mittelpunkt Silicium im Besonderen. Auf Grundlage der wichtigen, auch zunehmend technisch relevanten Schlüsselreaktion, der Hydrodehalogenierung von SiCl_4 zu HSiCl_3 (s. Gleichung (10.1)), ordnet sich die Zielstellung der Arbeit in diese allgemeine Thematik ein.



- Nachdem in vorangegangenen Arbeiten die katalysierende Wirkung von Übergangsmetallsiliciden und Erdalkalimetallchloriden auf die Hydrodehalogenierung ausgewiesen und teilweise interpretiert wurde, stehen in dieser Arbeit die binären, ternären und quaternären stofflichen Systeme im Mittelpunkt, die sich aus den vier Systemelementen Metall, Si, Cl und H ableiten. Die Bestimmung von wichtigen Eigenschaften dieser Systeme soll einen Beitrag zum Verständnis der Bildung und der Eigenschaften der quaternären Phase sowie zu Mechanismen der heterogen katalysierten Reaktion liefern.
- Nicht die reinen Erdalkalimetallchloride sind katalytisch wirksam, sondern die sich unter den Reaktionsbedingungen bildende quaternäre Phase (QSP), die am einfachsten als eine Lösung von Silicium und Wasserstoff im Metallchlorid zu verstehen ist.
- Es konnte zuerst im System La-Si-Cl-H [Hen03], [Röv02], [Hei09] die Existenz von nanokristallinen Silicium im abgekühlten Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Darauf aufbauend wurden die Erdalkalimetalle auf ein ähnliches Verhalten hin untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei hohen Temperaturen eine Verbindung ausbildet, die QSP, welche beim Abkühlen in Metallchlorid und Silicium in nanokristalliner Form zerfällt (Metastabilität der QSP). Thermodynamisch muss die „Lösung“ oder Bindung des Siliciums im Festkörper mit einer erheblichen Erniedrigung des chemischen Potentials des Siliciums (μ_{Si}) verbunden sein.
- Erste Untersuchungen der QSP basierend auf Erdalkalimetallen wurden von Köther-Becker durchgeführt [Köt07]. Ergebnis erster theoretischer Betrachtungen war ein linearer Zusammenhang zwischen dem Siliciumgehalt und der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie des Kations, d. h. je kleiner das Kation und je größer die Ladung des Kations desto mehr Silicium müsste gebunden werden.

- Innerhalb des quaternären Systems M-Si-Cl-H lassen sich sechs binäre und vier ternäre Systeme ableiten. Die Eigenschaften dieser Systeme spiegeln sich im quaternären System wider, wobei die Eigenschaften der binären Wechselwirkungen stärker ausgeprägt sind, als die ternären oder quaternären. Ergänzende eigene Untersuchungen wurden angestellt, um ein tieferes Verständnis dieser Systeme zu erhalten.
- Von den sechs binären Systemen sind es maßgeblich die Metall-Systeme, deren Eigenschaften die QSP bestimmen. In der Reihe der Erdalkalimetalle ist für die Chloride und Hydride eine Eigenschaftsabstufung (z. B. $\Delta_B H(MCl_2)$, $\Delta_F H(MCl_2)$, $\Delta_B H(MH_2)$) in der Folge $Mg > Ca > Sr > Ba$ erkennbar, wobei der größte Sprung vom Magnesium zum Calcium auftritt. Bei den Siliciden spielt das Magnesium eine Sonderrolle; die Eigenschaften (z. B. $\Delta_B H(MSi_2)$, T_F) ändern sich in der Reihe $Ca > Sr > Ba > Mg$. Sowohl die Bildungs- als auch die Mischungsenthalpie zeigen bei den Calciumsiliciden einen Extremwert.
- Bei den ternären Systemen konnte festgestellt werden, dass sie sich analog ihren binären Bausteinen verhalten. Die Magnesium-Systeme nehmen auch hier Sonderrollen ein, so z. B. bei der Hydridbildung der Mg-Silicide bzw. Mg-Chloride.
- Die Synthese des nanokristallinen Siliciums in einer Metallchloridmatrix konnte in Bezug auf Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer erfolgreich optimiert werden. Ein Eduktverhältnis von $H_2 : SiCl_4$ von 4 : 1 ist dabei optimal.
- Die Pulverdiffraktogramme aller QSP-Proben weisen immer das Metallchlorid aus. Bei den gequenchenten Proben (β -Phase) existieren keine Reflexe von kristallinem Silicium. Für langsam abgekühlte Proben (α -Phasen) werden dagegen breite Reflexe mit schwacher Intensität beobachtet (nanokristallines Silicium).
- REM-Untersuchungen zeigen eine deutlich inhomogene Verteilung der synthetisierten Partikel. Die Siliciumnanopartikel konnten im System Y-Si-Cl-H getrennt von den YCl_3 -Kristallen ausgewiesen werden. Diese Ergebnisse stützen die Theorie, dass die QSP beim Abkühlen in Metallchlorid und Silicium zerfällt. Thermodynamische Modellierungen auf Basis einer metastabilen, quaternären Verbindung spiegeln die Bildung und Metastabilität der QSP realitätsnah am besten wider.
- Die chemische Zusammensetzung der synthetisierten Produkte in Abhängigkeit von Metallart und Reaktionsbedingungen konnte leider nicht vollständig geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen. Ursachen sind einerseits der Mangel an ausgereiften analytischen Methoden und andererseits die Heterogenität der Proben.

- Aus den Mg-QSP-Proben konnte das MgCl_2 erfolgreich im Hochvakuum absublimiert werden. Das Silicium unterliegt dabei erwartungsgemäß einer Umwandlung amorph/kristallin, wie es die Pulverdiffraktogramme mit scharfen Si-Reflexen ausweisen. Der Siliciumgehalt der Mg-QSP konnte so mit durchschnittlich 25.9 Ma-% bestimmt werden.
- Oberflächennahe Bindungen in der QSP wurden mit DRIFT-Messungen charakterisiert. Dabei konnten neben den Banden der M-Cl-Bindung auch Banden der Si-O-Schwingungen zugeordnet werden. Ein Hinweis auf Si-H-Bindungen, wie in Köther-Becker [Köt07] ausgewiesen, konnte nicht gefunden werden. Außerdem weisen ESR-Messungen die Existenz von freien Ladungsträgern („dangling bonds“) aus.
- Erstmals konnte an einer Mg-QSP eine Charakterisierung mittels XPS vorgenommen werden. Der Si-2s-Übergang weist eindeutig aus, dass zwei verschiedene Si-Spezies nebeneinander vorliegen müssen: $\text{Si}^{\pm 0}$ und Si^{4+} . Die Vermutung liegt dabei auf einer Si-O-Spezies, wobei eine Si-Cl-O-Spezies nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.
- Erste Ansätze einer vollständigen Aufklärung der Bildung der Mg-QSP wurden aufgezeigt. Die Bildung der QSP beginnt erst weit oberhalb von $600\text{ }^\circ\text{C}$, in Übereinstimmung mit der erfolgreichen thermodynamischen Modellierung. Bei steigender Temperatur kommt es zu einer gesteigerten Abscheidung von Silicium. Ab $750\text{ }^\circ\text{C}$ setzt ein nachweisbarer katalysierender Einfluss der QSP auf die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 zu HSiCl_3 ein. Diese untere Grenze ist aber offensichtlich thermodynamisch determiniert. Die temperaturabhängigen elektrochemischen Messungen weisen aus, dass wesentliche Hemmungen (Diffusion in der festen Phase) der Hydrodehalogenierung erst oberhalb der Schmelztemperatur der QSP wegfallen.

- Erste Bildung von Silicium bei ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ tritt durch die einfache Reaktion (10.2) ein.



Bei weiter steigender Temperatur kommt es analog den Übergangsmetallen zu einer Verarmung an Silicium durch Reaktion (10.3).



- Es konnte gezeigt werden, dass die Verfolgung der Hydrodehalogenierung mit Hilfe elektrochemischer Methoden erfolgreich ist und ein tieferes Verständnis des Reaktionsmechanismus resultiert. Elektroden aus Tantal halten der korrosiven Gasatmosphäre stand und liefern reproduzierbare Ergebnisse. Graphitelektroden bzw. Teile aus Graphit sind für derartige Untersuchungen nicht geeignet, da sie in Gegenwart der Erdalkalimetallchloride mit den Eduktgasen reagieren. Die Ergebnisse dieser elektrochemischen Messungen waren deshalb nicht zu interpretieren.

- Die unsymmetrischen Strom-Spannungskurven weisen aus, dass Wasserstoff zu Protonen oxidiert und SiCl_4 zu SiCl_2 reduziert wird. Die Existenz von Hydridionen in der QSP kann weitestgehend ausgeschlossen werden.
- Die Hydrodehalogenierung von SiCl_4 ist mit einer dissoziativen Adsorption (Chemisorption) des Wasserstoffs und einer molekularen Adsorption von SiCl_4 verbunden. Die Analyse der zeitabhängigen Umsatzergebnisse von Köther-Becker [Köt07] auf dieser Basis liefert für die Aktivierungsenergie der Hydrodehalogenierung $E_A = 118 \text{ kJ/mol}$. Die Sorptionsenthalpiewerte für die exotherme dissoziative Chemisorption des Wasserstoffs und für die endotherme molekulare Chemisorption des Siliciumtetrachlorids lassen sich logisch interpretieren.
- Yttrium bzw. die Yttrium-QSP zeigten bei allen Charakterisierungsmethoden ein unsystematisches Verhalten, welches nicht vollständig aufgeklärt werden konnte. Ein Vergleich mit der Lanthan-QSP konnte nicht vorgenommen werden.

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse und Erkenntnisse sollten in nachfolgenden Untersuchungen folgende Probleme und Zielstellungen beachtet werden:

- Bei der Charakterisierung der QSP stellte sich die Heterogenität der Probe als großes Problem heraus. Die gewählte apparative Anordnung sollte modifiziert werden und die Reaktivität der Erdalkalimetalle (und ihrer Verbindungen) gegenüber Quarzglas beachtet werden. Durch apparative Änderungen kann eine vollständige Reaktion erzielt werden. Eine horizontale anstatt einer vertikalen Anordnung erscheint sinnvoll. Zudem sollte der Einsatz der wasserfreien Erdalkalimetallchloride gegenüber den reinen Erdalkalimetallen bevorzugt werden. Die Methoden der chemischen Analyse sind zu überarbeiten und anhand von Standardsubstanzen zu testen.
- Erste XPS-Messungen an einer Mg-QSP waren aussagekräftig in Bezug auf den Bindungszustand des Siliciums. Die Untersuchung der Oberfläche in Abhängigkeit von Metallart und Syntheseregime kann gründlicheres Verständnis zur Synthese und strukturellem Aufbau bieten.
- Köther-Becker fand in ersten Analysen einen Unterschied im Wasserstoffgehalt von langsam abgekühlten Proben (α -Phasen) und gequenchten Proben (β -Phasen) [Köt07]. Mittels TDS (Thermodesorptionsspektroskopie) kann die QSP hinsichtlich des Wasserstoffgehaltes charakterisiert werden und die Desorption von Wasserstoff verfolgt werden.

- Bei der Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen im Ca-System wurde stets der Potentialabfall über die gesamte elektrochemische Anordnung gemessen. Wird eine Dreielektrodenanordnung verwendet, gelingt es, den Potentialabfall an einer Elektrode zu erfassen. Dies hat genauere Aussagen über Überspannungen im Allgemeinen und zum Mechanismus im Speziellen zur Folge.
- Bisher konnte eine Extraktion nur unter Absättigung der „dangling bonds“ vorgenommen werden. Heimfarth aktivierte die Si-Partikel durch eine Chlorierung der Oberfläche und anschließender Modifizierung mittels organischen Resten [Hei09]. Die direkte Umsetzung der freien Ladungsträger konnte bisher nicht erzielt werden. Dies ist aber vor allem im Hinblick auf die Umsetzung mit MeCl von Interesse. Daher sollten Reaktivitätsuntersuchungen mit dem nanokristallinen Silicium im Synthesezustand (QSP) vorgenommen werden. Dazu bieten sich verschiedene gasförmige Reaktanden an.

11. Literatur

- [Ack95] J. Acker, persönliche Mitteilungen
- [Ack99] J. Acker, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (1999)
- [Ack00] J. Acker, K. Bohmhammel, E. Henneberg, G. Irmer, I. Röver, G. Roewer *Adv. Mater.* **12** (2000) 1605-1610
- [Ack01] J. Acker, I. Röver, R. Otto, G. Roewer, K. Bohmhammel *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 583-591
- [Ack02] J. Acker, K. Bohmhammel *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 5107-5117
- [Aff00] M. Affronte, S. Sanfilippo, M. Nuñez-Regueiro, O. Laborde, S. LeFloch, P. Bordet, M. Hanfland, D. Levi, A. Palenzona, G.L. Olcese *Physica B* **284-288** (2000) 1117-1118
- [Aih01] S. Aihara, R. Ishii, M. Fukuhara, N. Kamata, D. Terunuma, Y. Hirano, N. Saito, M. Aramata, S. Kashimura *J. Non-cryst. Solids* **296** (2001) 135-138
- [Aiz06] T. Aizawa, R. Song *Intermetallics* **14** (2006) 382-391
- [Ala06] S.V. Alapati, J.K. Johnson, D.S. Sholl *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 8769-8776
- [Aok04] M. Aoki, N. Ohba, T. Noritake, S. Towata *Appl. Phys. Letters* **85(3)** (2004) 387-388
- [Aok05] M. Aoki, N. Ohba, T. Noritake, S. Towata *J. Alloys Compd.* **404-406** (2005) 402-404
- [Arm09] M. Armbruster, M. Wörle, F. Krumreich, R. Nesper *Z. Anorg. Allg. Chem.* **635** (2009) 1758-1766
- [Arq07] D. Arquier, G. Calleja, G. Cerveau, R.J.P. Corriu *C.R.Chimie*, **10** (2007) 795-802
- [Ash77] E.C. Ashby, A.B. Goel *J. Am. Chem. Soc.* **99(1)** (1977) 310-311
- [Ayd08] U. Aydemir, A. Ormeci, H. Borrmann, B. Böhme, F. Zürcher, B. Uslu, T. Goebel, W. Schnelle, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, F. Haarmann, M. Baitinger, R. Nesper, H. von Schnering, Y. Grin *Z. Anorg. Allg. Chem.* **634** (2008) 1651-1661
- [Bab88] K. Baba, Y. Sakamoto *Mater. Science Engineering* **99** (1988) 539-542
- [Bal02] R.K. Baldwin, K.A. Pettigrew, J.C. Garno, P.P. Power, G. Liu, S.M. Kauzlarich *J. Am. Chem. Soc.* **124(7)** (2002) 1150-1151
R.K. Baldwin, K.A. Pettigrew, E. Ratai, M.P. Augustine, S.M. Kauzlarich *Chem. Commun.* (2002) 1822-1823
- [Bal06a] G. Balducci, S. Brutti, A. Cicciooli, G. Gigli, G. Trionfetti, A. Palenzona, M. Pani *Intermetallics* **14** (2006) 578-583
- [Bal06b] R.K. Baldwin, J. Zou, K.A. Pettigrew, G.J. Yeagle, R.D. Britt, S.M. Kauzlarich *Chem. Commun.* (2006) 658-660

- [Bal08] G. Balducci, S. Brutti, A. Cicciol, G. Trionfetti, A. Palenzona, M. Pani *Intermetallics* **16** (2008) 1006–1012
- [Bar95] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1995) Parts I + II
- [Bec82] H.P. Beck, A. Limmer *Naturforschung* **37B** (1982) 574
- [Bec83] H.P. Beck, A. Limmer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502** (1983) 185-190
- [Bey04] W. Beyer, R. Carius, M. Lejeune, J. Müller, B. Rech, U. Zastrow *J. Non-cryst. solids* **338-340** (2004) 147-50
- [Bla71] R. Blachnik, D. Kunze, A. Schneider *Metall.* **25** (1971) 119-121
- [Ble96] R.A. Bley, S.M. Kauzlarich *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 12461
- [Boc08] S. Bochmann, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (2008)
- [Bog99] B. Bogdanović, K. Bohmhammel, B. Christ, A. Reiser, K. Schlichte, R. Vehlen, U. Wolf *J. Alloys Compd.* **282** (1999) 84-92
- [Boh95] K. Bohmhammel, G. Roewer, H. Walter *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 3879-3882
- [Boh05a] K. Bohmhammel, S. Köther, G. Roewer, I. Röver, J. Monkiewicz, H.-J. Höhne WO 2005/102927 (01.03.2005)
- [Boh05b] K. Bohmhammel, S. Köther, G. Roewer, I. Röver, J. Monkiewicz, H.-J. Höhne WO 2005/102928 (03.10.2005)
- [Boh08] K. Bohmhammel, S. Köther-Becker, G. Roewer, In *Silicon for the Chemical and Solar Industry IX*, Norwegian University of Science and Technology: Trondheim, Norway (2008) 171-185
- [Boh11] K. Bohmhammel, persönliche Mitteilungen
- [Bon66] E. Bonitz *Angew. Chem.* **9** (1966) 475-482
- [Brö14] J.N. Brönstedt *Z. Elektrochem.* **20** (1914) 81-83
- [Cao99] G. Cao, S. Doppiu, M. Manogheddu, R. Orrù, M. Sannia, G. Cocco *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 3218-3224
- [Cap64] A. Capkova, V. Fried *Collect. Czech. Chem. Commun.* **29** (1964) 336-340
- [Cau66] H.J. Caulfield, D.E. Hudson *Solid State Commun.* **4** (1966) 299-301
- [Chi69] R.C. Chittick, J.H. Alexander, H.F. Sterking *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 77
- [Chr98] B. Christ, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (1998)
- [CSa41] ChemSage *Gibbs Energy Minimizer and Optimization Routines*, Version 4.1. G.Erikson, K.Hack, GTT Technologies
- [Cur96] A. Currao, S. Wengert, R. Nesper, J. Curda, H. Hillebrecht *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622** (1996) 501-508
- [Dah93] J.R. Dahn, B.M. Way, E. Fuller, J.S. Tse *Phys. Rev. B* **48** (1993) 17872

- [Dah94] J.R. Dahn, B.M. Way, E.W. Fuller, W.J. Weydanz, J.S. Tse, D.D. Klug, T.V. Buuren, T. Tiedje *J. Appl. Phys.* **75(4)** (1994) 1946
- [Dil93] A.C. Dillon, M.B. Robinson, S.M. George *Surface Science* **295(1-2)** (1993) 998-1004
- [Dut96] J. Dutta, R. Houriet, H. Hoffmann, J.L. Dorier, A.A. Howling, C. Hollstein, In *Proc. of 6th European Conference on Applications of Surface & Interface Analysis (ECASIA 95)* Eds.: H.J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs, Chichester (1996) 277
- [Ehb97] M. Ehbrecht, B. Kohn, F. Huisgen, M. A. Laguna, V. Paillard *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6958
- [Ehb99] M. Ehbrecht, F. Huisken *Phys. Rev. B* **59(4)** (1999) 2975-85
- [Ehr56a] P. Ehrlich, B. Alt, L. Gentsch *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283** (1956) 58-73
- [Ehr56b] P. Ehrlich, H. Görtz *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288** (1956) 148-155
- [Ehr56c] P. Ehrlich, H. Kulke *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288** (1956) 156-170
- [Ehr63] P. Ehrlich, K. Peik, E. Koch *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324** (1963) 113-27
- [Eis74] B. Eisenmann, H. Schäfer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403** (1974) 163-72
- [Ell55] F.H. Ellinger, C.E. Holley jr., B.B. McInteer, D. Pavone, R.M. Potter, E. Staritzky, W.H. Zachariasen *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2647-2648
- [Emo63a] H.-H. Emons, P. Hellmond *Wiss. Z. Techni. Hochschule Chemie Leuna-Merseburg* **5(1)** (1963) 9-14
- [Emo63b] H.-H. Emons *Z. Anorg. Allg. Chem.* **323** (1963) 114-125
- [Emo68] H.-H. Emons, W. Grothe, H.-H. Seyfarth *Z. Anorg. Allg. Chem.* **363** (1968) 191-198
- [Eng73] G. Engelhardt, R. Radeaglia, H. Jancke, E. Lippmaa, M. Maegi *Org. Magn. Reson.* **5** (1973) 561
- [Eph21] F. Ephraim, E. Michel *Helv. Chim. Acta* **4** (1921) 907-924
- [Em74] C.R. Ernst, L. Spialter, G.R. Buell, D. L. Wilhite *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5375
- [Feu97] H. Feufel, T. Godecke, H.L. Lukas, F. Sommer *J. Alloy Compd.* **247** (1997) 31-42
- [Fie05] K. Fiedler, *Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg (2005)
- [Fin88] J. Finster *Surf. Interface Anal.* **12** (1988) 309
- [Gal04] M. Gallo, *Dissertation*, Universität Bielefeld (2004)
- [Gar09] A. Garay, M.E. Williams, G. Trápaga, R. Arróyave *J. Alloys Compd.* **484** (2009) 822-831
- [Gat94] L. Gattermann, K. Weinlig *Ber.* **27** (1894) 1943

- [Gau03] Gaussian 03, Revision D.02, M.J. Frisch et al. Gaussian Inc., Wallingford CT (2004)
- [Ger67] B.C. Gerstein, F.J. Jelinek, M. Habenschuss, W.D. Shickell, J.R. Mullaly, P.L. Chung *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 2109-2115
- [Glu94] Glushko Thermocenter of the Russian Academy of Sciences, IVTAN Association, Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russia (1994)
- [Gol04] N. Goldberg, M.J. Almond, J.S. Ogden, J.P. Cannady, R. Walsh, R. Becerra *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6(13)** (2004) 3264-3270
- [Gor97] S.D. Gordienko *Powder Metallurgy & Metal Ceramics* **36(9-10)** (1997) 502-504
- [Grj62] K. Grjotheim, O. Herstad, S. Petrucci, R. Skarbo, J. Toguri *Rev. Roum. Chim.* **7** (1962) 217-223
- [Gül95] J.H. Gülpen, A.A. Kondentsov, F.J.J. van Loo *Z. Metallkunde* **86** (1995) 530
- [Hah07] T. Hahn, persönliche Mitteilungen
- [Hah08] T. Hahn, J.P. Heimfarth, G. Roewer, E. Kroke *phys. stat. sol. (b)* **245(5)** (2008) 959-962
- [Ham06] Y. Hamakawa *J. Non-cryst. Solids* **352** (2006) 863-867
- [Hea92] J.R. Heath *Science* **258** (1992) 1131
- [Hei05] J. Heitmann, F. Müller, M. Zacharias, U. Gösele *Adv. Mater.* **17** (2005) 795-803
- [Hei09] J. Heimfarth, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (2009)
- [Hen70] E. Hengge, G. Olbricht *Mh. Chem.* **101** (1970) 1068-1073
- [Hen03] E. Henneberg, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (2003)
- [Hen06] A. Henßge, J. Acker, C. Müller *Talanta* **68** (2006) 581-585
- [HeR05] R. He, D. Gao, R. Fan, A.I. Hochbaum, C. Carraro, R. Maboudian, P. Yang *Adv. Mater.* **17** (2005) 2098-2102
- [Her51a] K.A. Hertwig, E. Wiberg *Z. Naturforsch.* **6b** (1951) 336-337
- [Her51b] K.A. Hertwig *Z. Naturforsch.* **6b** (1951) 337-338
- [Hes95] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 5. überarbeitete Auflage (1995)
- [Hid04] B. Hidding, *Diplomarbeit*, Universität der Bundeswehr München und Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2004)
- [Hid07] B. Hidding DE102006020916A1 (03.05.2007)
- [Hof99] H. Hofmeister, F. Huisken, B. Kohn *Eur. Phys. J. D* **9** (1999) 137-140
- [Hog36] T.R. Hogness, W.C. Johnson *J. Am. Chem. Soc.* **58(1)** (1936) 108-112
- [Hol95] A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, W. de Gruyter-Verlag Berlin, New York (1995)

- [HSC51] HSC, Chemical Reaction and Equilibrium Software; Outokumpu Research Oy, 28101 Pori, Finland
- [Hua04] R. Huang, X. Lin, Y. Yu, K. Lin, J. Wie, C. Yu, Z. Wang *Chin. Phys. Lett.* **21**(6) (2004) 1168
- [Hua06] R. Huang, X. Lin, Y. Yu, K. Lin, Z. Zhu, J. Wie, K. Chen *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 4423-4428
- [Hua07] C. Huang, Y. Chang, H. Lin, C. Peng, W. Chung, C. Lee, H. Chiu *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 4138-4145
- [Hui02] F. Huisken, G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud *Adv. Mater.* **14** (2002) 1861-1865
- [HuJ05] J. Hu, Y. Bando, J. Zhan, X. Yuan, T. Sekiguchi, D. Golberg *Adv. Mater.* **17**(8) (2005) 971-975
- [Hur31] C.B. Hurd, K.E. Walker *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 1681-89
- [Hüt10] R. Hüttl, persönliche Anmerkungen, TU Bergakademie Freiberg (2010)
- [ICCD] International Centre for Diffraction Data, Newtown Square Campus Boulevard, PA USA
- [Ima02] Y. Imai, A. Watanabe *Intermetallics* **10** (2002) 333-341
- [Irm07] G. Irmer *J. Raman Spectroscopy* **38** (2007)
- [Jai73] D.V.S. Jain, O.P. Yadav *Indian J. Chem.* **11** (1973) 28-30
- [Jan85] M.W. Chase Jr., C.A. Davies, J.R. Downey Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, *JANAF thermochemical tables third edition in: J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**(1) (1985) 1-1856
- [Jen54] A.C. Jenkins, G.F. Chambers *Ind. Eng. Chem.* **46**(11) (1954) 2367-2369
- [Jin04] X. Jin, P. Gao, D. Wang, X. Hu, G.Z. Chen *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 733-736
- [Joh34] W.C. Johnson, T.R. Hogness *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 1252
- [Joh39] W.C. Johnson, M.F. Stubbs, A.E. Sidwell, A. Pechukas *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 318-29
- [Kas29] G. Kassner, B. Stempel *Z. Anorg. Allg. Chem.* **181** (1929) 83-94
- [Kau52] H. Kautsky *Z. Naturforsch.* **7b** (1952) 174
- [Kau53] H. Kautsky, L. Haase *Chem. Berichte* **86** (1953) 1226
- [Kir88] R. Kirchheim, T. Mütschele, W. Kieninger, H. Gleiter, R. Birringer, T.D. Koble *Mater. Science Engineering* **99** (1988) 457-462
- [Kna91] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann, *Thermochemical properties of inorganic substances*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin (1991) pp.1-1113
- [Kog51] W. Koglin, *Kurzes Handbuch der Chemie*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen

- (1951)
- [Köt07] S. Köther-Becker, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (2007)
- [Kov05] D. Kovalev, M. Fujii *Adv. Mater.* **17** (2005) 2531-2544
- [Kra23] C.A. Kraus, C.B. Hurd *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 2559-2574
- [Kub49] O. Kubaschewski, H. Villa *Z. Electrochem.* **53** (1949) 32-40
- [Kwa02] K.Y. Kwan, P.Y. Wook, L.J. Won, K.D. Chan US 2002016489011 (2002)
- [Lan58] M.J. Lang, M.L. Hackspill *Compt. rend* **247** (1958) 819
- [Led01] G. Ledoux, O. Guillois, F. Huisken, B. Kohn, D. Porterat *A&A* **377** (2001) 707-720
- [Lee88] S.M. Lee, J.Y. Lee *J. Applied Physics* **63(9)** (1988) 4758-4760
- [Lee04] S. Lee, W.J. Cho, I.K. Han, W.J. Choi, J.I. Lee *phys. stat. sol. (b)* **241(12)** (2004) 2767-2770
- [Lia06] Y.-C. Liao, J.T. Roberts *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 9061-9065
- [Lib58] G.G. Libowith, H.F. Hayes, T.R.P. Gibb *J. Phys. Chem* **62** (1958) 76
- [Lie99] H. Liesenhoff, W. Sundermeyer *Z. Naturforschung* **54b** (1999) 573-576
- [Liu02] Q. Liu, S.M. Kauzlarich *Mat. Science Engineering B* **96** (2002) 72-75
- [LiY06] Y. Li, Y. Ikeda, Y. Toyoshima, H. Shirai *Thin Solid Films* **506-507** (2006) 328-344
- [Luk64] G.M. Lukashenko, V.N. Eremenko *Russ. J. Inorg. Chem.* **9** (1964) 1243-1244
- [Man05] L. Mangolini, E. Thimsen, U. Kortshagen *Nano Letters* **5** (2005) 655
- [Man65] W. Mannchen, G. Jacobo *Z. Natuforsch.* **206** (1965) 178-179
- [Mar14] G. Martin *J. Chem. Soc.* **105** (1994) 2836-2860
- [Mar08] J. Martin, F. Cichos, F. Huisken, C. von Borczyskowski *Nano Letters* **8(2)** (2008) 656-660
- [Mas90] T.B. Massalski et al., *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2 ed. (1990) ASM Int.: Materials Park, OH
- [May01] D. Mayeri, B.L. Phillips, M.P. Augustine, S.M. Kauzlarich *Chem. Mater.* **13** (2001) 765-770
- [Miy02] T. Miyanagi, S. Nishino *Mater. Science Forum* 389-393 (Pt. 1, Silicon Carbide and Related Materials, Part 1) (2002) 199-202.
- [Miy07] M. Miyoshi, K. Kinoshita, M. Aoki, N. Ohba, K. Miwa, T. Noritake, S. Towata *J. Alloys Compd.* **446-447** (2207) 15-18
- [Mol13] W. Moldenhauer, C. Roll-Hansen *Z. Anorg. Chem* **82** (1913) 130-140
- [Mül06] A. Müller, M. Ghosh, R. Sonnenschein, P. Woditsch *Materials Science Engineering B* **134** (2006) 257-262
- [Mul88] I.S. Mulla, A.C. Choube, M.K. Dougare, A.P.B. Sinha *Ind. J. Chem.* **27A** (1988)

- 756-758
- [Mul97] G. Mulas, S. Loisselle, L. Schiffini, G. Cocco *J. Solid State Chem.* **129** (1997) 263-270
- [Nis03] T. Nishiguchi, Y. Mukai, S. Ohshima, S. Nishino *phys. stat. sol. (c): Conferences and Critical Reviews* **0(7)** (2003) 2585-2588
- [Niu97] X. Niu, L. Lu *Adv. Performing Mat.* **3** (1997) 275-283
- [Odd04] J.O. Odden, *Dissertation*, Universität Oslo (2004)
- [Ogi80] J.J. Ogier *Ann. Chim. (5)* **20** (1880) 37
- [Ohb05] N. Ohba, M. Aoki, T. Noritake, K. Miwa, S. Towata *Phys. Rev. B* **72** (2005) 075104
- [Ott03] R. Otto, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (2003)
- [Pan95] L.B. Pankratz, *Thermodynamic Properties of Carbides, Nitrides, and other Selected Substances*, U.S. Dept. of the Interior, Washington, DC (1995) 957
- [Pet03] K. Pettigrew, Q. Liu, P.P. Power, S.M. Kauzlarich *Chem. Mater.* **15** (2003) 4005-4011
- [Pet60] D.T. Peterson, M. Indig *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 5645-5646
- [Pet61] D.T. Peterson, V.G. Fattore *J. Phys. Chem.* **65** (1961), 2062-2064
- [Pet66] D.T. Peterson, R.P. Colburn *J. Phys. Chem.* **70(2)** (1966) 468-471
- [Pup91] E. Puppini, I. Lindau, I. Abbati *Solid State Commun.* **77** (1991) 983
- [Put99] H. Putz, J.C. Schön, M. Jansen *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 1624-1630
- [Qui26] J. B. Quig, J. A. Wilkinson *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 902-906
- [Rak11] Internetrecherche am 01.03.2011; [1] <http://www.mmsseiten.de/wt-006.htm>; [2] <http://www.bernd-leitenberger.de/raktreib1.shtml>; [3] http://www.plichta.de/pp24/index.php?option=com_content&task=view&id=29&Itemid=40
- [Ran04] G. RangaRao, Z. Wang, H. Watanabe, M. Ayoki, T. Urisu *Surface Science* **570** (2004) 178-188
- [Rao81] Y.K. Rao, G.R. Belton In *Chemical Metallurgy A Tribute to Carl Wagner*, Ed. N.A. Gocken, The Metallurgical Society of AIME (1981) 75-96
- [Rau82] H. Rau *J. Chem. Thermodynamics* **14** (1982) 77-82
- [Rei11] <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/handouts/nmr-h/hdata.htm> am 06.04.2011 15:50
- [Rie99] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, W. de Gruyter-Verlag, Berlin, New York (1999)
- [Rob84] R. Robertson, D. Hils, A. Gallagher *Chem. Phys. Lett.* **103(5)** (1984) 397-404
- [Roc52] E.G. Rochow, R. Didtschenko *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 5545-5546
- [Roe04] G. Roewer, I. Röver, C. Beyer, J. Heimfarth, C. Damm, K. Bohmhammel In

- Silicon for the Chemical Industry VII*, Eds. H. A. Øye, H. M. Rong, L. Nygaard, G. Schüssler, J. Kr. Tuset, Norwegian University of Science and Technology: Trondheim, Norway (2004) 219-230
- [Roe95] G. Roewer, U. Pätzold, H. Walter DE 4343169 (12.17.1995)
- [Röv02] I. Röver, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (2002)
- [Roy66] P. Royen, C. Rocktäschel *Z. Anorg. Allg. Chem.* **346** (1966) 279-289
- [Rya63] I.V. Ryabchikov, A.S. Mikulinski *Izvest. Fiz. Uchebn. Zaved. Tsvet. Met.* **6** (1963) 95-102
- [Sai83] T. Saitoh, S. Muramatsu, T. Shimada, M. Migitaka *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 678
- [Sam80] G.V. Samsonov, I.M. Vinitiskii, *Handbook of Refractory Compounds*, Translated from Russian by K. Shaw, IFI/Plenum, NY-Washington-London (1980)
- [Sch70] H. Schäfer *Angew. Chem.* **23** (1970) 959
- [Sch87] M. Schwarz, *Dissertation*, MPI FKF Stuttgart (1987)
- [Sch88] H.G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper *J. Less Common Metals* **137** (1988) 297-310
- [Sch04] M. Schmidt, A. Schoepke, L. Korte, O. Milch, W. Fuhs *J. Non-cryst. solids* **338-340** (2004) 211-214
- [Sch11] R. Schellenberg, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (2011)
- [Sco84] B.A. Scott In *Hydrogenated Amorphous Silicon Part A: Semiconductors and Semimetals*, Ed. J.I. Pankove, Academic Press New York **21** (1984) 123
- [SDBS] Spectral Database for Organic Compounds SDBS des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
EDTA: No. 6780HSP-46-053, am 13.04.11 14:05
CaCl₂: No. 40064, am 10.06.11 08:55
- [Shi04] H. Shirai, T. Ito, Y. Ikeda *J. Non-cryst. solids* **338-340** (2004) 115-8
- [Spr07] C. Sprung, *Diplomarbeit*, TU Bergakademie Freiberg (2007)
- [Sri95] R. Sridharan, K.H. Mahendran, T. Gnanasekaran, G. Periaswami, K.V. Varadarajin, C.K. Mathews *J. Nuclear Mater.* **223** (1995) 72-79
- [Sta60] J.F. Stampfer jr., C.E. Holley jr., J.F. Stuffle *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3504-3508
- [Ste52] D.F. Stedman US 2621111 (09.12.1952)
- [Sun65a] W. Sundermeyer *Angew. Chem.* **77(6)** (1965) 241-258
- [Sun65b] W. Sundermeyer, L.M. Litz *Chemie-Ing. Techn.* **37** (1965) 14-18
- [Sun07] W. Sun, J.E. Puzas, T.-J. Sheu, X. Liu, P.M. Fauchet *Adv. Mater.* **19** (2007) 921-924

- [Tap22] Tapp 2.2, ES Microwave Inc. 34 Wade Court, Hamilton, OH
- [Tei92] R. Teichmann, H. Kraemer, J. Brumme, D. Jaeckel, G. Roewer, W. Horlbeck, F. Vogt, K. P. Wendtlandt 4041644 (25.06.1992)
- [Til06] R.D. Tilley, K. Yamamoto *Adv. Mater.* **18** (2006) 2053-2056
- [Tim06] V.Y. Timoshenko, A.A. Kudryavtsev, L.A. Osminkina, A.S. Vorontsov, Y.V. Ryabchikov, I.A. Belogorokhov, D. Kovalev, P.K. Kashkarov *JETP Letters* **83(9)** (2006), 423-426
- [Toe01] D.M. Toebbens, N. Stuesser, K. Knorr, H.M. Mayer, G. Lampert *Mat. Science Forum* **378** (2001) 288-293
- [Tre57] W.D. Treadwell, J. Sticher *Helv. Chim. Acta* **36** (1957) 1820-1832
- [Tsi98] V.G. Tsirel'son, A.S. Avilov, Yu.A. Abramov, E.L. Belokoneva, R. Kitaneh, D. Feil *Acta Crystallographica B* **54** (1998) 8-17
- [Vaj04] J.J. Vajo, F. Mertens, C.C. Ahn, R.C. Bowman Jr., B. Fultz *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 13977-13983
- [Ver10] U.P. Verma, Mohini, P.S. Bisht P. Jensen *Semicond. Sci. Technol.* **25** (2010) 105002
- [Voi05] F. Voigt, R. Brüggemann, T. Unold, F. Huisken, G.H. Bauer *Mat. Science Engineering C* **25** (2005) 584-589
- [Wal95] H. Walter, *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg (1995)
- [Wal96] H. Walter, G. Roewer, K. Bohmhammel *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996) 4605-4608
- [Wan06] Z. Wang, Y. Lou, K. Lin, X. Lin, R. Huang, J. Wei *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 3030-3035
- [Web60] D.E. Webster *J. Chem. Soc.* (1960) 5132-5138
- [Wed04] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 5. überarbeitete Auflage (2005)
- [Wen98] S. Wengert, R. Nesper *Z. Anorg. Allg. Chem* **624** (1998) 1801-1806
- [Wen00] S. Wengert, R. Nesper *J. Solid State Chem.* **152** (2000) 460-465
- [Wen01] S. Wengert, J.B. Willems, R. Nesper *Chem. Eur. J.* **7(15)** (2001) 3209-3213
- [Wöh63] F. Wöhler *Lieb. Ann.* **127** (1863) 264
- [WuH06] H. Wu, W. Zhou, T.J. Udovic, J.J. Rush, T. Yildirim *Phys. Rev. B* **74** (2006) 224101
- [WuH07] H. Wu, W. Zhou, T.J. Udovic, J.J. Rush *Chem. Mater.* **19** (2007) 329-344
- [WuH08] H. Wu, W. Zhou, T.J. Udovic, J.J. Rush, T. Yildirim *Chem. Phys. Lett.* **460** (2008) 432-437
- [Wyc63] R.W.G. Wyckoff, *Fluorite structure Crystal Structures I*, Second edition,

- Interscience Publishers, New York, New York (1963) 239-444
- [Yam96] S. Yamanaka, H. Matsu-ura, M. Ishikawa *Mat. Res. Bull.* **31** (1996) 307-316
- [Yan99a] C.-S. Yang, R.A. Bley, S.M. Kauzlarich, H.W.H. Lee, G.R. Delgado *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 5191
- [Yan99b] C.-S. Yang, S.M. Kauzlarich *Chem. Mater.* **11** (1999) 3666-3670
- [Yan00a] C.-S. Yang, S.M. Kauzlarich, Y.C. Wang, H.W.H. Lee *J. Cluster Science* **11(3)** (2000) 4234-31
- [Yan00b] C.-S. Yang, Q. Liu, S.M. Kauzlarich *Chem. Mater.* **12** (2000) 983-988
- [Yua09] X. Yuan, W. Sun, Y. Du, D. Zhao, H. Yang *CALPHAD* **33** (2009) 673-678
- [Zha00] H. Zhang, A. Wie, S. Liu, W. Wang, D. Chen, L. Liang, K. Chen *Thin Solid Films* **368** (2000) 315
- [Zha09a] H. Zhang, S.L. Shang, J.E. Saal, A. Saengdeejing, Y. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu *Intermetallics* **17** (2009) 878-885
- [Zha09b] Z. Zhang, P. Rooshenas, H. Hausmann, P.R. Schreiner *Synthesis* **9** (2009) 1513-1544
- [Zou06] J. Zou, P. Sanelle, K.A. Pettigrew, S.M. Kauzlarich *J. Cluster Science* **17(4)** (2006) 565-578
- [Zür99] F. Zürcher; S. Wengert; R. Nesper *Inorg. Chem.* **38** (1999) 4567-4569

Anhang

Anhang I: Phasendiagramme der Systeme Erdalkalimetalle-Silicium

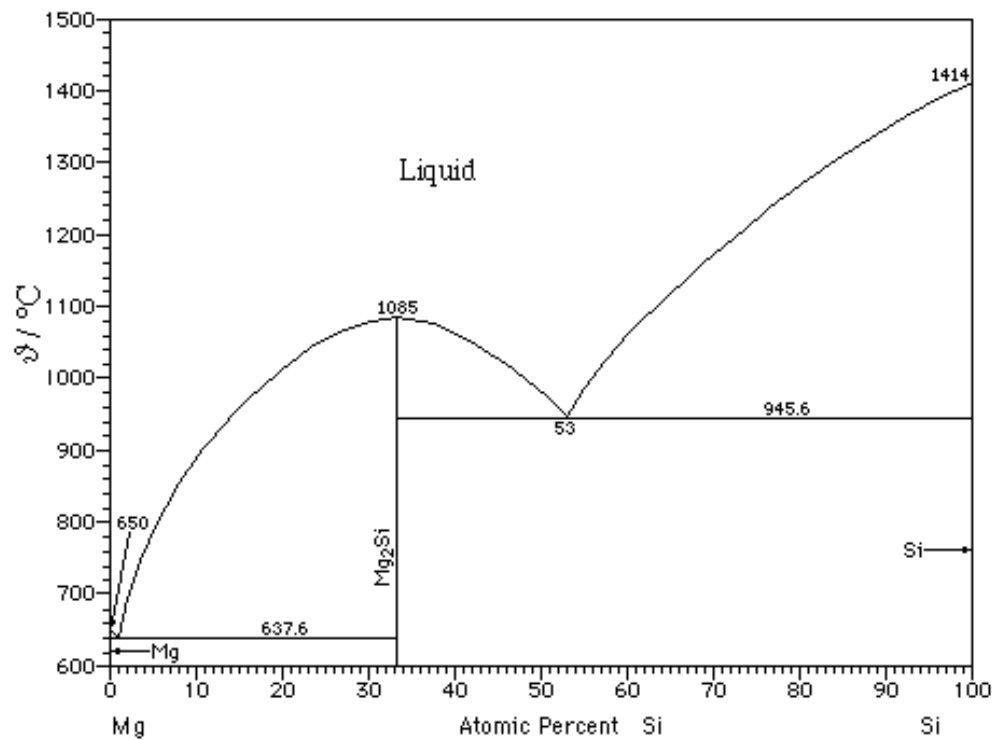


Abbildung I-1: Phasendiagramm Mg-Si [Mas90]

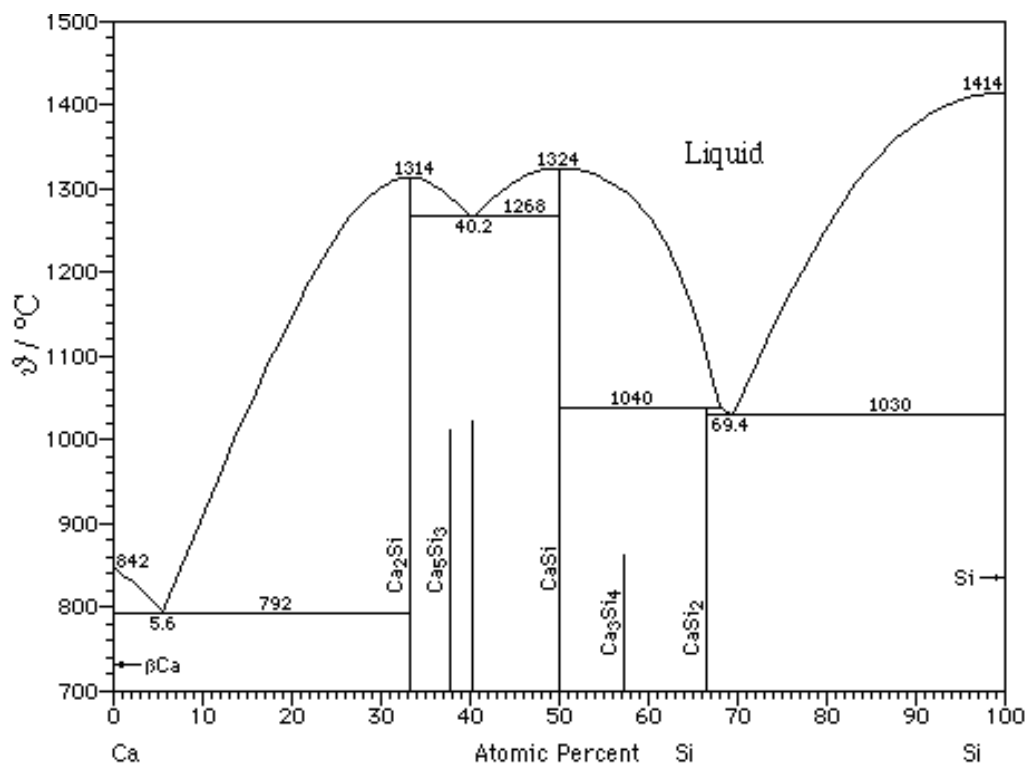


Abbildung I-2: Phasendiagramm Ca-Si [Mas90]

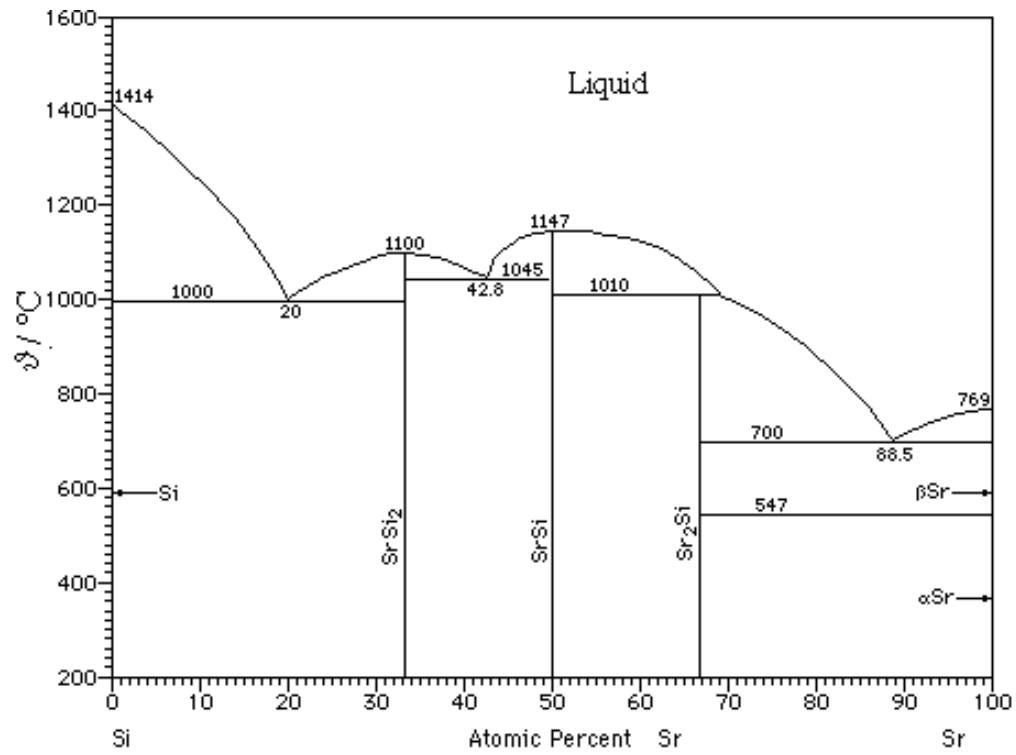


Abbildung I-3: Phasendiagramm Sr-Si [Mas90]

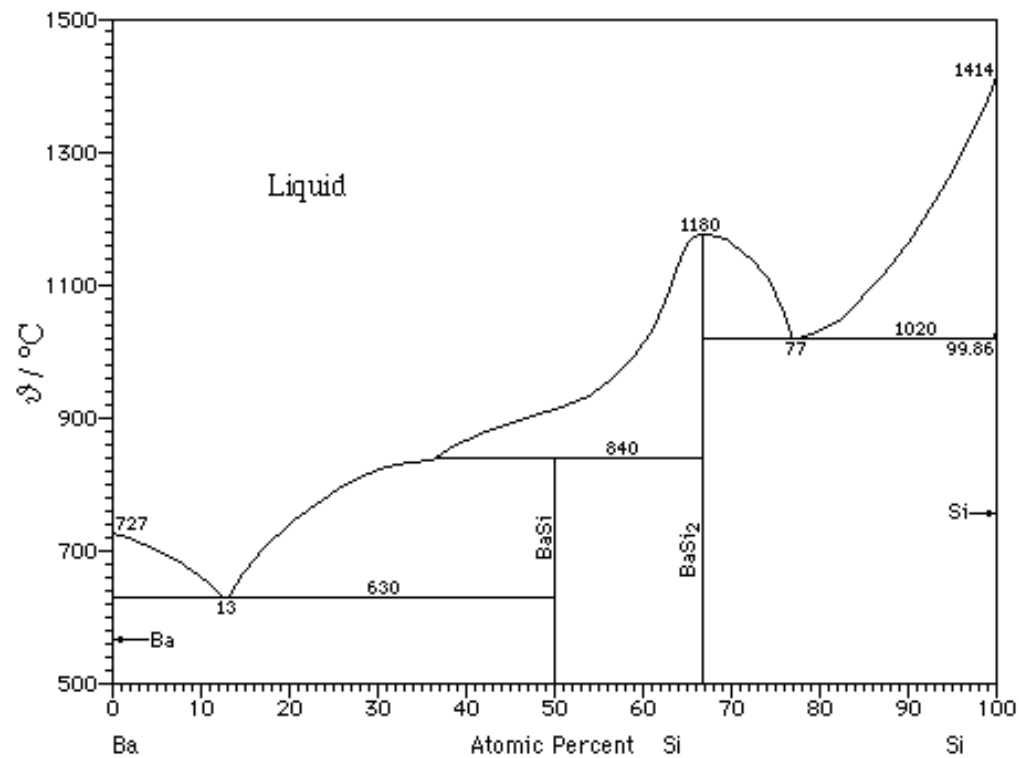


Abbildung I-4: Phasendiagramm Ba-Si [Mas90]

Anhang II: Thermodynamische Bildungswerte der Silicide bei 298 K

Substanz	$\Delta_B H$ in kJ/mol	$\Delta_B S$ in J/K* mol	$\Delta_B G$ in kJ/mol	$K^\#$	$\log(K^\#)$
Mg_2Si	-79.287	-8.117	-76.867	$2.937 \cdot 10^{+13}$	13.468
Ca_2Si	-208.999	-20.826	-202.790	$3.395 \cdot 10^{+35}$	35.531
CaSi	-150.996	-15.220	-146.458	$4.582 \cdot 10^{+25}$	25.661
CaSi_2	-175.2	-28.601	-166.672	$1.59 \cdot 10^{+29}$	29.201
Sr_2Si	-107.3	-12.708	-103.511	$1.366 \cdot 10^{+18}$	18.135
SrSi	-86.0	-8.114	-83.581	$4.4 \cdot 10^{+14}$	14.644
SrSi_2	-102.1	-1.634	-101.613	$6.35 \cdot 10^{+17}$	17.803
BaSi	-147.3	2.98	-101.088	$5.14 \cdot 10^{+17}$	17.711
BaSi_2	-135.4	-5.94	-133.629	$2.583 \cdot 10^{+23}$	23.412

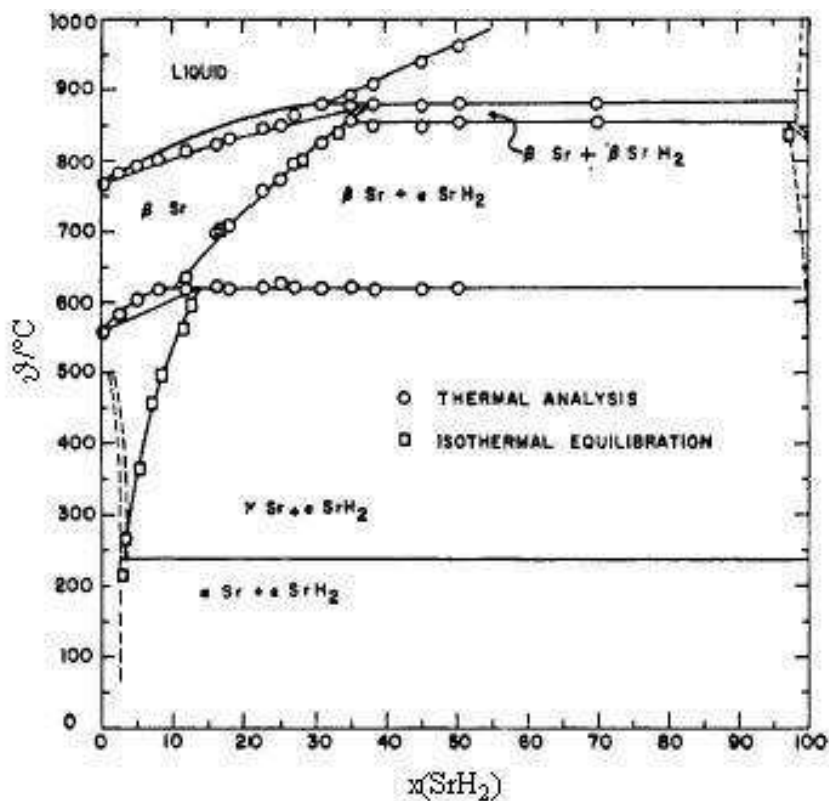
Anhang III: Zustandsdiagramme der Systeme Metall-Wasserstoff

Abbildung III-1: Zustandsdiagramm Sr-H [Pet66]

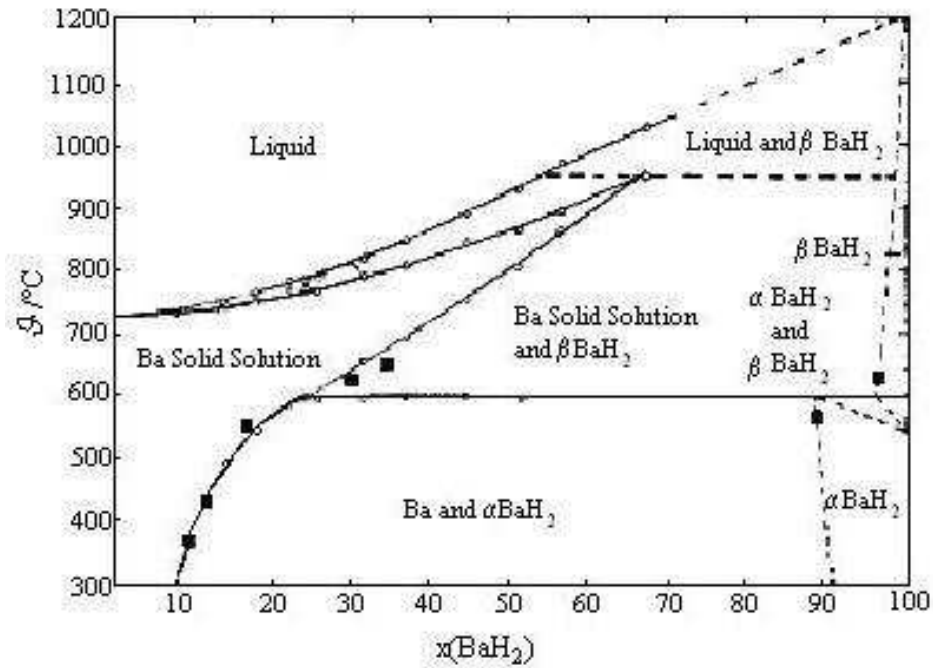
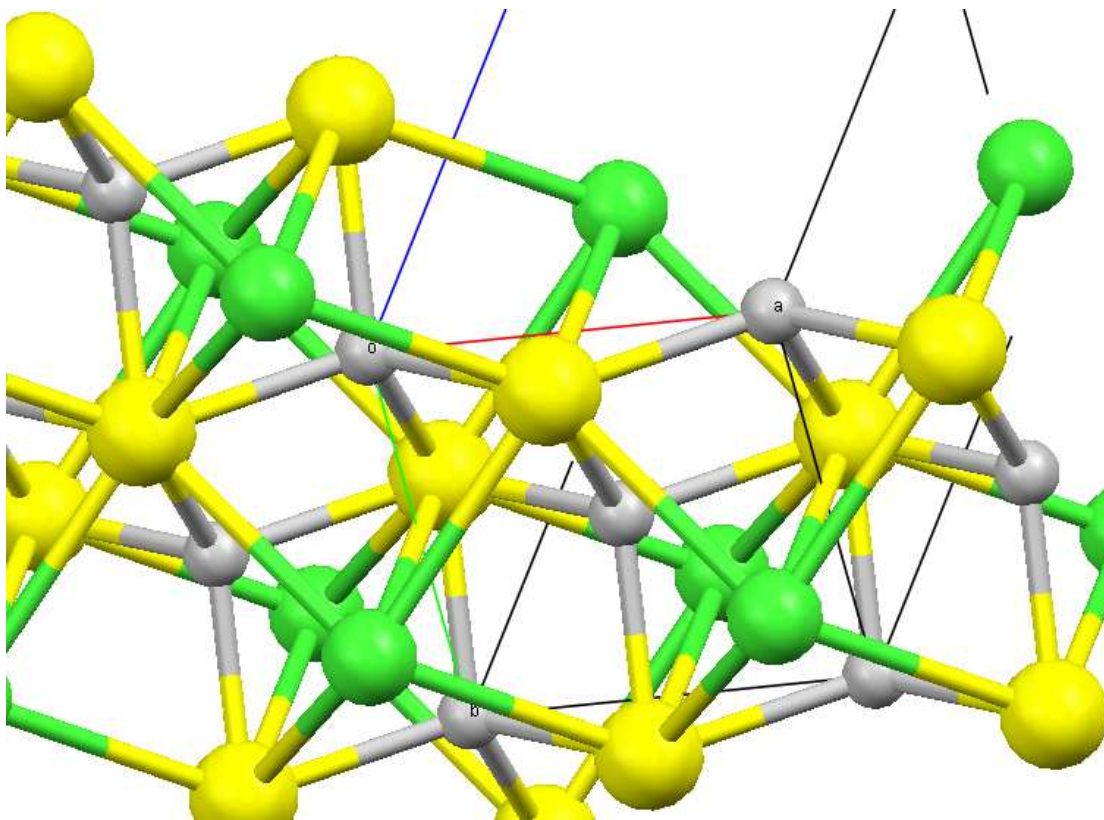


Abbildung III-2: Zustandsdiagramm Ba-H [Pet60]

Anhang IV: Strukturdetail der Elementarzelle von MHCl



(grau...Hydridionen, gelb...Metallionen (hier Calcium), grün...Chloridionen; Darstellung der Kristallstruktur im Programm „Mercury“, [Wyc63])

Anhang V: Einwaagen und stöchiometrische Verhältnisse der DSC-Untersuchungen im System $\text{CaCl}_2\text{-CaH}_2$

$x(\text{CaH}_2)_{\text{soll}}$	Einwaagen		Verhältnis		$x(\text{CaH}_2)_{\text{ist}}$
	$m(\text{CaH}_2)$	$m(\text{CaCl}_2)$	CaH_2	CaCl_2	
0	0	34.23	0	1	0.0
0.15	2.45	29.11	0.059	0.262	0.18
0.15	2.95	32.33	0.07	0.29	0.19
0.4	2.7	10.33	0.064	0.093	0.41
0.5	15.69	42.08	0.373	0.38	0.49
0.5	11.4	27.77	0.271	0.25	0.52
0.6	11.8	20.53	0.28	0.185	0.60
0.7	23.39	26.18	0.56	0.24	0.7
0.7	18.57	21	0.44	0.189	0.7
0.8	24.79	16.22	0.589	0.146	0.80
0.9	27.31	7.97	0.649	0.072	0.90
1	21.53	0	1	0	1.0

Anhang VI: Datensätze zur ChemSage-Berechnung der Systeme $\text{MCl}_2\text{-MH}_2$

- $\text{MgCl}_2\text{-MgH}_2$

MgCl₂-MgH₂ Phasendiagramm

2 2 0 2 3

MgCl₂ MgH₂

94.9400 26.3200

6 1 2 3 4 5 6

2 1 2

1

RKMP

MgCl₂

1 1 1.00 0.00

2000.000 -6.2717448E05 4.653787E02 -8.814148E01

-7.77555E-07 4.291878E-11 -2.96060E06

MgH₂

1 1 0.00 1.00

600.00 -9.0125E04 4.7731975E02 -7.50000E01
 0.0 0.0 0.0

2

1 2 1

-25720 1.2

0

MgCl2

1 1 1.00 0.00

987.000 -6.694586E05 4.236582E02 -7.565104E01
 -4.992041E-03 9.2345317E-10 3.2192725E05

MgH2

7 1 0.00 1.00

-7.873040E+04 3.109967E+01

600.000 2.485714E+01 3.521255E-02 4.602000E-08 -8.370000E+02

MgHCl

1 1 0.50 0.50

987.000 -3.95084E05 284.773 -5.02541E01
 -1.1299161E-02 -6.73755E-9 3.22345E05

- CaCl₂-CaH₂

System Ca-H-Cl

2 2 0 2 4

CaCl2 CaH2

110.986 42.0960

6 1 2 3 4 5 6

2 1 2

1

RKMP

CaCl2

7 1 1.00 0.00

-7.850162+05 100.579

2273.000 1.033448E+02 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00

CaH2

7 1 0.00 1.00

-1.64687E+05 35.068
 2000.000 7.499820E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
 2
 1 2 1
 -42000 10.5
 0
 CaCl2(1)
 7 1 1.00 0.00
 -7.957968E+05 1.046000E+02
 1045.000 8.963802E+01 -3.378998E-02 3.079006E-05 -8.418208E+05
 CaH2(1)
 7 1 0.00 1.00
 -1.76983E+05 4.140068E+01
 1053.000 2.992815E+01 3.713300E-02 0.000000E+00 0.000000E+00
 CaH2(2)
 7 1 0.00 1.00
 -1.808738E+05 26.441
 1273.000 6.903600E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
 CaHCl
 7 1 0.5 0.5
 -4.998E+05 71.8
 1123.000 59.8 1.6715E-03 15.395E-06 -4.209E+05

- SrCl₂-SrH₂

System SrCl₂-SrH₂, 01.06.2005

2 2 0 2 3
 SrCl₂ SrH₂
 158.5620 89.6360
 6 1 2 3 4 5 6
 2 1 2
 1
 RKMP
 SrCl₂
 7 1 1.00 0.00

-8.0655E+05 133.754

1373.000 8.0458E+01 0.006276 0.000000E+00 0.000000E+00

SrH2

7 1 0.00 1.00

-1.07500E+05 10.70000E+01

1000.000 3.347200E+01 2.259360E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

2

1 2 1

-39820 1.8

0

SrHCl

7 1 0.5 0.5

-5.1780E+05 81.050

1123 93.8400 -0.08928 0.79285E-04-1.47277E+06

SrCl2

7 1 1.00 0.00

-8.288504E+05 1.148090E+02

1147.000 1.542097E+02 -2.011500E-01 1.585694E-04 -2.945536E+06

SrH2

7 1 0.00 1.00

-1.803304E+05 4.978960E+01

1000.000 3.347200E+01 2.259360E-02 0.000000E+00 0.000000E+00

- BaCl₂-BaH₂

System BaCl2-BaH2, 05.01.2005

2 2 0 2 4

BaCl2 BaH2

208.2360 139.3460

6 1 2 3 4 5 6

2 1 2

1

RKMP

BaCl2

7 1 1.00 0.00

-847032.0 114.216
4100.0000 108.784 0.00000000 0.00000000 0.00000000

BaH2

7 1 0.00 1.00
-173.91e+03 60.255
2000 74.998 0.000 0.000 0.000

2

1 2 1
-25680 1.2

0

BaCl2(1)

7 1 1.0 0.0
-858557.00 123.66600
1198.0000 90.228 -0.033895 34.388E-06 -7.213E+05

BaCl2(2)

7 1 1.0 0.0
-877133.80 79.861
1198.0000 123.846 0.0 0.0 0.0

BaH2

7 2 0.0 1.0
-190.079e+03 62.998
871 38.585 25.234e-03 2.138e-06 -0.268e+05
5.607e+03 6.435
1473 71.002 0.000 0.000 0.000

BaHCl

7 1 0.5 0.5
-535.46e+03 91.7
1123 56 0.022 0 0

Anhang VII: Modellierete Phasendiagramme des quasi-binären Systems $MgCl_2-MgH_2$ (Daten s. Tabelle 14)

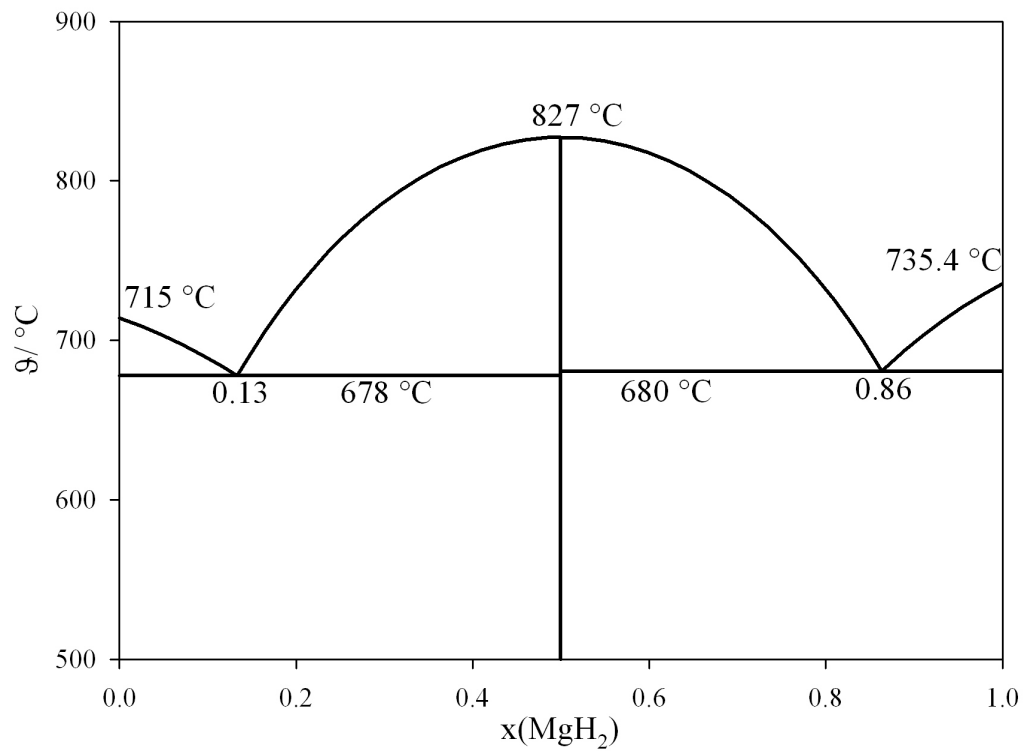


Abbildung VII-1: Modelliertes Phasendiagramm $MgCl_2-MgH_2$

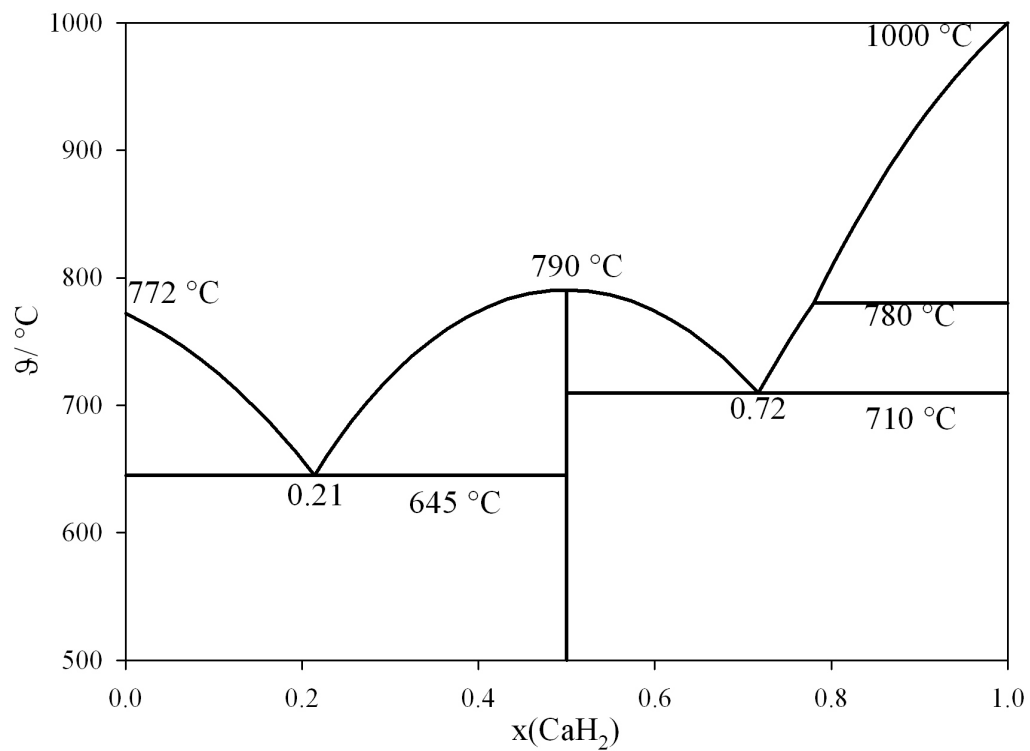
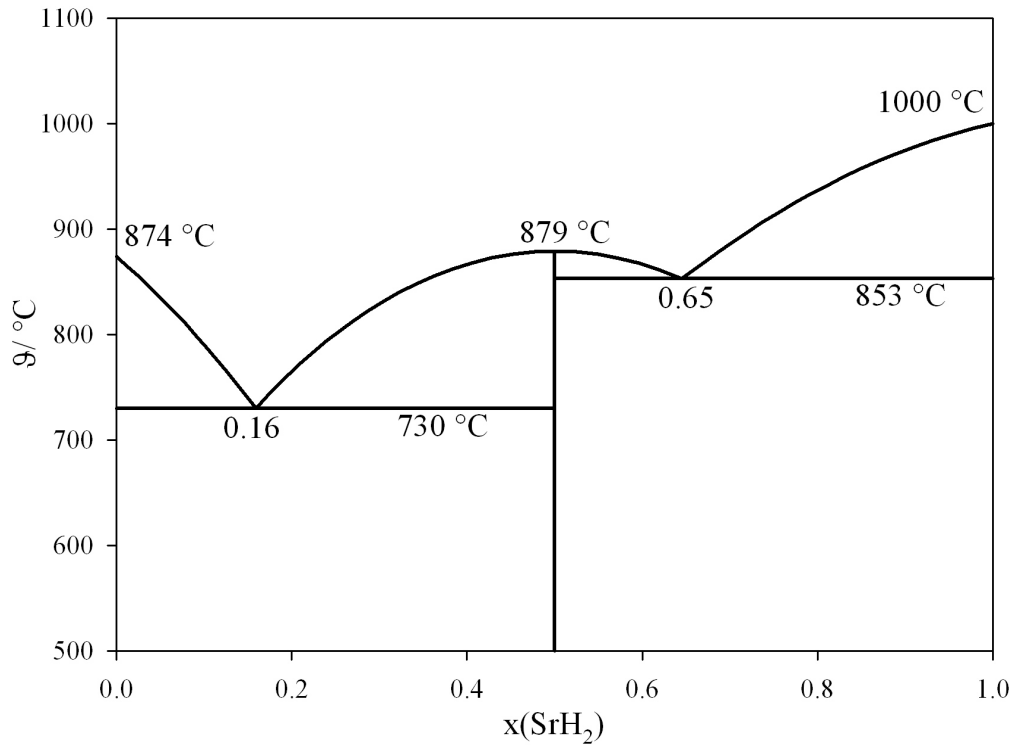
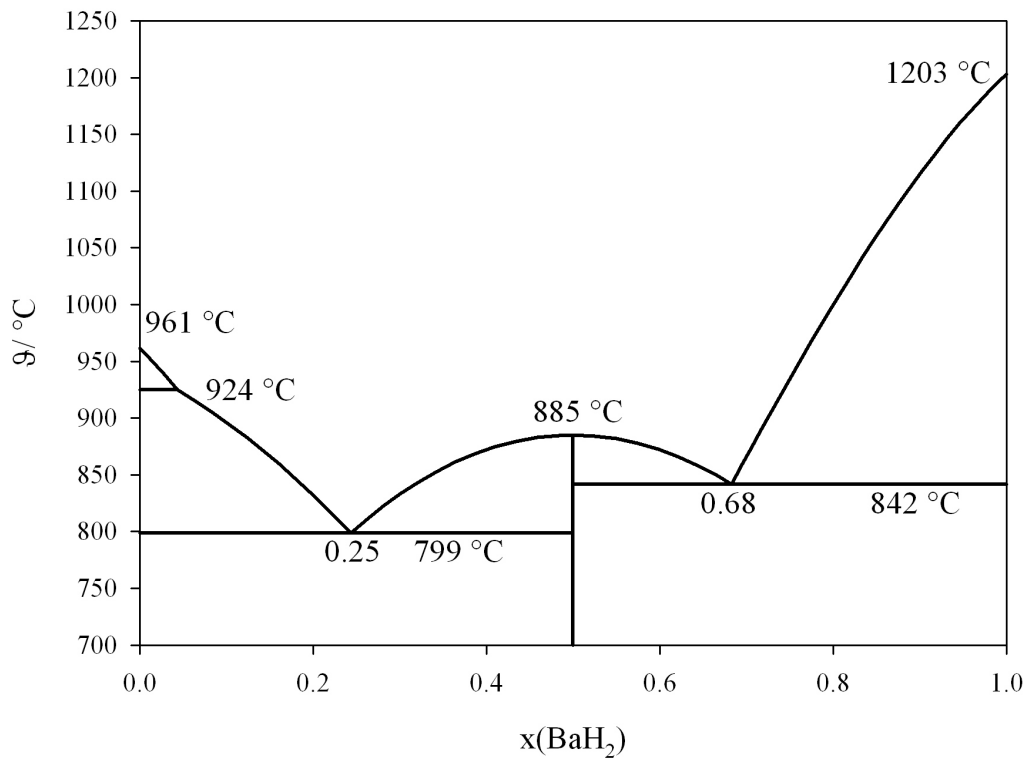
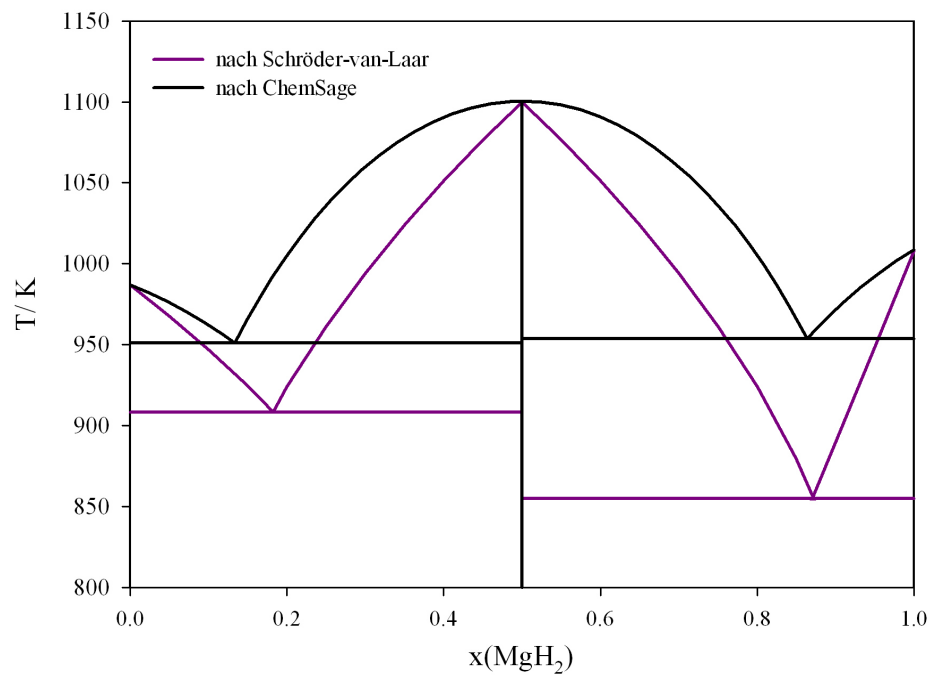
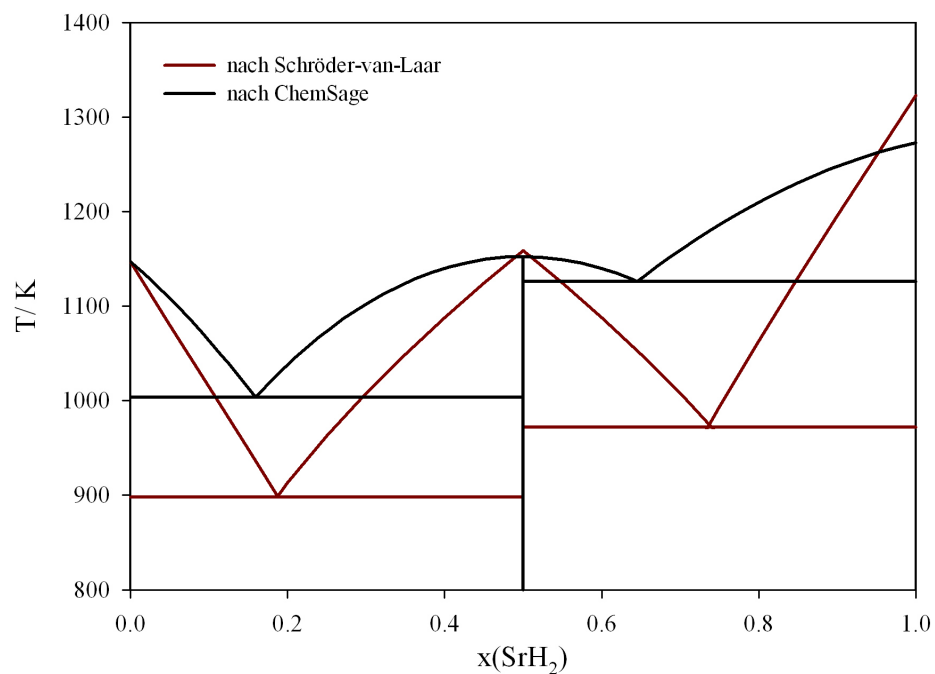
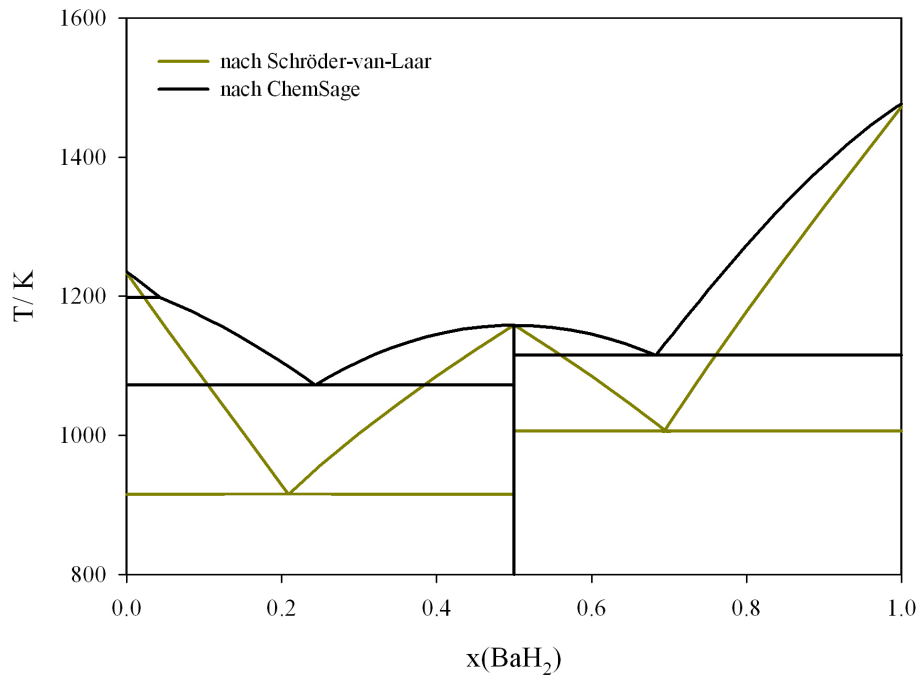
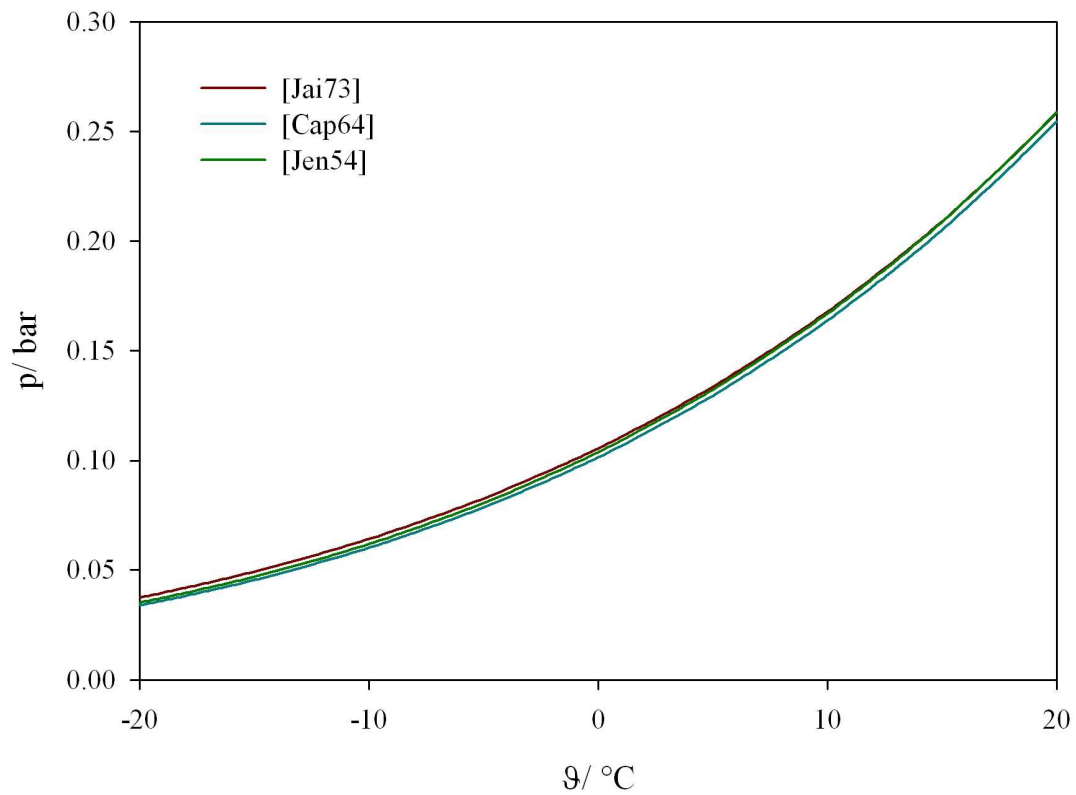


Abbildung VII-2: Modelliertes Phasendiagramm $CaCl_2-CaH_2$

Abbildung VII-3: Modelliertes Phasendiagramm $\text{SrCl}_2\text{-SrH}_2$ Abbildung VII-4: Modelliertes Phasendiagramm $\text{BaCl}_2\text{-BaH}_2$

Anhang VIII: Vergleich der berechneten Phasendiagramme/ Gegenüberstellung ideal-realAbbildung VIII-1: Gegenüberstellung der Phasendiagramme ideal-real für MgCl₂-MgH₂Abbildung VIII-2: Gegenüberstellung der Phasendiagramme ideal-real für SrCl₂-SrH₂

Abbildung VIII-3: Gegenüberstellung der Phasendiagramme ideal-real für BaCl₂-BaH₂**Anhang IX:** Dampfdruck von SiCl₄ in Abhängigkeit von der TemperaturAbbildung IX: Abhängigkeit des Dampfdrucks von SiCl₄ von der Temperatur

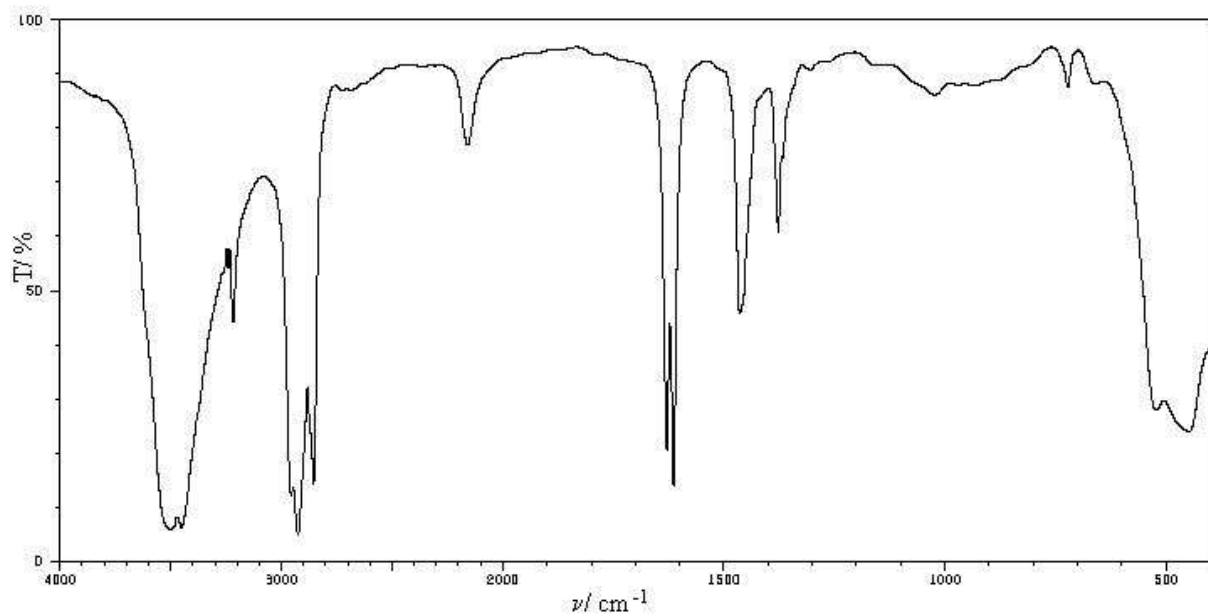
Als Grundlage zur Berechnung des SiCl_4 -Partialdrucks im Bubbler wurde der Mittelwert der folgenden drei Gleichungen gebildet:

$$\text{➤ } \lg p = 4.82892 - \frac{1616.546}{T + 5.305} \quad [\text{Jai73}]$$

$$\text{➤ } \lg p = 4.00329 - \frac{1149.847}{T - 43.044} \quad [\text{Cap64}]$$

$$\text{➤ } \lg p = 4.09777 - \frac{1200}{T - 37} \quad [\text{Jen54}]$$

Anhang X: Vergleichs-IR-Spektrum einer CaCl_2 -Probe (gemessen in Nujol-Mull) [SDBS]



ν/cm^{-1}	T/ %	ν/cm^{-1}	T/ %	ν/cm^{-1}	T/ %	ν/cm^{-1}	T/ %	ν/cm^{-1}	T/ %
3619	6	3217	42	2159	74	1378	58	729	86
3500	4	2954	11	1629	20	1367	72	722	84
3450	6	2925	4	1614	13	1027	84	523	26
3240	52	2854	13	1464	43	1022	84	449	23

Anhang XI: Datensätze zur ChemSage-Berechnung der Ca-QSP

Ca-H-Cl-Si; 25.04.2011 Verbindungsbildung

4 2 8 2 10

Ca	H	Cl	Si
40.08000	1.0079	35.4530	28.0855

6 1 2 3 4 5 6

2 1 2

GAS

IDMX

Cl₂H₂Si

7 1 0.0 2.0 2.0 1.0

-320.4944e3 286.72

1500 48.325124 4.6991091e-2 -4.9864259e-7 -121698.53

ClH₃Si

7 1 0.0 3.0 1.0 1.0

-141.838e3 250.76

1100 36.436702 8.3819907e-2 -3.0115538e-5 -701841.89

Cl₄Si

7 1 0.0 0.0 4.0 1.0

-662.7456e3 330.86

6000 106.85954 6.2916452e-4 -7.654587e-8 -1571045

HSiCl₃

7 1 0.0 1.0 3.0 1.0

-496.2224e3 313.71

1000.00000 76.51191 4.1949865e-2 -1.7356897e-5 -1085726.4

SiCl₂

7 3 0.00 0.00 2.00 1.00

-1.630690E+05 2.816120E+02

298.150 3.694413E+01 6.606833E-02 -5.697059E-05 -4.872645E+04

0.000000E+00

1500.000 5.641788E+01 2.358597E-03 -8.336606E-07 -5.153890E+05

0.000000E+00

6000.000 5.819319E+01 2.704644E-06 -2.513913E-10 -7.779527E+05

CaCl₂

7 1 1.0 0.0 2.0 0.0

-471499.00 290.298

6000.0000 50.999 4.55300E-02 -5.1982E-05 -0.569E+05

ClH

7 3 0.0 1.0 1.0 0.0

-92310.000 186.90100

800.00000 29.017200 -1.9627900E-02 0.47046401E-05 25878.500
0.00000000
2400.0000 25.299299 0.78709899E-02 -1.3204700E-05 -161625.00
0.00000000
6000.0000 31.672800 0.25083299E-02 -1.8557300E-06 -386757.00
H2
7 3 0.0 2.0 0.0 0.0
0.00000000 130.67999
1000.0000 31.357100 -5.5179899E-02 0.44783401E-05 -113165.00
0.00000000
2100.0000 17.848600 0.11683400E-01 -1.8877100E-05 2560070.0
0.00000000
6000.0000 32.050800 0.21456501E-02 -6.8569101E-07 -7122010.0
liq
RKMP
CaCl2
7 1 1.0 0.0 2.0 0.0
-7.850162+05 100.579
2273.000 1.033448E+02 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
CaH2
7 1 1.0 2.0 0.0 0.0
-1.64687E+05 35.068
2000.000 7.499820E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
2
1 2 1
-42000 5.00
0
CaCl2
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

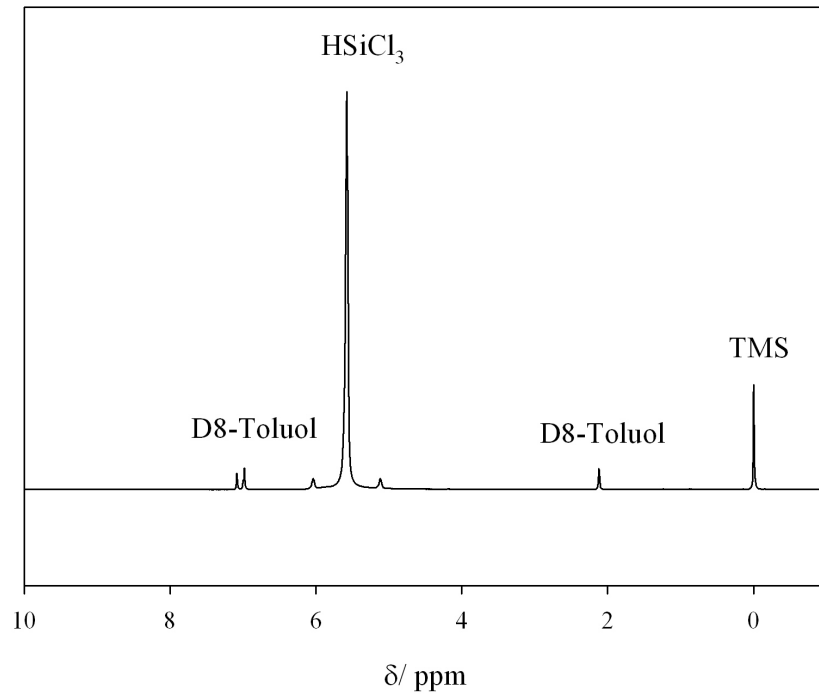
1053.000 2.992815E+01 3.713300E-02 0.000000E+00 0.000000E+00
CaH₂(2)
7 1 1.0 2.0 0.0 0.0
-1.808738+05 26.441
1273.000 6.903600E+01 0.000000E+00 0.000000E+00 0.000000E+00
CaHCl
7 1 1.0 1.0 1.0 0.0
-5.0025E+05 73.0
1123.000 59.8 1.6715E-03 15.395E-06 -4.209E+05
Si
7 1 0.0 0.0 0.0 1.0
0 18.82
1685.0000 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
CaSi_{0.5}Cl₂H_{0.05}

7 1 1.0 0.5 2.0 0.05

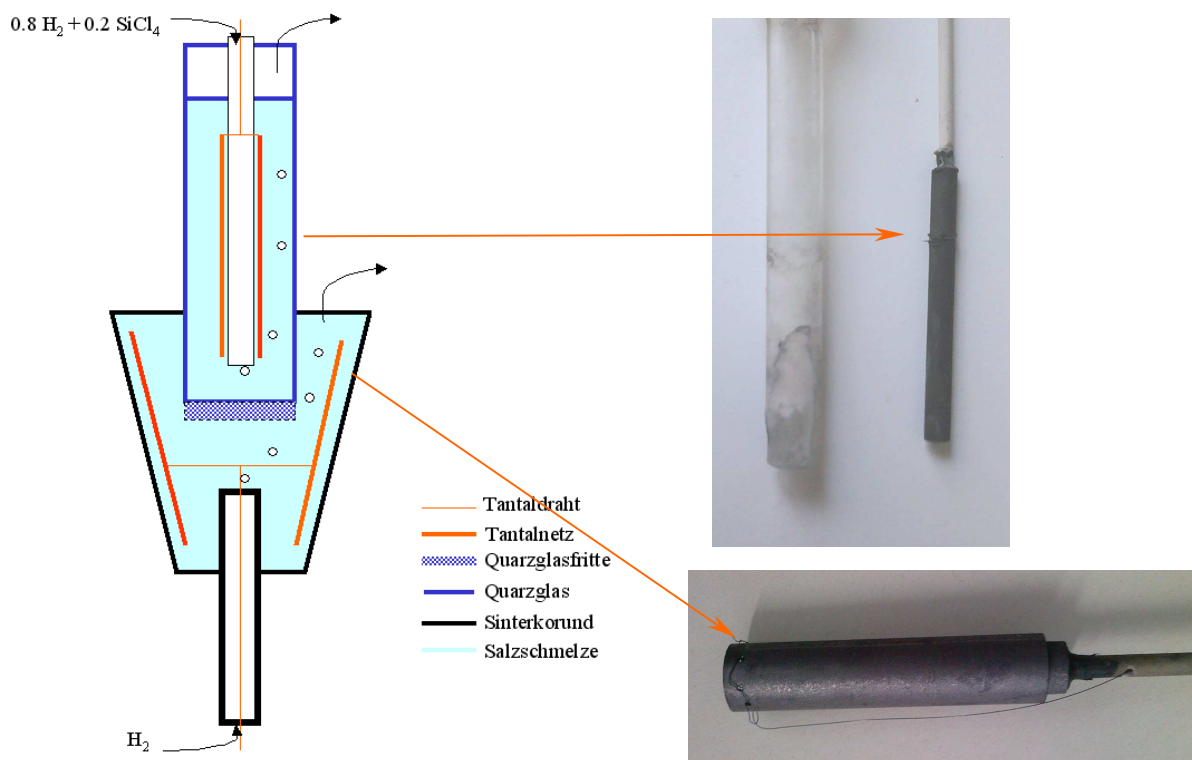
-7.75000E+05 1.900E+02

1183.000 1.08917E+02 -0.0333 3.19410e-5 -1.0484225e06

Anhang XII: ^1H -NMR-Spektrum von HSiCl_3 in D8-Toluol



Anhang XIII: Schematischer Aufbau der „elektrochemischen Zelle“ aus Graphit-Teilen



Anhang XIV: Experimentelles

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Methoden kurz vorgestellt. Die Grundlagen der thermodynamischen Modellierung (Programmpaket ChemSage [CSa41]) wurden zum allgemeinen Verständnis hier eingefügt.

Gleichgewichtsberechnungen auf Grundlage der Minimierung der freien Enthalpie

Grundlage der thermodynamischen Berechnungen bildet das geschlossene System, d. h. die Stoffmenge, integriert über alle Spezies und Phasen, bleibt konstant und das System tauscht mit der Umgebung nur Wärme und Arbeit aus (z. B. Akkumulator). Das chemische Gleichgewicht als Endzustand eines Stoffwandlungsprozesses ist erreicht, wenn die Änderung der freien Enthalpie gleich null ist oder die freie Enthalpie des gesamten Reaktionssystems selbst ein absolutes Minimum erreicht hat:

$$dg = 0 \text{ bzw. } g = \sum_0^i \sum_0^j \mu_i^j n_i \text{ (i...Komponenten; j...Phasen)} \quad (11.1)$$

Für einfache Gleichgewichtsberechnungen (ideales Verhalten der Mischphase) werden die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\circ(298 \text{ K})$, die Standardentropien $S^\circ(298 \text{ K})$ und die Wärmekapazität aller möglichen Reaktanden benötigt, die zahlreichen Datensammlungen entnommen werden können. Die Bildungsenthalpien aller Elemente in ihrer stabilsten Form sind definitionsgemäß gleich „null“.

Die Reaktionsenthalpien können durch einfache Verknüpfung der Bildungswerte mit den stöchiometrischen Koeffizienten nach Gleichung (11.2) bestimmt werden; die Reaktionsentropien bei 298 K analog aus den Standardentropien nach Gleichung (11.3):

$$\Delta_R H^\circ(298 \text{ K}) = \sum v_i \Delta_B H_i^\circ(298 \text{ K}) \quad (11.2)$$

$$\Delta_R S^\circ(298 \text{ K}) = \sum v_i S_i^\circ(298 \text{ K}) \quad (11.3)$$

Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie wird durch die Wärmekapazität beschrieben:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2} \quad (11.4)$$

Für die Wärmekapazität gilt Gleichung (11.5):

$$\Delta C_p = \sum v_i C_{p,i} = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^{-2} \quad (11.5)$$

Für die Reaktionsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur T kann also basierend auf Gleichung (11.4) der Zusammenhang nach Gleichung (11.6) bzw. Gleichung (11.7) beschrieben werden.

$$\Delta_{\text{R}}H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{R}}H^{\circ}(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^T \Delta C_{\text{p}} dT \quad (11.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}H^{\circ}(T) = \Delta_{\text{R}}H^{\circ}(298 \text{ K}) + \Delta a(T - 298 \text{ K}) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - (298 \text{ K})^2) \\ \text{bzw.} \quad + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - (298 \text{ K})^3) - \Delta d \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \end{aligned} \quad (11.7)$$

Ähnlich gilt für die Reaktionsentropie:

$$\Delta_{\text{R}}S^{\circ}(T) = \Delta_{\text{R}}S^{\circ}(298 \text{ K}) + \int_{298 \text{ K}}^T \frac{\Delta C_{\text{p}}}{T} dT \quad (11.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}S^{\circ}(T) = \Delta_{\text{R}}S^{\circ}(298 \text{ K}) + \Delta a \ln \left(\frac{T}{298} \right) + \Delta b(T - 298 \text{ K}) \\ + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - (298 \text{ K})^2) - \frac{\Delta d}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{(298 \text{ K})^2} \right) \end{aligned} \quad (11.9)$$

Verknüpfende Größe der Enthalpie und Entropie ist die freie Enthalpie g. Der Zusammenhang wird über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung hergestellt.

$$\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(T) = \Delta_{\text{R}}H^{\circ}(T) - T \cdot \Delta_{\text{R}}S^{\circ}(T) \quad (11.10)$$

$$\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(T) = \Delta_{\text{R}}H^{\circ}(T) - T \cdot \Delta_{\text{R}}S^{\circ}(T) - \int_{298 \text{ K}}^T \int_{298 \text{ K}}^T \Delta C_{\text{p}}(T) d \ln T dT \quad (11.11)$$

$$\Delta_{\text{R}}G^{\circ}(T) = A + B \cdot T + C \cdot T \cdot \ln T + D \cdot T^2 + E \cdot T^3 + F \cdot T^{-1} \quad (11.12)$$

Gleichung (11.12) beschreibt somit die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie. Für die freie Enthalpie bzw. dem identischen chemischen Potential einer Komponente oder Reaktanden gelten analoge Gleichungen. Die sechs Temperaturkoeffizienten der Gleichung (11.12) sind Eingabegrundlage im Programm ChemSage und können aus den bekannten Stoffdaten berechnet werden.

Komplexer ist die thermodynamische Beschreibung von Mischphasen. Im Fall von idealen Mischphasen gilt:

$$\Delta_{\text{M}}H^{\text{id}} = 0, \quad \Delta_{\text{M}}S^{\text{id}} = -R \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i > 0, \quad \Delta_{\text{M}}G^{\text{id}} = RT \sum x_i \ln x_i < 0$$

Ideale Eigenschaften treten nur bei großen Verdünnungen oder bei chemisch oder physikalisch sehr ähnlichen Komponenten auf. Reale Eigenschaften sind der häufigere Fall.

Durch unterschiedliche und von der Zusammensetzung abhängige Wechselwirkungen wird faktisch die wirksame Teilchenzahl geändert. Diese Tatsache wird durch die Aktivität beschrieben, die mit der wahren Zusammensetzung über den Aktivitätskoeffizienten verknüpft ist, z. B.:

$$a_b = f_b \cdot x_b \quad (11.13)$$

Der Aktivitätskoeffizient ist von der Zusammensetzung und der Temperatur abhängig. Die Druckabhängigkeit interessiert nur bei gasförmigen Mischungen. Die Behandlung von realen Mischphasen setzt somit die Kenntnis der Abhängigkeiten der Aktivitätskoeffizienten bzw. der Exzesswerte der freien Enthalpie der Mischphase voraus. Diese Werte müssen in den überwiegenden Fällen auf Grundlage von Experimenten ermittelt werden. Hilfreich sind für die Anpassung experimenteller Werte und für die Datenreduzierung Modelle, die meist semiempirischen Charakter besitzen. Das bekannteste ist das von Redlich und Kister.

Sind alle Daten bekannt, so können mit Hilfe kommerzieller Software (HSC, ChemSage, FactSage) umfangreiche Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt werden (mehr als 100 Komponenten und mehr als 20 Mischphasen).

So ist es z. B. möglich, ausgehend von einer Eduktmenge bei gegebenen Bedingungen (z. B. konstante Temperatur und Druck), die Stoffmengen aller in die Rechnung aufgenommenen Spezies im Gleichgewicht und damit der Umsatz zu ermitteln. Durch Unterdrückung primär reaktionsbestimmender Spezies sind auch metastabile Zustände zu berechnen. Diese Möglichkeit bietet sich u. a. bei der Entwicklung von Katalysatoren an, insbesondere wenn bestimmte Reaktionspfade unterdrückt und andere katalysiert werden sollen.

Die thermodynamischen Rechnungen wurden mit den Programmen HSC [HSC51] und ChemSage [CSa41] durchgeführt.

Methoden zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit

Nachfolgend sollen kurz die verwendeten Charakterisierungsmethoden XPS, REM-EDX und XRD erläutert werden. Apparative Besonderheiten stehen besonders bei der Röntgendiffraktometrie im Vordergrund, da hier besonders auf die Einhaltung anaerober Bedingungen geachtet werden musste.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem Elektronen aus einem Stoff (Atom/ Molekül/ Festkörper) durch Anregung mit Photonen emittiert werden. In der XPS wird die charakteristische Röntgenstrahlung als Anregungsquelle verwendet.

Die emittierten Elektronen passieren einen Halbkugelanalysator und werden in einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. So wird das typische XPS-Spektrum erhalten, aus dem man neben der Elementbestimmung auch den Oxidationszustand ermitteln kann. Die resultierende kinetische Energie der Elektronen ist nicht nur von der Molekülmasse, sondern auch von der Art der Elektronen (Valenzband, Rumpfelektronen...) abhängig.

Die Umrechnung von kinetischer auf Bindungsenergie erfolgt über die lichtelektrische Gleichung (11.14). Im verwendeten Gerät beträgt der Umrechnungsfaktor 1486.74.

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - \Phi - E_{\text{bin}} = 1486.74 - E_{\text{bin}} \quad (\Phi \dots \text{Wellenfunktion}) \quad (11.14)$$

Die XPS-Untersuchungen erfolgten in einem XPS-UPS-Spektrometer der Firma Specs mit Al-Ag-Anoden unter monochromatischer Strahlung. Die Übersichtsspektren wurden mit 200 W und 15 kV aufgenommen; Kompensation (Flood Gun) von 10 μA . Die Passenergie betrug 50 eV bei einer Scanrate von 0.1. Die Detailspektren wurden mit einer Passenergie von 10 eV und einer Scanrate von 0.5 aufgenommen.

Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD)

Die Proben wurden in einer Glove-Box der Firma Braun ($< 0.1 \text{ ppm O}_2$, $< 0.1 \text{ ppm H}_2\text{O}$) auf einer verschließbaren Probekammer präpariert, um anaerobe Bedingungen einzuhalten. Dazu wurden zwei Aufbauten verwendet: Zum einen genügte das Verschließen der Probe mit handelsüblicher Klarsichtfolie (Reflexe bei 2θ -Werten von 21.5° und 36°) und zweitens wurde eine PTFE-Kuppel auf den Probenträger aufgesetzt (Reflexe bei 2θ -Werten von 21° und $23 - 24^\circ$).

Alle Routinemessungen erfolgten an einem Vertikalgoniometer Typ D5000 der Firma Siemens im Debye-Scherrer-Verfahren mit $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlungsquelle. Gemessen wurde mit einer 2θ -Schrittweite von 0.02° im Winkelbereich von $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ mit einer Zählzeit von 1 s. Die Identifizierung der kristallinen Phasen erfolgte durch Vergleich mit PDF-Daten der ICCD [ICCD] bzw. der unter den jeweiligen Diffraktogrammen angegebenen Quellen.

Rasterelektronenmikroskop und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Für die Untersuchung mittels REM mussten die Proben vorher mit Kohlenstoff bedampft werden. Dies lies eine nur teilweise anaerobe Handhabung zu. Die Messung erfolgte an einem Rasterelektronenmikroskop JSM 7001F der Firma Jeol mit einem EDX-Detektor der Firma Bruker. Die Elektronenquelle besteht aus einer Feldemissionskathode mit einer

Beschleunigungsspannung von 0.5 bis 30 kV¹⁹, Routine-REM-Messungen erfolgten bei einer Spannung von 3 kV, Routine-EDX-Messungen bei 15 kV.

¹⁹ Daten der Homepage des Herstellers entnommen; http://www.jeol.de/wDeutsch/produkte/rasterelektronenmikroskope/thermisch_rem/jsm_7001f.shtml am 19.07.2011 13:32

Danksagung

- Großer Dank gilt Herrn Prof. K. Bohmhammel, der sich aktiv um das Gelingen der Arbeit bemüht hat, mir mit Rat und Tat zur Seite stand und Betreuer- und Gutachtertätigkeit mit seinem Rentnerdasein vereinbaren konnte. Dank auch für die Unterstützung bei den elektrochemischen Messungen und bei der Problemlösung von so vielen Pannen.

- Prof. Dr. Jörg Acker danke ich für das Zweitgutachten und Prof. Dr. F.O. Mertens gilt mein Dank für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes im Institut für Physikalische Chemie und die Leitung des ESF-Projekts „Neuartige heterogene Reaktionen in der Siliciumchemie“ (SAB-Nr. 080937861).

- Dr. Sven Köther-Becker gilt mein Dank für die Unterstützung bei der Syntheseplanung und persönlichen Motivation.

- Für zahlreiche Analysen und experimentelle Unterstützung möchte ich den folgenden Personen ganz herzlich danken:
 - ❖ Fr. DI (FH) M. Seifert, DC T. Böhle, DC D. Thomas: Röntgenpulverdiffraktogramme
 - ❖ DC C. Liebold: ^{29}Si - und ^1H -NMR-Aufnahmen
 - ❖ DC T. Weling: XPS-Messungen
 - ❖ Dr. R. Schellenberg: Berechnungen mit dem Programm Gaussian
 - ❖ Dr. J. Seidel, cand. Chem. K. Junghans: DRIFT/ FT-IR-Messungen
 - ❖ Dr. S. Patzig, DC M. Lippold: Durchführung der Ätzversuche an den Proben
 - ❖ DI B. Kutzner: Gehaltsbestimmung mittels IC und ICP-OES
 - ❖ Fr J. Ludewig: zahlreiche Elementaranalysen
 - ❖ DN K. Strecker: Gehaltsbestimmung mittels ICP-OES
 - ❖ Prof. Dr. G. Irmer, Fr. B. Ostermay: Aufnahme und Auswertung der Raman-Aufnahmen
 - ❖ Dr. T. Hahn: ESR-Messungen
 - ❖ Fr. A. Obst: REM-EDX-Messungen

- Dem Betriebsbereich der chemischen Institute und der Glasbläserei Hellbach danke ich recht herzlich für die zahlreichen und zügigen Anfertigungen, Reparaturen und Bereitstellung von Geräten und Teilen.

➤ Dem Europäischen Sozialfond danke ich für die finanzielle Förderung des Projekts und in dem Zusammenhang bedanke ich mich bei Fr. DI C. Morgenstern vom Dezernat 4.1. für die unkomplizierte Zusammenarbeit und Mittelanforderungen.



➤ Ich danke Frau Edeltraud Schafhauser; was wäre ein Haus ohne Fundament?

➤ Dem Institut für Physikalische Chemie danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt der Frühstücksrunde und dem IfD (Mittagsrunde) für die stete Unterstützung und Eure Freundschaft.

➤ Dank auch an Mario Apel, dass er mich in den letzten Monaten so geduldig ertragen hat und mich immer neu motiviert hat. Die Unterstützung meiner Familie und Freunde über die Zeit hat viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für ihren unermüdlichen Zuspruch und Glauben an mich danke ich ihnen sehr: Ohne Euch gebe es dies alles nicht.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit ohne die Hilfe Dritter oder anderer als den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenes Gedankengut wurde als solches kenntlich gemacht.

Freiberg, den 17.02.2012
