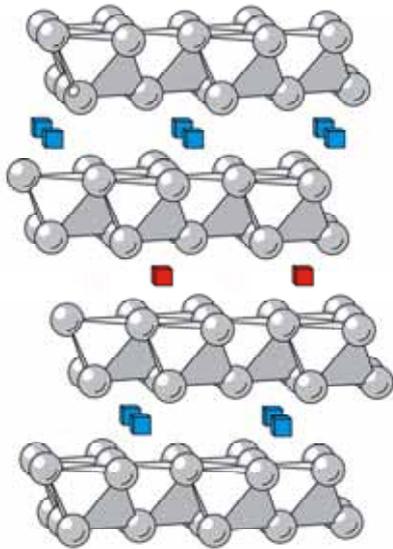


# 1 Einleitung und Problemstellung

Eine Vielzahl derzeit intensiv untersuchter Reaktionen befasst sich mit der Speicherung sowie der gezielten Freisetzung von Atomen, Ionen, Molekülen oder aktivierten Spezies. Dabei stehen im Rahmen der Untersuchungen zu Wasserstoff dessen gezielte Speicherung und Freisetzung im Vordergrund. Bei der Aufklärung des Mechanismus und der Suche nach neuen Katalysatoren für die Ammoniaksynthese steht die Aktivierung des Stickstoffs im Interesse der Forschung<sup>[1]</sup>.

Eine Möglichkeit der reversiblen Speicherung oder Aktivierung einer Spezies bilden Intercalationsreaktionen, in welchen Ionen, Atome oder Moleküle in Schichten, Kanäle oder Lücken eingelagert oder extrahiert werden<sup>[2]</sup>. Der Begriff Intercalation beschreibt haupt-



**Abbildung 1:** Stufenweise Intercalation von Diazenidionen  $[\text{N}_2^{2-}]$  (Würfel) in die Schichtstruktur von Strontium-Subnitrid  $\text{Sr}_2\text{N}$ .

sächlich den topologischen Zusammenhang zwischen dem Wirt und dem finalen Produkt der Reaktion. Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus kann daraus nicht abgeleitet werden<sup>[3]</sup>. In Wirtsgittern mit Schichten kann die Aufnahme von zusätzlichen Spezies stufenweise geordnet in nur einige Zwischenschichten erfolgen, während andere Schichten leer bleiben<sup>[4]</sup> (Abbildung 1). Die Strukturen der Erdalkalimetall-Subnitride ( $\text{EA}_2\text{N}$ ) von Calcium, Strontium und Barium ermöglichen mit ihrem schichtartigen Aufbau aus  $\text{EA}_6\text{N}$ -Oktaedern Intercalations-

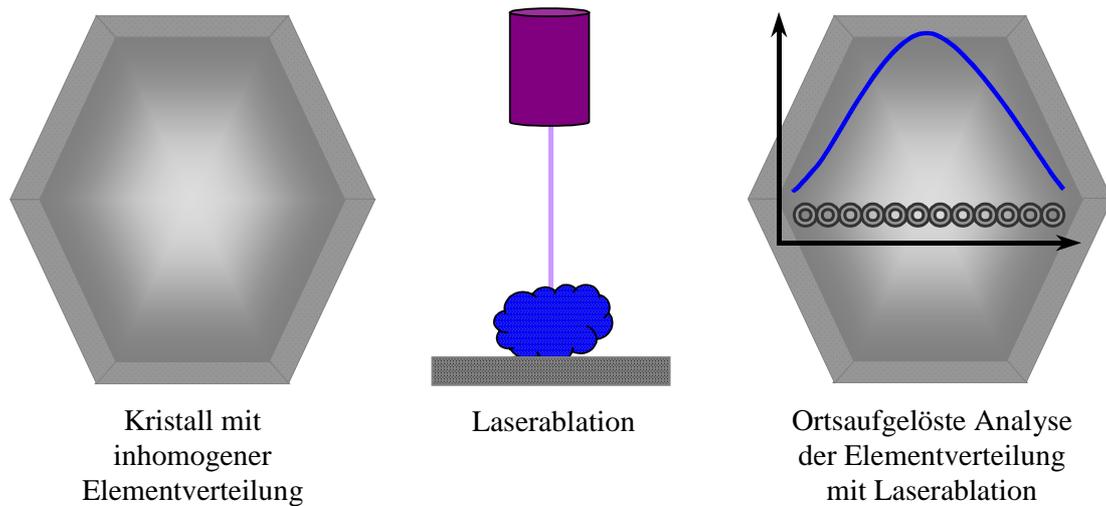
reaktionen. Ausgehend von Strontiumsubnitrid  $\text{Sr}_2\text{N}$ <sup>[5]</sup> (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ) wurden über Hochdrucksynthesen an Pulvern die Intercalationsverbindungen  $\text{Sr}_4\text{N}_3$ <sup>[6]</sup> und  $\text{SrN}$ <sup>[7]</sup> (Raumgruppe  $C2/m$ ) durch Stickstoffeinlagerung dargestellt und charakterisiert. Die Strukturen der Verbindungen können topologisch von  $\text{Sr}_2\text{N}$  abgeleitet werden (Abbildung 1). In  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  wird die Hälfte der Oktaederlücken jeder zweiten in  $\text{Sr}_2\text{N}$  unbesetzten Schicht geordnet mit Diazenidionen besetzt.

Dabei oxidiert der molekulare Stickstoff die unmittelbar koordinierenden Strontiumionen vom Oxidationszustand +1,5 zu +2 und wird selbst zum Diazenid  $[\text{N}_2^{2-}]$  reduziert. Nach  $4\text{Sr}_2\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]$  bildet sich eine Verbindung der Summenformel  $\text{Sr}_4\text{N}_3$ . Wird die Hälfte aller in  $\text{Sr}_2\text{N}$  freien Oktaederlücken zwischen den  $\text{Sr}_2\text{N}$ -Schichten geordnet mit Diazenidionen besetzt, wird nach  $4\text{Sr}_2\text{N} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Sr}_8[\text{N}]_4[\text{N}_2]_2$  die Verbindung der Summenformel  $\text{SrN}$  erhalten. In einem weiteren Reaktionsschritt werden unter hohen Drücken alle Oktaederlücken mit Diazenidionen besetzt sowie die vorhandenen Nitridionen in einer Komproportionierungsreaktion nach  $2[\text{N}^{3-}] + 2\text{N}_2 \rightarrow 3[\text{N}_2^{2-}]$  zu Diazenidionen umgewandelt. Die resultierende Verbindung  $\text{SrN}_2$ <sup>[7]</sup> ist damit nicht als reine Intercalationsverbindung zu verstehen, die Struktur ist jedoch topologisch mit  $\text{Sr}_2\text{N}$  eng verwandt.

Weitere Untersuchungen zielten auf die Intercalation von Halogenen<sup>[8]</sup>, wie auch Wasserstoff in die Schichtstrukturen der Subnitride<sup>[9]</sup>. Die Erdalkalimetall-Nitridhydride  $(\text{Ca}_2\text{N})\text{H}$ <sup>[10]</sup> und  $(\text{Ba}_2\text{N})\text{H}$ <sup>[11]</sup> wurden bereits beschrieben. Über Intercalationsreaktionen von  $\text{Sr}_2\text{N}$  mit Wasserstoff konnte phasenreines Strontiumnitridhydrid bisher nicht erhalten werden<sup>[12]</sup>. Daher ist die phasenreine Darstellung von  $(\text{Sr}_2\text{N})\text{H}$  und seine Charakterisierung von großem Interesse.

Die Kristallstrukturen der auf der Wirtsverbindung  $\text{Sr}_2\text{N}$  basierenden Verbindungen wurden auf der Basis von Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulverproben bereits detailliert beschrieben. Aussagen zum Reaktionsmechanismus der topochemischen Reaktionen sind auf dieser Grundlage jedoch nicht zugänglich. Intercalationsreaktionen an Strontiumsubnitrid-Einkristallen können zeigen, ob trotz der signifikanten strukturellen Änderung durch die Intercalation der Diazenidionen ( $\text{Sr}_2\text{N}$  – Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ,  $\text{Sr}_4\text{N}_3$  und  $\text{SrN}$  – Raumgruppe  $C2/m$ ) die Einkristalle morphologisch unverändert erhalten bleiben (topochemische Reaktion). Zur Aufklärung der Natur dieser chemischen Reaktion sind ortsaufgelöste Untersuchungen an Einkristallen unumgänglich.

Eine Möglichkeit zur Analyse der Elementverteilung in einem Einkristall bietet die definierte Abtragung durch Laserbestrahlung. Als Methode zur räumlich aufgelösten Analyse gewinnt die Laserablation, vor allem in Kombination mit Massenspektrometern (LA-ICP-MS) zunehmend Bedeutung. Ausgehend von der Anwendung in der Geologie<sup>[13]</sup> hat sich die Laserablation zur räumlich aufgelösten Analyse auch in den Materialwissenschaften<sup>[14,15]</sup>, der Biologie<sup>[16-18]</sup> und der Grundlagenforschung<sup>[19]</sup> etabliert.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der Laserablationsanalyse an einem Einkristall. Die Wechselwirkung des Laserstrahls mit dem Kristall (Mitte) führt zur Freisetzung von Partikeln (blaue Wolke). Bei der ortsaufgelösten Analyse des Einkristalls mit inhomogener Elementverteilung durch Punktablationen (rechts, graue Kreise) wird die Verteilung des untersuchten Elementes als Variation der Intensität detektiert (blaue Linie im Koordinatensystem).

Ein Laserstrahl wird über eine Optik auf den Kristall fokussiert (Abbildung 2) und ein definiertes Volumen der Probe abgetragen. Das erzeugte Proben-aerosol wird in das Analysensystem überführt und quantitativ analysiert. Damit wird eine Information über das Fortschreiten der Intercalation an jedem analysierten Punkt des Kristalls erhalten. Zur ortsabhängigen Untersuchung der intercalierten Einkristalle (Abbildung 2) steht der Aufbau und die Einrichtung eines LA-ICP-MS Systems im Vordergrund der Arbeit. Hierzu wird erstmals ein Laserablationssystem *GeolasQPlus* (MicroLas, Deutschland) mit einem ICP-MS VARIAN (Deutschland) gekoppelt. Im Vorfeld der Experimente an den Intercalationsverbindungen sind daher Optimierungen der Einzelkomponenten und des Gesamtsystems mit Hilfe von zertifizierten Referenzmaterialien erforderlich. Einkristalluntersuchungen im Intercalationssystem Sr-N sowie Sr-N-H sollen Informationen über den Reaktionsverlauf und die resultierenden Produkte geben.

Mit der Kombination von Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie, Bulk- und Verteilungsanalysen soll ein Beitrag zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Intercalation erarbeitet werden.

## 2 Methoden

### 2.1 Synthese

Für die präparativen Arbeiten standen mit Inertgas (Argon, < 1 ppm O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) gefüllte Handschuhboxen (*MB 150B-G-II*, MBraun, Deutschland) zur Verfügung. Die verwendeten Elemente sind in Tabelle 1, die verwendeten Gase in Tabelle 2 aufzeigt.

**Tabelle 1: Spezifikation der verwendeten Elemente.**

Substanz	Form	Hersteller	angegebene Reinheit in % (bezogen auf metallische Verunreinigungen)
Calcium	Dendriten (destilliert)	Alfa Aesar	99,978
Strontium	Dendriten (destilliert)	Alfa Aesar	99,9

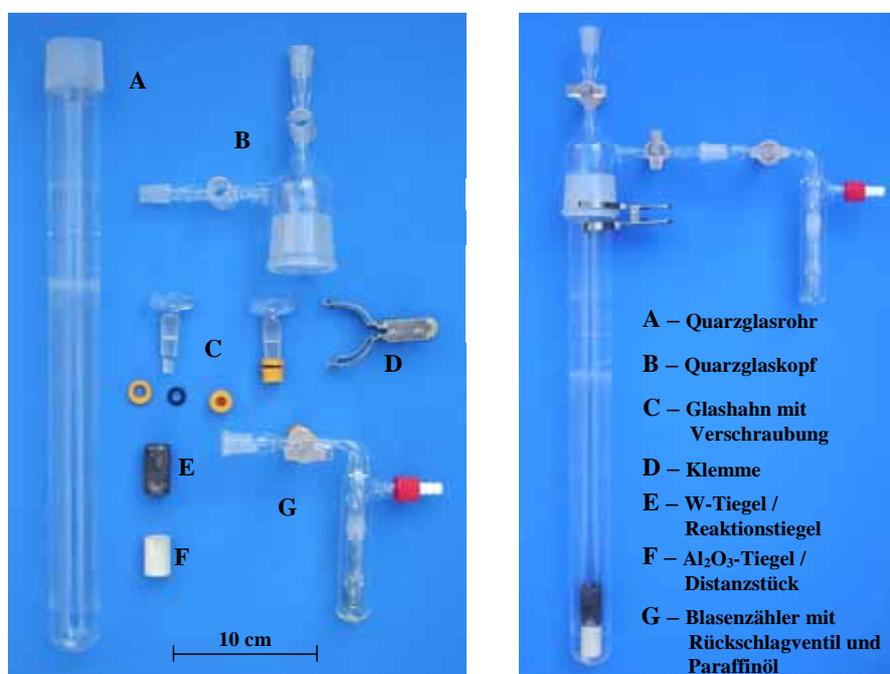
**Tabelle 2: Spezifikation der verwendeten Gase. Argon und Stickstoff wurden zusätzlich über Molekularsieb (M3) und BTS Katalysator getrocknet. Wasserstoff und Deuterium wurden über Oxisorb-Patronen nachgereinigt.**

Gas	angegebene Reinheit in %	Lieferant	Reinheit	
			O <sub>2</sub> in ppm	H <sub>2</sub> O in ppm
Argon	99,999	Air Liquide	< 2	< 3
Stickstoff	99,999	Air Liquide	< 2	< 3
Wasserstoff	99,999	Air Liquide	< 1	< 5
Deuterium	99,7	Air Liquide	< 10	keine Angabe

Die Ausgangsverbindungen für die Intercalationsreaktionen wurden aus den Elementen als Bulkmaterial in mikrokristalliner Form synthetisiert.

### 2.1.1 Präparation der Ausgangsverbindungen

Die Elemente wurden in einen Wolframtiegel (Plansee,  $\varnothing$  15 mm, Höhe 25 mm) eingewogen und in gasdicht verschließbare Reaktionsrohre aus Quarzglas überführt. Die in Abbildung 3 dargestellte Reaktionsapparatur wurde über einen flexiblen Metallschlauch an die Gasversorgung angeschlossen. Die luftexponierten Teile der Apparatur wurden für mehrere Minuten evakuiert ( $10^{-3}$  bar) bevor die Reaktionsapparatur mit dem Reaktionsgas gefüllt wurde. Am Gasausgang wurde zusätzlich ein Blasenähler mit Rückschlagventil angebracht, um die Gasströmung zu kontrollieren und das Eindringen von Luft in das Reaktionsgefäß zu verhindern.



**Abbildung 3: Reaktionsapparatur zur Synthese von binären Erdalkalimetall-Stickstoff Verbindungen.**

Das vertikal angeordnete Reaktionsrohr wurde über einen Rohrofen (*LOBA 1200-50-450*, Reetz, Deutschland) mit programmierbarem Temperaturregler der Firma *Eurotherm* (Großbritannien) beheizt. Die Synthesen der Erdalkalimetall-Nitride erfolgten stets mit einer identischen Reaktionsführung. Einer Aufheizphase mit gesteuerter Heizrate auf die Reaktionstemperatur folgte eine Haltephase bei konstanter Temperatur sowie eine gesteuerte Abkühlphase mit programmierter Abkühlrate auf Umgebungstemperatur.

Die Reaktionszeit, -temperatur sowie -atmosphäre wurde je nach Ziel des Experimentes variiert.

Nach erfolgter Reaktion wurde das verschlossene Reaktionsrohr wieder in die Handschuhbox überführt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden über röntgenographische Untersuchungen (Kapitel 2.2.1) und chemische Analysen (Kapitel 2.2.3) charakterisiert.

#### 2.1.1.1 Präparation von $\text{Sr}_2\text{N}$

Zur Darstellung von  $\text{Sr}_2\text{N}$  wurde Strontium in einem Wolframtiegel in der beschriebenen Reaktionsapparatur (Abbildung 3) in strömendem Stickstoff (0,1 L/min) in 6 h auf 1120 K aufgeheizt. Nach einer Reaktionszeit von 12 h wurde die Probe in 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei Verreiben im Achatmörser zeigte sich die leichte Spaltbarkeit der Schichten. Die so dargestellten, schwarzen Reaktionsprodukte wurden röntgenographisch charakterisiert, ihre Stickstoffgehalte bestimmt und die Produkte auf Verunreinigungen mit Sauerstoff und Wasserstoff untersucht. Die Reaktionsprodukte enthielten stets 7,9 – 8,3 Gew.% Stickstoff, der berechnete Stickstoffgehalt in  $\text{Sr}_2\text{N}$  beträgt dagegen 7,4 Gew.%. Daher wurde das mikrokristalline Pulver erneut in einen Woframtiegel gefüllt, nach der beschriebenen Reaktionsführung bei 870 K unter dynamischem Vakuum ( $10^{-6}$  bar) umgesetzt und so überschüssig eingebauter Stickstoff entfernt<sup>[6]</sup>. Das erhaltene, schwarze Produkt wurde mit Röntgenbeugung und chemischen Analysen als phasenreines  $\text{Sr}_2\text{N}$  charakterisiert.

#### 2.1.1.2 Präparation von $\text{Ca}_3\text{N}_2$ und $\text{Ca}_2\text{N}$

Calcium wurde in einem Wolframtiegel in der in Abbildung 3 gezeigten Reaktionsapparatur umgesetzt. In einer Reaktion in strömendem Stickstoff (0,1 L/min) wurde Calcium in 6 h auf 1120 K aufgeheizt und nach einer Reaktionszeit von 12 h in 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Verreiben des rotbraunen Reaktionsproduktes im Achatmörser wurde das Produkt röntgenographisch als phasenreines  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  charakterisiert. Der bestimmte Stickstoffgehalt betrug  $19,17 \pm 0,09$  Gew.% (berechnet für  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  18,90 Gew.%).

Zur Darstellung von  $\text{Ca}_2\text{N}$  wurde  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  nach der gleichen Reaktionsführung unter dynamischem Vakuum ( $10^{-6}$  bar) umgesetzt.

Hierbei wird  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  entsprechend der Reaktionsgleichung  $(4\text{Ca}_3\text{N}_2 \rightarrow 6\text{Ca}_2\text{N} + \text{N}_2)$  <sup>[20]</sup> zu  $\text{Ca}_2\text{N}$  reduziert. Das erhaltene, schwarze Reaktionsprodukt wurde über Röntgenbeugung und chemische Analysen als phasenreines  $\text{Ca}_2\text{N}$  charakterisiert.

### 2.1.2 Intercalationsreaktionen

Die Intercalation von Stickstoff bzw. Wasserstoff erfolgte in Druckautoklaven. Es wurden Reaktionen unter Drücken von 0,05 – 6000 bar durchgeführt. Für Reaktionen bis 12 bar Reaktionsdruck wurden Niederdruckautoklaven (Abbildung 4) mit der in Abbildung 5 dargestellten Reaktionsapparatur verwendet<sup>[21]</sup>.

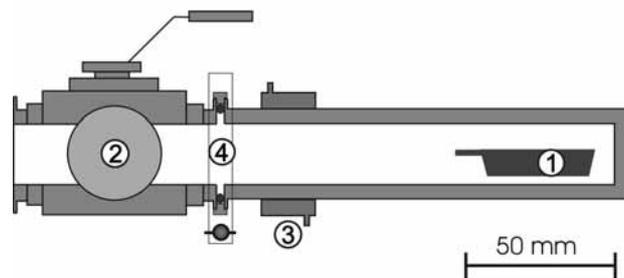


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Niederdruckautoklaven mit Reaktionsschiffchen (1), Kugelventil (2) sowie Kühlmantel (3) und Flanschverbindung mit eingeschlossenem zentriertem O-Ring (4).

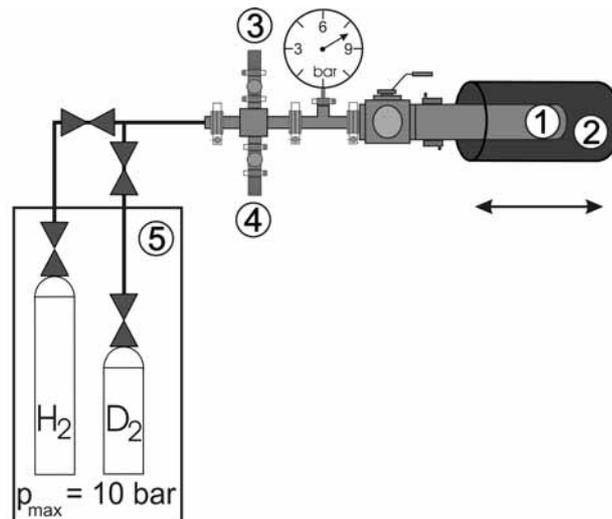
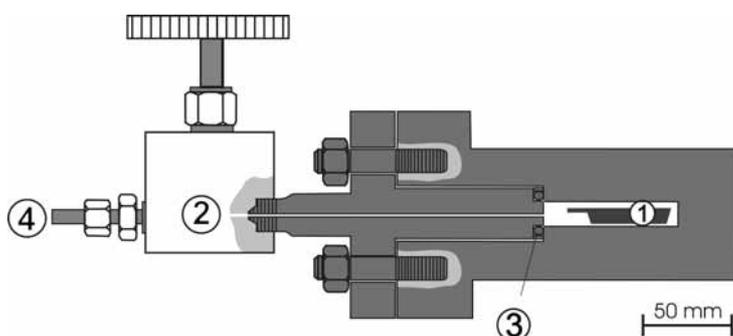


Abbildung 5: Reaktionsapparatur für Versuche bis 12 bar Reaktionsdruck. Der Autoklav (1) wird zentral im Ofen (2) beheizt und kann an Vakuum und Argon (3), Stickstoff (4) bzw. die FeTi -Wasserstoff-, Deuteriumspeicher (5) angeschlossen werden.

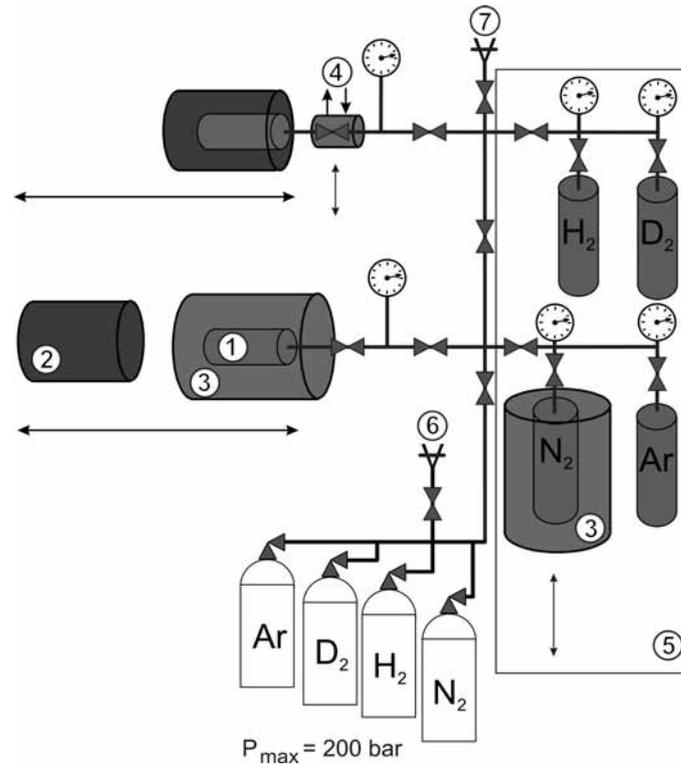
Die Proben wurden in einer Handschuhbox in ein Molybdänschiffchen gefüllt und dieses im Autoklaven positioniert. Anschließend wurde der verschlossene Autoklav ausserhalb der Handschuhbox an die entsprechende Druckreaktionsapparatur angeschlossen. Nach Evakuieren (Vakuum  $10^{-6}$  bar) der Anlage und des Autoklaven (ca. 5 h) wurde der Druckautoklav mit dem Reaktionsgas auf den jeweiligen Anfangsdruck gefüllt und die Reaktion durchgeführt. Der Reaktionsdruck wurde während der gesamten Reaktion mit einem Manometer überwacht.

Reaktionen unter höheren Drücken wurden mit Hochdruckautoklaven (Abbildung 6) an der entsprechend ausgestatteten Reaktionsapparatur (Abbildung 7) durchgeführt<sup>[21]</sup>.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung eines Hochdruckautoklaven (bis 6000 bar) mit Reaktionsschiffchen (1), Hochdruckventil (2), Cu-Dichtung in einem Stützring (3) sowie der Verbindung zur Hochdruck-Reaktionsanlage (4).

Für Reaktionen im Druckbereich von 400 – 1500 bar wurde der Stickstoff zusätzlich aus den Speichergefäßen entnommen. Zuvor wurden die Speichergefäße mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und mit Stickstoff (200 bar) gefüllt. Nach dem Auftauen des Druckgefäßes wurde der Autoklav mit Stickstoff auf den gewünschten Anfangsdruck befüllt. Anschließend wurde die Reaktion gestartet. Damit konnten Reaktionen auch bei höheren Drücken (bis 1500 bar) durchgeführt werden. Für Reaktionen bei Drücken  $> 1500$  bar wurde zusätzlich der Autoklav mit flüssigem Stickstoff gekühlt, mit Stickstoff befüllt und die Reaktion nach dem Auftauen des Autoklaven auf Raumtemperatur, mit resultierender Erhöhung des Anfangsdruckes im Autoklaven, gestartet. Der Druck wurde während der gesamten Reaktion mit einem Druckmessgerät registriert.



**Abbildung 7:** Reaktionsanlage für Versuche bis 6000 bar Reaktionsdruck im Autoklaven. Der Autoklav (1) wird zentral im Ofen (2) beheizt. Es besteht die Möglichkeit sowohl den Autoklav, als auch das Reaktionsgasgefäß mit flüssigem Stickstoff in einem Dewar-Gefäß (3) zu kühlen, um Reaktionsdrücke  $> 400 \text{ bar}$  zu realisieren. Das Hochdruckventil wird während der Reaktion über einen Kühlmantel (4) gekühlt. Die Speichergefäße für den mittleren Druckbereich (400 - 1500 bar) (5), ein Vakuumanschluss (6) sowie ein Gasauslass (7) vervollständigen das System.

Nach Abschluss der Reaktionen wurde der Druck, bis auf einen Überdruck von 1 bar, abgelassen. Danach wurden die erhaltenen Produkte in der Handschuhbox für Röntgenbeugungsuntersuchungen (Kapitel 2.2.1) und chemische Analysen (Kapitel 2.2.3) vorbereitet.