

Untersuchungen zu Synthese und Hydrierverhalten von Verbindungen der Triage (B, Al, Ga) mit Lithium und Kalium

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades des
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III,
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften,
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

DIPL.-CHEM.

CHRISTIAN REICHERT

Saarbrücken,

November 2013

Tag des Kolloquiums: 14.02.2014

Dekan: Prof. Dr. Volkhard Helms

Berichterstatter: Prof. Dr. Holger Kohlmann

Prof. Dr. David Scheschkewitz

Vorsitz: Prof. Dr. Guido Kickelbick

Akad. Mitarbeiter: Dr. Bernd Morgenstern

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Hydriereigenschaften von intermetallischen Phasen aus den Phasensystemen M-B ($M = \text{Li, Mg, Al, Ti, Ca}$), Li-Al, Li-Ga und K-Ga. Weiterhin wurden LiAlSi und Li_3N hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber Wasserstoff untersucht.

Die Boride sind gegenüber Wasserstoff inert, mit Ausnahme von LiB. Dieses zersetzt sich zu LiH und Bor. Im Phasensystem Li-Al wurden die Phasen LiAl, Li_3Al_2 , Li_2Al und Li_9Al_4 mit Wasserstoff umgesetzt. Gemeinsam ist ihnen die Zersetzung zu LiH und lithiumärmeren Verbindungen, meist LiAl. LiAl selbst reagiert mit Wasserstoff zu LiH und LiAl mit kleinerer Gitterkonstante. Vor allem wurden *in situ* Neutronenpulverdiffraktionsexperimente durchgeführt, welche über den Reaktionsverlauf Aufschluss geben. Somit konnte die Rolle der Defekte der intermetallischen Phase bei der Zersetzung unter Wasserstoff aufgezeigt werden.

Im System K-Ga-H wurde eine neue Phase entdeckt und ihre Röntgenstruktur gelöst. KGaH_x kristallisiert orthorhombisch in $Amm2$ mit den Gitterparametern: $a = 4.5232(2) \text{ \AA}$, $b = 5.4530(2) \text{ \AA}$, $c = 12.0442(4) \text{ \AA}$, $V = 297.07(2) \text{ \AA}^3$. Folgende Atomlagen wurden gefunden: Ga1 (0 0 0.0) Ga2 ($\frac{1}{2}$ 0 0.9096(5)) K1 (0 0 0.2949(8)) K2 ($\frac{1}{2}$ 0 0.5848(8)).

LiAlSi zeigt entgegen den Aussagen in der Literatur keine Reaktivität gegenüber Wasserstoff. Die Reaktion von Li_3N zu LiNH_2 wurde ebenfalls mittels *in situ* Neutronenpulverdiffraktion verfolgt.

Abstract

The work concentrates on hydrogenation properties of intermetallic phases from the phase systems M-B (M = Li, Mg, Al, Ti, Ca), Li-Al, Li-Ga and K-Ga. Furthermore the compounds LiAlSi and Li₃N have been investigated regarding their reactivity towards hydrogen.

The borides with the exception of LiB are inert towards hydrogen. LiB decomposes to LiH and B. In the phase system Li-Al the phases LiAl, Li₃Al₂, Li₂Al and Li₉Al₄ were exposed to hydrogen. They commonly decompose to LiH and Lithium poorer compounds, mostly LiAl. LiAl itself reacts with hydrogen to LiH and LiAl with decreased cell parameters. *In situ* neutron powder diffraction experiments were conducted, which shed light on the reaction pathways of the decomposition under hydrogen.

In the K-Ga-H System a new phase was discovered and its X-ray structure was solved. KGaH_x crystallizes orthorhombic in *Amm2* with lattice parameters: a = 4.5232(2) Å, b = 5.4530(2) Å, c = 12.0442(4) Å, V = 297.07(2) Å³. The following atomic parameters were found: Ga1 (0 0 0.0) Ga2 ($\frac{1}{2}$) 0 0.9096(5) K1 (0 0 0.2948(8)) K2 ($\frac{1}{2}$ 0 0.5848(8)).

Contrary to literature, LiAlSi does not show any reactivity towards hydrogen. The reaction of Li₃N to LiNH₂ was also explored using *in situ* neutron powder diffraction.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Holger Kohlmann möchte ich für die Bereitstellung des interessanten und herausfordernden Themas, sowie für seine stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft und freundschaftliche Art danken.

Herrn Prof. Dr. David Schechkewitz danke ich für die Bereitschaft, die Arbeit wissenschaftlich zu begleiten und

Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der Möglichkeit die Arbeit im Rahmen des Mitarbeiterseminars zu diskutieren.

Herrn Herrmann Recktenwald und Frau Sylvia Beetz danke ich für ihre technische Unterstützung.

Allen Kollegen des Arbeitskreises danke ich für die generelle Hilfsbereitschaft und den humorvollen Umgang miteinander.

Dem Personal des D20 am Institut Laue-Langevin möchte ich für die professionelle Begleitung der Experimente danken, allen voran Herrn Alain Daramsy und Herrn Dr. Thomas Hansen.

Herrn Marc Armbruster vom MPI Dresden möchte ich für die unkomplizierte Zusammenarbeit bei den grundlegenden Raman Experimenten danken.

Meinem Vertiefungspraktikanten Herrn Jonas Becker möchte ich für die sorgfältige Durchführung der Experimente danken, die in der Arbeit Verwendung fanden.

Weiterhin möchte ich meiner Freundin Esther Hoffmann dafür danken, dass ich mich mit Problemen während der Arbeit immer an sie wenden konnte.

Abschließend danke ich meiner Familie, die mir stets jedwede benötigte Unterstützung zukommen ließ.

Nichts beflügelt die Wissenschaft so, wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur.

- Arno Penzias, amerikanischer Physiker, Nobelpreisträger 1978

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung und Motivation	1
2	Theoretischer Teil - Stand des Wissens	5
2.1	Das Phasensystem Li-Al	5
2.1.1	LiAlSi und LiAlSiH _{0.9}	10
2.2	Bekannte Hydride des Systems Li-Al-H und ihre Bedeutung in der Wasserstoffspeicherung	11
2.3	Die Phasensysteme Li-Ga und Li-Ga-H	13
2.4	Boride und Boranate	14
2.5	Die Phasensysteme K-Ga und K-Ga-H	16
2.6	Das Phasensystem Li-N-H	17
3	Boride und Boranate	19
3.1	Synthese und Hydrierung von Boriden	19
3.2	Ramanspektroskopie von LiBH ₄ in der Saphirzelle	20
4	Das Phasensystem Li-Al und Hydrierversuche	23
4.1	Synthese von LiAl	23
4.2	<i>Ex situ</i> Hydrierung von LiAl	24
4.3	<i>In situ</i> DSC von LiAl	25
4.4	Synthese und Hydrierung von Li ₃ Al ₂	27
4.5	Synthese und <i>ex situ</i> Hydrierung von Li ₉ Al ₄	29
4.5.1	Seltene Modifikation von LiAlO ₂	30
4.6	Synthese und Hydrierung von LiAlSi	33
5	<i>In situ</i> Neutronenpulverbeugungsexperimente am D20	35
5.1	<i>In situ</i> Deuterierung von LiAlSi	35
5.2	<i>In situ</i> Deuterierung von Li ₃ N	40
5.3	<i>In situ</i> Deuterierung von Li ₉ Al ₄	48
5.4	<i>In situ</i> Deuterierung von Li ₃ Al ₂	56

5.5	<i>In situ</i> Deuterierung von LiAl	60
5.5.1	Zusammenfassung: Das System Li-Al-H	66
6	Das Phasensystem Li-Ga und Hydrierversuche	69
6.1	Synthese von intermetallischen Phasen aus dem System Li-Ga	69
6.2	Hydrierversuche an Phasen des Systems Li-Ga	71
7	Das Phasensystem K-Ga und Hydrierversuche	76
7.1	Synthese intermetallischer Phasen aus K-Ga	76
7.2	Hydrierversuche an K_2Ga_3	77
7.2.1	Strukturlösung von $KGaH_x$	80
8	Experimentelle Bedingungen	87
8.1	Verwendete Chemikalien	87
8.2	Differential Scanning Calorimetry mit Druckzelle	88
8.3	Autoklaven	89
8.4	Neutronendiffraktion am D20 des Instituts Laue-Langevin (ILL)	92
8.5	Synthese von binären Boriden	96
8.6	Hydrierversuche von binären Boriden	96
8.7	Synthese von ternären Boriden	97
8.8	Synthese von LiAl	97
8.9	Hydrierversuche an LiAl	97
8.10	Synthese von Li_3Al_2	98
8.11	Hydrierversuche an Li_3Al_2	98
8.12	Synthese und Hydrierung von Li_9Al_4	99
8.13	Synthese von LiAlSi	99
8.14	Synthese von intermetallischen Phasen aus dem System Li-Ga	100
8.15	Hydrierung von intermetallischen Phasen aus dem Phasensystem Li-Ga . .	101
8.16	Synthese von intermetallischen Phasen aus dem System K-Ga	102
8.17	Ramanspektroskopie am MPI Dresden	102
8.18	Verwendete Geräte	103

8.19 Rietveld Analyse und Strukturbestimmung	104
9 Zusammenfassung und Ausblick	106

1 Zielsetzung und Motivation

Im 21. Jahrhundert steht die Gesellschaft vor einer extrem komplexen Energieproblematik. Ein Teilaspekt ist die Suche nach alternativen, nicht fossilen Energieträgern. Dazu gehört auch die Energiegewinnung aus Wasserstoff. Bei der Reaktion



werden 286.02 kJ/mol [1] an Energie frei. Um diese Energie auch zu nutzen, ist man auf ein Speichermedium angewiesen, vor allem - aber nicht nur - auf mobile Anwendungen bezogen.

Ein Ansatz zur Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff aus Festkörpern besteht in der Zersetzung wasserstoffreicher Verbindungen, sei es LiAlH_4 [2], LiBH_4 [3], $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ [4], usw. Schnell gewinnt man den Eindruck, durch Zugabe diverser Reagenzien könnten die Reaktionsbedingungen, bei denen Wasserstoff freigesetzt wird, ausreichend tief herabgesetzt werden. Das wahre Problem besteht daher auch meist in der Wiederholung, der Zyklisierbarkeit oder Reversibilität. Oftmals entstehen als Reaktionsprodukte thermodynamisch und/oder kinetisch äußerst stabile Verbindungen wie LiH , B oder MgH_2 .

Andere Ansätze sehen Hydride metallischer Art vor, beispielsweise Abkömmlinge von LaNi_5 [5], oder Laves Phasen vom ZrCr_2 -Typ [6, 7, 8]. Diese intermetallischen Phasen können Wasserstoff aufnehmen, indem sie ihn interstitiell einlagern und bei entsprechenden Bedingungen auch wieder abgeben. Ihr Nachteil liegt meist in ihrem hohen Eigengewicht, so dass die insgesamt gespeicherte Wasserstoffmenge, bezogen auf das Eigengewicht, bestenfalls im einstelligen Prozentbereich liegt. LaNi_5 , bzw. dessen Abkömmlinge werden heute bereits in Batterien eingesetzt. Auch in anderen Bereichen als der Wasserstoffspeicherung zeigen Metallhydride bemerkenswerte Eigenschaften. So spielen sie eine große Rolle im HDDR Prozess [9, 10]. Das Beispiel von LnH_{2-x} bzw. LnH_{3-x} ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$) als - je nach Wasserstoffgehalt - transparente oder reflektierende Oberfläche, zeigt eine weitere faszinierende Einsatzmöglichkeit von Metallhydriden [11]. Nicht zuletzt eröffnen Hydride den Weg zu einzigartigen, kristallographisch interessanten Strukturen wie beispielsweise EuMg_2H_6 [12], einer Defektvariante des kubischen Perowskites.

Die grosse Vielfalt der Wasserstoffverbindungen erklärt sich durch die Art der che-

mischen Bindung, welche von metallisch über kovalent bis ionisch reicht. Die meisten Übergangsmetalle bilden metallische Hydride. Dabei kann, abhängig vom Wasserstoffpartialdruck, eine gewisse Menge Wasserstoff in die festen Metalle eindiffundieren. Der Wasserstoff besetzt in der Regel entweder Tetraederlücken oder Oktaederlücken, oder beide. [1] Die Struktur des Metalls bleibt oftmals erhalten, das Gitter weitet sich jedoch auf. Ein Beispiel dafür ist die Hydrierung von Palladium. Palladiumhydrid der Zusammensetzung PdH_x ($x \leq 0.02$) bezeichnet man als α -Pd. Erhöht man den Wasserstoffgehalt erhält man neben α -Pd auch β -Pd. Ab $\text{PdH}_{0.58}$ verschwindet die α -Phase. Strukturell betrachtet besitzen beide Phasen die Struktur von elementarem Palladium (fcc) mit vergrößerten Gitterkonstanten. Der Wasserstoff besetzt hierbei - statistisch verteilt - die Oktaederlücken, nur bei sehr tiefen Temperaturen ordnet er aus [13].

SnH_4 , auch Stannan genannt, ist ein Beispiel für kovalent an ein Metall gebundenen Wasserstoff. Stannan ist ein farbloses, giftiges, an Luft instabiles Gas. Strukturell ist es analog zu Methan [14].

Zwischen den kovalent gebundenen Hydriden und den ionischen Hydriden liegen komplexe Hydride vom Typ MXH_4 ($M = \text{Li, Na, K}$) ($X = \text{B, Al, Ga}$). Bor in LiBH_4 beispielsweise ist tetraedrisch von Wasserstoff umgeben. Die Bindung B-H kann als kovalent aufgefasst werden, es entsteht ein Komplexanion BH_4^- . Diese Klasse von Hydriden wird vor allem in der organischen Chemie als Reduktionsmittel eingesetzt. Außerdem stellen sie intensiv untersuchte Speichermedien für Wasserstoff dar [15].

Die vierte Klasse von Hydriden sind salzartige Hydride. Vor allem Alkali- und Erdalkalimetalle bilden mit Wasserstoff Analoga zu einfachen Salzen wie Kochsalz (LiH) oder Flussspat (CaH_2) [1].

Sind Wasserstoff bzw. Deuterium in einem kristallinen Feststoff enthalten, stellt dies besondere Anforderungen an die Analytik. Das Standardverfahren zur Untersuchung kristalliner Festkörper - die Röntgendiffraktometrie - kann Wasserstoff nicht erfassen. Da dieser nur ein Elektron besitzt, bzw. zwei, geht man von hydridischem Wasserstoff aus. Röntgenstrahlung interagiert jedoch mit der Elektronenhülle eines Atoms: Je mehr Elektronen vorhanden sind, desto stärker das resultierende Signal. Daher müssen Hydride, gleich welcher Art, mit anderen Verfahren untersucht werden. In dieser Arbeit wurde dazu Neutro-

nenpulverdiffraktion verwendet. Neutronen interagieren im Gegensatz zu Röntgenstrahlen mit dem Atomkern. ^1H hat dabei den Nachteil, dass er zum einen Neutronenstrahlung inkohärent streut und somit den Untergrund der Messung stark erhöht, zum anderen auch niedrige Streulängen aufweist. Daher arbeitet man in der Regel mit Deuteriden.

Der Wert der vorliegenden Arbeit besteht aus drei Teilaspekten:

1. Es wird versucht, auf der Seite möglicher Zersetzungsprodukte wieder zu Hydriden zu gelangen. Meist wird dabei von intermetallischen Phasen ausgegangen, welche unter hohem Druck und erhöhter Temperatur Wasserstoff ausgesetzt werden. Die untersuchten Verbindungen stellen leichte, ungiftige und zumindest teilweise relativ günstige Elemente dar. Die Untersuchungen wurden an Boriden, Aluminiden und Galliden durchgeführt.

2. Die Reaktionsmechanismen der Hydrierung sollen untersucht werden. Erstaunlich selten wird in der Literatur der Versuch unternommen, mit experimentellen Methoden den exakten Weg der (De)Hydrierung zu verfolgen. In der Regel handelt es sich dabei um Fest-Gas-Reaktionen. Dabei sind unterschiedliche Szenarien denkbar, von einer topotaktischen Reaktion, bei der die Struktur der intermetallischen Phase erhalten bleibt bis zu einem vollständigen Abbau und anschließendem Neuaufbau des Hydrids. Auch Zwischenprodukte und metastabile Verbindungen können so, im Gegensatz zu klassischen *ex situ* Verfahren, erfasst werden. Dass gerade dieser Ansatz lohnenswert ist, zeigt beispielsweise der Fall des Intermediats der Zersetzung von LiAlH_4 , Li_3AlH_6 . Dieses Hydrid wurde erstmals als Produkt einer Umsetzung von LiAlH_4 mit n-Butyllithium [16] in Ether beschrieben. Wenig später beobachtete man es auch als Zwischenprodukt der Zersetzung von LiAlH_4 [17]. Mittlerweile gibt es Bestrebungen, Li_3AlH_6 selbst als Wasserstoffspeicher zu gebrauchen [18].

3. Die im Arbeitskreis entwickelte Methodik zur Untersuchung kristalliner Phasen während eines Reaktionsverlaufs soll demonstriert werden. Ihr Wert soll an diversen Beispielen und Stoffsystemen aufgezeigt werden. Die Methodik besteht zum einen aus DSC Experimenten unter Wasserstoffdruck, welche zur Bestimmung von Hydrierbedingungen dienen. Den größten Mehrwert stellt die Untersuchung kristalliner Phasen und Intermediaten mittels Neutronenpulverdiffraktion und eines speziellen, von der Arbeitsgruppe entwickelten Experimentaufbaus dar. Dieser ermöglichte beispielsweise bereits die Aufklärung des Reak-

tionspfades der Hydrierung von α -MgPd₃ zu β -MgPd₃H_{0.7} über die intermediären Hydride (eigentlich Deuteride) α -MgPd₃H_{0.79} bzw α -MgPd₃H_{0.94} [19].

2 Theoretischer Teil - Stand des Wissens

2.1 Das Phasensystem Li-Al

Im Phasensystem Li-Al sind die folgenden Phasen literaturbekannt: LiAl [20, 21, 22], Li_3Al_2 [23], Li_2Al [24] und Li_9Al_4 [25]. In Tab. 1 sind die jeweiligen Gitterparameter zusammengefasst:

Tabelle 1: Gitterparameter der Phasen des Systems Li-Al

Phase	RG	a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	β [$^\circ$]	V [\AA^3]	Ref
LiAl	$Fd\bar{3}m$	6.3685(3)	6.3685(3)	6.3685(3)		258.29	[21]
Li_3Al_2	$R\bar{3}m$	4.508(3)	0.4508(3)	14.259(12)		250.95	[23]
Li_2Al	$Cmcm$	4.6579(16)	9.767(4)	4.4901(16)		204.28(12)	[24]
Li_9Al_4	$C2/m$	19.1551(5)	5.4288(1)	4.4988(1)	$107.671(2)^\circ$	445.75	[25]

Weiterhin ist ein Phasendiagramm von McAlister [26] bekannt, welches in Abb. 1 dargestellt ist.

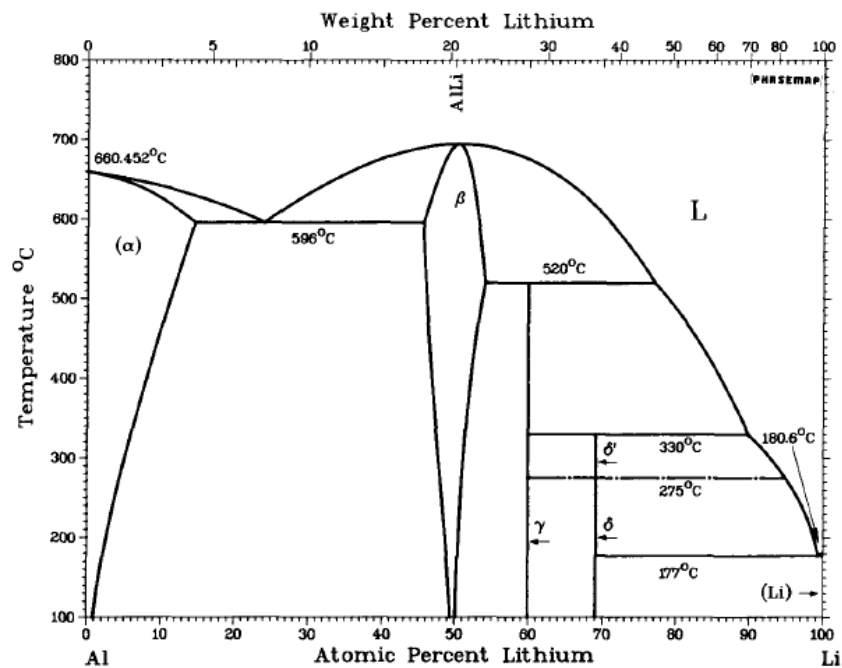


Abbildung 1: Phasendiagramm des Systems Li-Al [26].

Nachfolgend werden die einzelnen Phasen kurz diskutiert, angefangen bei LiAl:

LiAl kristallisiert im NaTl Typ. Schäfer zählt LiAl noch zu den klassischen Zintl-Phasen [22], Al fungiere als Pseudo-Silizium. Schon das Phasendiagramm verdeutlicht aufgrund der Phasenbreite, dass es sich wohl eher nicht zu den klassischen Zintl-Phasen zählen lässt. Dann würde man eine Linienphase erwarten. Dies ist laut Wang et al. [27] auch darauf zurückzuführen, dass in Phasen des NaTl-Typs (aber auch in anderen Zintl-Phasen) nicht nur kovalente Bindungsverhältnisse herrschen, sondern auch metallische und ionische Bindungsanteile koexistieren können. LiAl weist eine ausgeprägte Defektstruktur auf [21, 28]. Im lithiumarmen Li_{1-x}Al findet man Leerstellen auf Lithiumplätzen, V_{Li} . In den Li reichen Phasen Li_{1+x}Al besetzen Lithiumatome Aluminium Plätze, Li_{Al} .

Anwendungsorientiert war LiAl, vor allem aufgrund der hohen Mobilität der Lithiumionen und seines stabilen Potentials während des Ladevorgangs als Elektrodenmaterial für Lithiumionenbatterien, Ziel intensiver Untersuchungen geworden [29]. Nachteilig wirkten sich die mit der Zeit eintretenden Kapazitätsverluste und die Neigung zu internen Kurzschlüssen aus. Verantwortlich dafür wurden die Al Atome gemacht, welche bei der Funktionstemperatur der Batterie eine hohe Mobilität erlangen.

Abb. 2 zeigt die Struktur des NaTl Typs am Beispiel von LiAl:

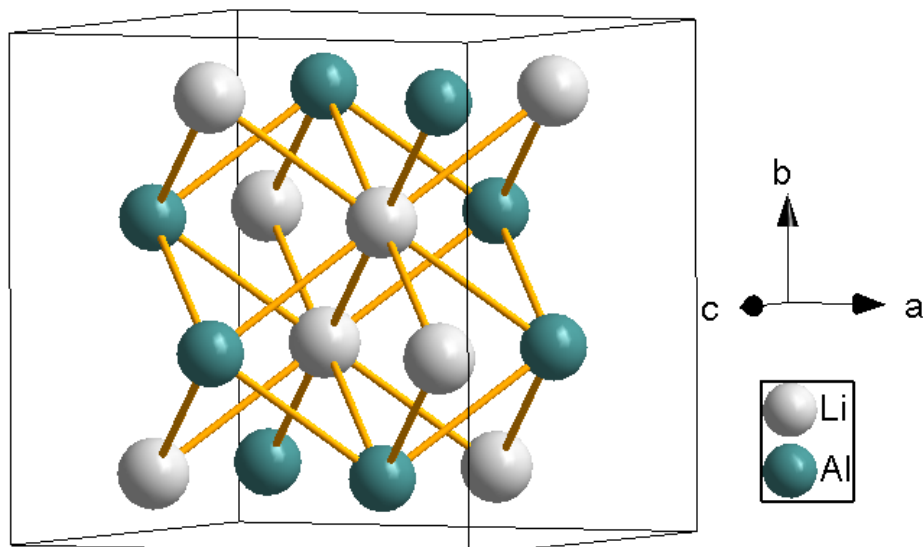


Abbildung 2: Strukturdarstellung von LiAl. Koordinationszahl ist 8 für jede Atomsorte.

Im NaTl-Typ bauen jeweils eine Atomsorte die Struktur eines kubischen Diamanten auf, wobei die zweite Atomsorte um $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ verschoben ist. Durch diese Struktur ist auch die Sprödigkeit des Materials bedingt. Die elektrische Leitfähigkeit von LiAl liegt irgendwo zwischen einem Metall und einem Halbmetall [30]; auch auf die Leitfähigkeit hat die Defektstruktur einen großen Einfluss. So sinkt die Leitfähigkeit mit steigender Lithiumkonzentration, mit steigender Aluminiumkonzentration steigt sie dagegen an [31]. Hall schlägt vor, dass dieses Phänomen durch eine vermehrte Unordnung der Lithiumatome im lithiumreichen Teil des Systems beim Abkühlen entsteht: Die überschüssigen Lithiumatome verteilen sich zufällig und mindern so die Leitfähigkeit.

Li_3Al_2 kristallisiert in seinem eigenen Strukturtyp. In Abb. 3 ist diese Struktur dargestellt.

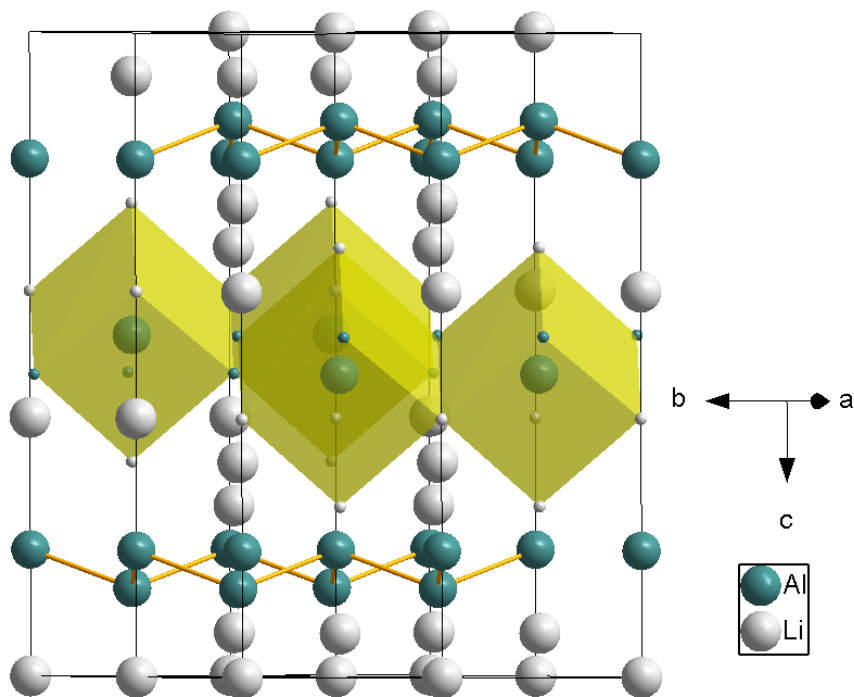


Abbildung 3: Strukturdarstellung von Li_3Al_2 . Abgebildet ist eine $2 \times 2 \times 1$ Superzelle. Aluminium bildet gewellte Schichten aus Sechsringen. Koordinationszahl jedes Atoms beträgt 8 (gelbe Kuben).

Die Aluminiumatome bauen ein quasi zweidimensionales Netzwerk aus parallelen, gewellten Sechsringen auf. Jedes Atom ist von 8 nächsten Nachbarn umgeben, was einer kubisch innenzentrierten Pseudozelle entspricht. Aluminium ist von 3 Al und 5 Li Atomen umgeben (vgl. gelbe Würfel in Abb. 3) Li1 von 2 Al und 6 Li Atomen und Li2 von 4 Al und 4 Li Atomen.

In älterer Literatur [25] wird der Phase Li_2Al noch die Existenz abgesprochen. Da sie sehr nahe bei Li_9Al_4 liegt, ist dies auch nachvollziehbar. Erst 2010 wurde ihre Existenz zweifelsfrei bewiesen [24]. Abb. 4 zeigt die Struktur von Li_2Al , Abb. 5 diejenige von Li_9Al_4 .

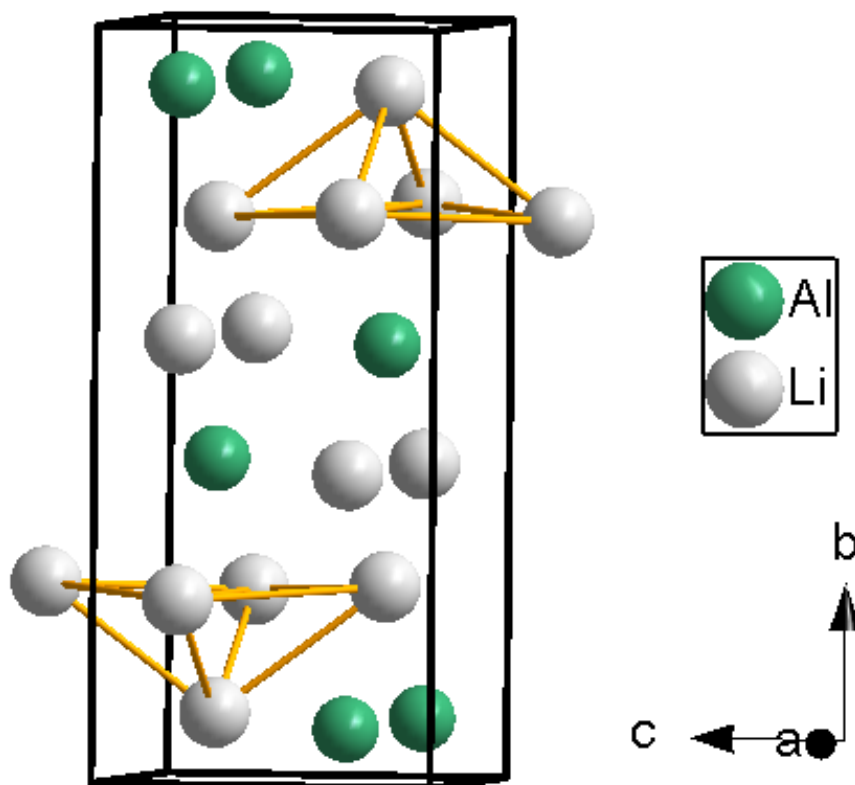


Abbildung 4: Strukturdarstellung von Li_2Al . Hervorgehoben ist die quadratische Pyramide der Li-Atome.

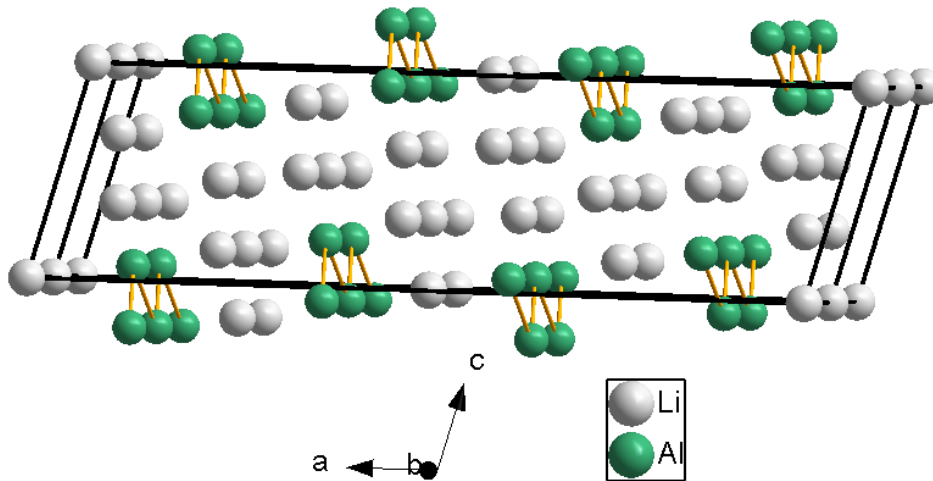


Abbildung 5: Strukturdarstellung einer $1 \times 2 \times 1$ Superzelle von Li_9Al_4 . Hervorgehoben sind die Aluminiumketten.

Li_2Al kristallisiert im Li_2Ga -Typ, Li_9Al_4 in seinem eigenen Strukturtyp. Li_9Al_4 geht bei 275°C vermutlich zu einer Hochtemperaturmodifikation über und zerfällt bei 330°C zu Li_3Al_2 und einer lithiumreichen Schmelze [24].

Li_2Al weist eine gewisse Phasenbreite auf. Außerdem finden sich Defekte vom Typ Al_{Li} . Beide Strukturen weisen Zickzackketten von Aluminiumatomen auf. Man kann diese Ketten als Polyanionen auffassen, im Sinne einer Zintl Phase weisen diese Ketten jedoch ein Elektronendefizit auf. Li_2Al hat in der bc -Ebene fast eine dichteste Packung, welche in a Richtung stapelt. Fügt man nun nach jeder 12. Schicht eine weitere Reihe Atome, bestehend aus zwei verschiedenen Li Atomlagen und Al, kommt man zur Li_9Al_4 Struktur [24]. Diese zeichnet sich strukturell vor allem durch die eindimensionalen Zickzackketten aus Aluminiumatomen entlang der a -Achse aus.

LiAl , Li_3Al_2 und Li_9Al_4 teilen sich ein gemeinsames Strukturmotiv, nämlich die in Abb. 6 dargestellten Kuben. Sie leiten sich von elementarem Li, welches kubisch innenzentriert vorliegt, ab. Man betrachte nun das innenzentrierte Atom der (Pseudo)Zelle. Bei LiAl ist dieses Al tetraedrisch von Aluminium und tetraedrisch von Li umgeben. Außerdem ist bei LiAl auch jedes Li Atom tetraedrisch von 4 Li bzw Al umgeben. Bei Li_3Al_2 wird nun eines der koordinierenden Al Atome durch ein Lithium ersetzt, die Abstände verändern sich jedoch nur wenig. Geht man zu Li_9Al_4 findet man zum einen eine Al Position (Al_2) bei

welcher ein weiteres Al aus dem Teraeder durch Li ersetzt wurde. Bei der zweiten Al Position (Al1) findet sich zusätzlich noch ein Li Atom, welches eine Würfelfläche überkappt. Daraus resultiert, dass LiAl ein Netzwerk aus Al aufbaut, dieses in Li_3Al_2 zu gewellten Schichten abgebaut wird und man schließlich in Li_9Al_4 nur noch eindimensionale Ketten vorfindet.

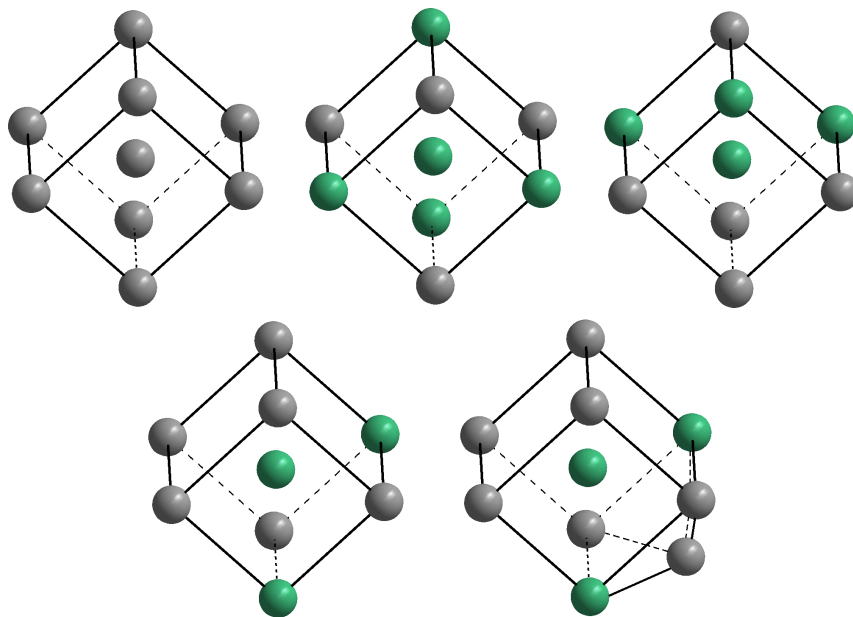


Abbildung 6: Darstellung der Koordinationspolyeder von elementarem Li über LiAl, Li_3Al_2 bis Li_9Al_4 . Von links oben nach rechts unten: elementares Li, LiAl, Li_3Al_2 , Al2 in Li_9Al_4 , Al1 in Li_9Al_4 . Al Atome sind grün, Li Atome grau dargestellt.

2.1.1 LiAlSi und $\text{LiAlSiH}_{0.9}$

LiAlSi ist eine sog. (Halb-)Heuslerphase. Es kristallisiert im MgAgAs-Typ, $F\bar{4}3m$. Die Gitterparameter laut [32] betragen $a = 0.593 \text{ \AA}$, $V = 208.5 \text{ \AA}^3$. Die Struktur entspricht einer teilweise aufgefüllten Zinkblende-Struktur: Aluminium und Silizium entsprechen Zink bzw. Schwefel, Lithium sitzt in Oktaederlücken der Aluminiumschicht bzw. in Tetraederlücken von Si. Abb. 7 zeigt die Struktur, welche keine freien Atomlagen besitzt.

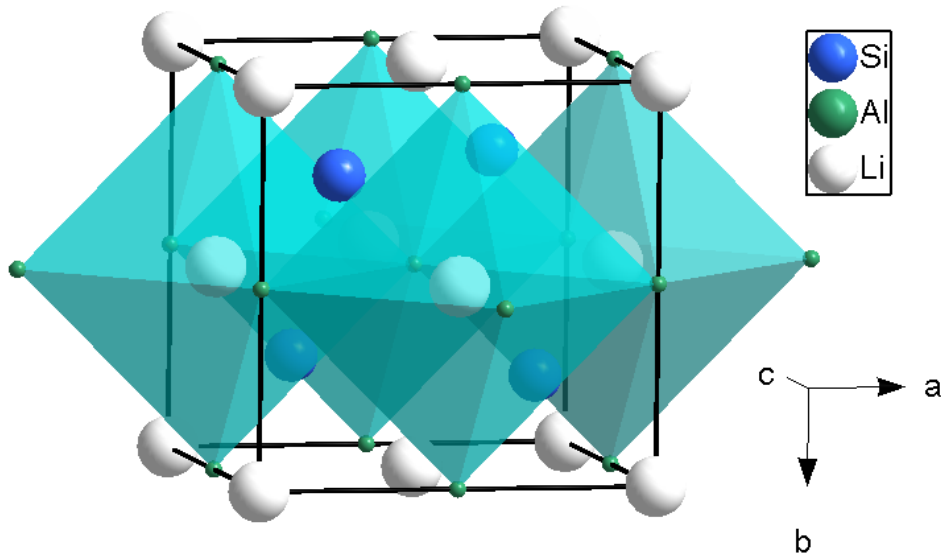


Abbildung 7: Strukturdarstellung von LiAlSi. Li in Okteaderlücken aus Al.

Diese Verbindung kann bei relativ harschen Bedingungen mit Wasserstoff umgesetzt werden zu $\text{LiAlSiH}_{0.9}$ [33]. Das Hydrid stellt ein Einlagerungshydrid dar, der Wasserstoff sitzt vermutlich in den Tetraederlücken. Die Gitterparameter ändern sich kaum, auch die Raumgruppe bleibt erhalten. Somit sind Hydrid und intermetallische Phase röntgenographisch kaum voneinander zu unterscheiden.

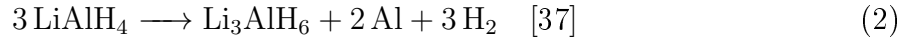
2.2 Bekannte Hydride des Systems Li-Al-H und ihre Bedeutung in der Wasserstoffspeicherung

Im ternären Phasensystem Li-Al-H sind LiAlH_4 und Li_3AlH_6 bekannt. LiAlH_4 , welches vor allem Verwendung als Reduktionsmittel in der organischen Chemie findet, kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ [34]. Weiterhin existiert eine Arbeit welche eine orthorhombische Modifikation findet [35]. Daneben existieren noch zwei theoretische Vorschläge für eine orthorhombische und eine tetragonale Modifikation [36]. Alle vier sind in Tab. 2 zusammengefasst.

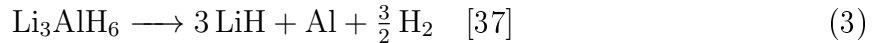
Tabelle 2: Gitterparameter der Phasen des Systems Li-Al-H

Phase	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	V[Å ³]	Referenz
LiAlH ₄	<i>P2₁/c</i>	4.845(4)	7.826(4)	7.917(4)	112.5(2)	277.3	[34]
LiAlH ₄	<i>Pnma</i>	5.11	9.21	4.29		201.9	[35]
LiAlH ₄	<i>I4₁/a</i>	4.7312	4.7312	10.7161		239.9	[36]
LiAlH ₄	<i>Pnma</i>	5.4421	4.4843	5.5225		134.8	[36]

Li₃AlH₆ ist ein Intermediat, welches bei der Zersetzung von LiAlH₄ beobachtet werden kann. Diese Zersetzung erfolgt gemäß:



Anschließend zersetzt sich Li₃AlH₆ weiter nach:



Die Kristallstruktur von Li₃AlH₆ konnte einige Jahre lang nicht restlos geklärt werden. Balema et al. [38] finden noch eine monokline Struktur, die sie jedoch nicht genau bestimmen können. Letztlich konnte die Struktur durch Neutronenbeugungsexperimente aufgeklärt werden [39]. Li₃AlH₆ hat die Raumgruppe $R\bar{3}$ sowie die Gitterparameter a= 8.07117(10) Å, c= 9.5130(2) Å. Weiterhin wandelt sich die trigonale Modifikation bei 10 gPa Druck bei Raumtemperatur in eine kubische Hochdruckphase der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ um [40] mit a= 7.7038(5) Å.

Diese beiden Hydride sind Gegenstand zahlreicher Forschungen auf dem Gebiet der Wasserstoffspeicherung. LiAlH₄ ist aufgrund seines relativ hohen Gewichtsanteils an Wasserstoff von fast 10.6 % ein vielversprechender Kandidat. Probleme sind die relativ hohen Desorptionstemperaturen des Wasserstoffs und wie bei fast allen Wasserstoffspeichern die Zyklisierbarkeit. Ein gängiger Ansatz zur Reduktion der Desorptionstemperaturen ist die Zugabe eines in seiner chemischen Natur scheinbar beliebigen Stoffes. So kamen besonders in Kugelmøhlen schon TiCl₃ [41], TiCl₄ [42], TiH₂ [43], TiF₃ [44], TiO₂ [45] und NbF₅ [46] zum Einsatz. Ein anderer Ansatz, der vor allem relativ gute Reversibilität ermöglicht

ist, LiAlH_4 mit LiNH_2 und $\text{TiCl}_3/\text{AlCl}_3$ zu kombinieren [37, 18]. Auch hier kommt wieder eine Kugelmühle zum Einsatz.

2.3 Die Phasensysteme Li-Ga und Li-Ga-H

Li-Ga ist ein sehr reichhaltiges Phasensystem. So sind unter anderem folgende Phasen bekannt: Li_2Ga [47], Li_3Ga_2 [47], Li_5Ga_4 [48], LiGa [49, 50], Li_2Ga_7 [51] und $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ [52].

Das Phasensystem [53] von Li-Ga ist in Abb. 8 dargestellt.

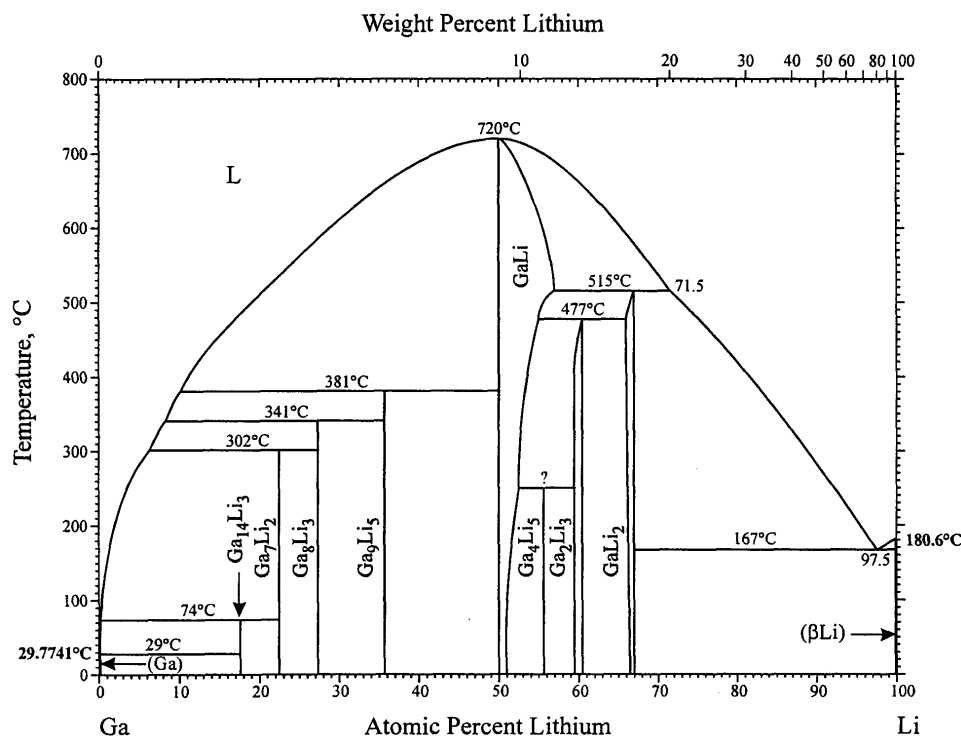


Abbildung 8: Phasendiagramm des Systems Li-Ga [53]

Die Strukturen von Li_2Ga , LiGa und Li_3Ga_2 entsprechen denen der Verbindungen des leichteren Homologen Aluminium mit Lithium. Li_5Ga_4 , Li_2Ga_7 und $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ kristallisieren in ihren eigenen Strukturtypen. $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ wiederum ist eine Defektvariante von Li_2Ga_7 , bei der nur die Hälfte der Lithiumposition besetzt ist.

In Tab. 3 sind die Gitterparameter der genannten Strukturen aufgeführt.

Tabelle 3: Gitterparameter der Phasen des Systems Li-Ga.

Phase	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V[Å ³]	Referenz
Li ₂ Ga	<i>Cmcm</i>	4.562(2)	9.542(5)	4.364(2)	189.97	[47]
Li ₃ Ga ₂	<i>R$\bar{3}m$</i>	4.367(1))	4.367(1)(3)	13.896(5)	229.50	[47]
Li ₅ Ga ₄	<i>P$\bar{3}m1$</i>	4.375(2)	4.375(2)	8.257(2)	136.87	[48]
LiGa	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	6.169(3)	6.169(3)	6.169(3)	234.77	[50]
Li ₂ Ga ₇	<i>R$\bar{3}m$</i>	8.4626(1)	8.4626(1)	16.8470(3)	1044.87	[51]
Li ₃ Ga ₁₄	<i>R$\bar{3}m$</i>	8.441(2)	8.441(2)	16.793(3)	1036.21	[52]

LiGa weist genau wie LiAl, eine gewisse Phasenbreite auf. Die Defektstruktur ist ebenfalls die gleiche [54], d.h. im lithiumreichen Phasenbereich Lithium auf Gallium Plätzen Li_{Ga}, im Li armen Phasenbereich Lithiumvakanzan V_{Li} . Die Defektkonzentration V_{Li} bei LiGa Phasen ist 2.5 mal so hoch wie bei vergleichbaren LiAl Phasen.

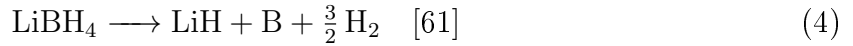
Wie LiAl ist auch LiGa auf seine mögliche Eignung als Elektrodenmaterial hin untersucht worden [55]; ebenfalls wegen der großen Mobilität der Lithium Atome im Festkörper. Bei LiGa durchläuft der chemische Diffusionskoeffizient, also der Massentransport unter Anliegen eines externen Potentials, ein Maximum bei 47.6 mol% Li. Wird die Zahl der Lücken noch größer, wirkt sich der Verlust von Ladungsträgern wiederum negativ aus.

2.4 Boride und Boranate

Für die vorliegende Arbeit war insbesondere Lithiumborid, LiB von Bedeutung. LiB der nominellen Zusammensetzung 1:1 kristallisiert hexagonal, Raumgruppe *P6₃/mmc*, a= 4.022 Å, c= 2.796 Å, V= 39.2 Å³ [56]. Die Verbindung weist eine gewisse Phasenbreite auf, so ist LiB mit ca 15 mol% Li Überschuss darstellbar [57].

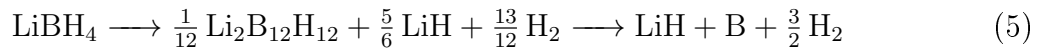
Ähnlich wie bei LiAlH₄ ist auch LiBH₄ Gegenstand zahlreicher Dehydrierungsversuche. Auch hier werden das geringe Gewicht bzw. die hohe Gewichtskapazität an Wasserstoff als Hauptvorteile eines eventuellen Speichermediums angeführt, ebenso kommen diverse Additive zum Einsatz, beispielsweise MgH₂ [58], Mg₃RE (RE=La,Ce, Nd) [59] oder TiF₃ [60]. Das Dehydrierverhalten von LiBH₄ wurde systematisch untersucht [61]. Dabei gelangt

man unter anderem zu dem Schluss, dass Ti, Zr, Fe, Ni, Pd, Pt, und Zn Auswirkungen auf die Zersetzung haben können. Die Zersetzung folgt allgemein folgender Gleichung:



Wie leicht ersichtlich ist, liegt auch hier die Schwierigkeit darin, aus den Produkten LiH und B wieder LiBH₄ zu erzeugen, also eine Reversibilität im System zu erhalten. Chen et al. [62] gelang es, aus LiH und B bei 350 bar Wasserstoffdruck und 600 °C nach Vorbehandlung des Eduktgemisches bei 100 bar in der Kugelmühle wieder LiBH₄ zu erhalten. Diese Bedingungen können als extrem harsch eingestuft werden und sind weit entfernt von jeglicher (ökonomischer) Anwendungsmöglichkeit. Der Rehydrierprozess ist diffusionskontrolliert.

Wie bei LiAlH₄ wurde auch bei der Zersetzung von LiBH₄ eine Verbindung entdeckt. Diese hat die Formel Li₂B₁₂H₁₂. Die Zersetzung läuft nach [63, 64] wie folgt ab:



Demnach ist Li₂B₁₂H₁₂ ein Intermediat der Zersetzung von LiBH₄. Friedrichs et al. finden jedoch, dass bei der Zersetzung von LiBH₄ intermediär Diboran entsteht und zeigen, dass dieses sich mit LiBH₄ zu Li₂B₁₂H₁₂ und amorphem Li₂B₁₀H₁₀ umsetzt [65]. Li₂B₁₂H₁₂ kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{a}3$ mit $a = 9.5771(2) \text{ \AA}$ und $V = 878.43(6) \text{ \AA}^3$ [66].

Pitt et al. folgern aus ihren Experimenten, dass LiBH₄ sich gar nicht zu der kubischen $P\bar{a}3$ Phase zersetzt, sondern über eine polymorphe Phase, welche sie γ -Li₂B₁₂H₁₂ nennen, zu einer wasserstoffärmeren Phase Li₂B₁₂H_{12-x} [67].

Insgesamt erscheint die Zersetzung von LiBH₄ und der Rolle, die sowohl Diboran als auch Li₂B₁₂H₁₂ dabei spielen, noch Gegenstand einiger Arbeiten zu werden.

LiBH₄ kristallisiert in zwei Modifikationen [68]. Bei Raumtemperatur ist die Struktur orthorhombisch, $Pnma$, $a = 7.17858(4) \text{ \AA}$, $b = 4.43686(2) \text{ \AA}$, $c = 6.80321(4) \text{ \AA}$, $V = 216.7 \text{ \AA}^3$. Bei 408 K wandelt sich die Struktur zur hexagonalen Variante die in der Raumgruppe $P6_3mc$ kristallisiert, mit $a = 4.27631(5) \text{ \AA}$, $c = 6.94844(8) \text{ \AA}$, $V = 110.0 \text{ \AA}^3$.

2.5 Die Phasensysteme K-Ga und K-Ga-H

Im Phasensystem K-Ga sind folgende Phasen literaturbekannt: K_2Ga_3 [69], KGa_3 [70] und K_3Ga_{13} [71]. In Abb. 9 ist das Phasensystem K-Ga [72] dargestellt:

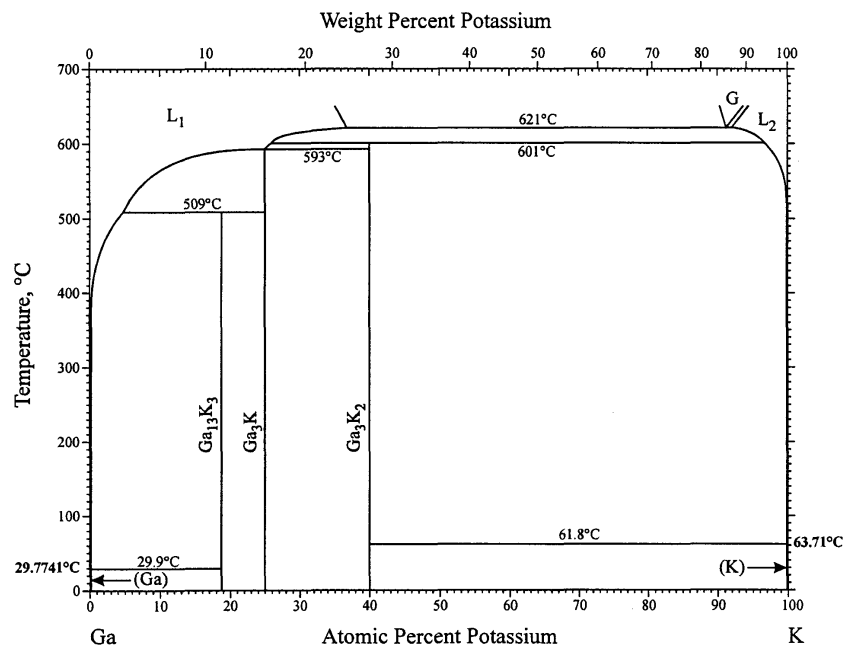


Abbildung 9: Phasendiagramm des Systems K-Ga [72]

Abb. 10 zeigt die Struktur von K_2Ga_3 .

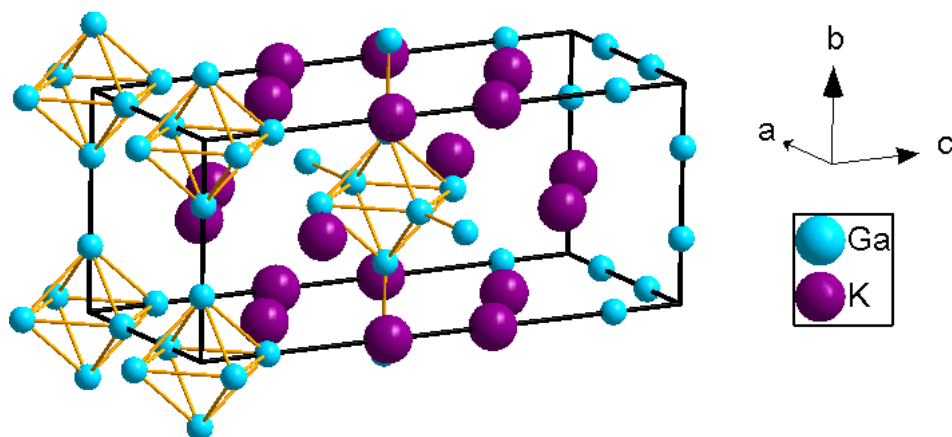


Abbildung 10: Strukturdarstellung von K_2Ga_3 . Hervorgehoben sind die Galliumoktaeder.

Der kleinste K-Ga Abstand beträgt 3.48 Å, der kleinste K-K Abstand 3.24 Å und der

kleinste Ga-Ga Abstand 2.52 Å. Der Atomradius von Ga beträgt ca. 1.26 Å, der von K ca. 2.3 Å[1]. Ein *closo*-Oktaeder benötigt nach der Wade Regel $2n + 2 = 14$ Elektronen. Geht man von inerten s-Orbitalen aus, so benötigt man ein Ga_6^{8-} -Cluster für ein solches *closo*-Oktaeder. Vier der Galliumatome im Oktaeder sind wiederum mit benachbarten Galliumatomen verbunden, womit 4 Elektronen für die Bindung aufgewendet werden müssen. Somit bleibt Ga_6^{4-} zurück, bzw. $\text{K}_4^+ \text{Ga}_6^{4-}$. Demnach entspricht K_2Ga_3 einer Zintl Phase, wozu auch der Diamagnetismus der Verbindung passt [69].

An Hydriden im System K-Ga-H ist lediglich KGaH_4 bekannt [73]. In Tab. 4 sind die Gitterparameter der Kaliumgallide und des Hydrids zusammengefasst:

Tabelle 4: Gitterparameter der Phasen des Systems K-Ga.

Phase	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V[Å ³]	Referenz
K_2Ga_3	$I4/mmm$	6.1382(3)	6.1382(3)	14.815(1)	558.19	[69]
KGa_3	$I\bar{4}/m2$	6.268(4)	6.268(4)	14.782(7)	580.75	[70]
K_3Ga_{13}	$Cmcm$	6.441(3)	16.143(3)	28.404(7)	2953.36	[71]
KGaH_4	$Pnma$	9.1	5.69	7.38	382.1	[73]

KGaH_4 ist isostrukturell zu Bariumsulfat.

2.6 Das Phasensystem Li-N-H

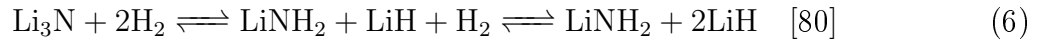
Für die Arbeit relevant sind aus dem Phasensystem Li-N zwei Modifikationen von Li_3N , sowie aus dem Phasensystem Li-N-H die Phasen Li_2NH [74], LiNH_2 [75] und Li_4NH [76]. Die bei Normalbedingungen stabile Modifikation von Li_3N hat die Raumgruppe $P6/mmm$ [77]. Weiterhin existiert eine Hochdruckmodifikation der Raumgruppe $P6_3/mmc$ [78]. In Tab. 5 sind die Gitterparameter der vorgenannten Verbindungen zusammengefasst:

Tabelle 5: Gitterparameter der Phasen der Systeme Li-N und Li-N-H.

Phase	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V[Å ³]	Ref
Li ₃ N	<i>P6/mmm</i>	3.649(1)	3.649(1)	3.877(1)	44.71	[77]
Li ₃ N_HP	<i>P6₃/mmc</i>	3.552(1)	3.552(1)	6.311(3)	69.0	[78]
Li ₂ NH	<i>Fm$\bar{3}$m</i>	5.0742(2)	5.0742(2)	5.0742(2)	130.6	[74]
LiNH ₂	<i>I$\bar{4}$</i>	5.03442(24)	5.03442(24)	10.25558(52)	259.9	[75]
Li ₄ NH	<i>I4₁/a</i>	4.8765(3)	4.8765(3)	9.8769(9)	234.9	[76]

Li₃N hat zum größten Teil ionischen Charakter. Es weist folgende Defektstruktur auf: Es gibt 2 Lithiumpositionen in Li₃N. Li1 auf $(0\ 0\ \frac{1}{2})$ und Li2 auf $(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ 0)$. Die Li2 Position ist nur zu 98-99% besetzt, es sind Leerstellen V_{Li} vorhanden. Die Li1 Positionen sind dagegen voll besetzt [79]. Diese Leerstellen sind auch für die hohe Leitfähigkeit von Lithiumionen in Li₃N verantwortlich.

Li₃N reagiert mit Wasserstoff in einem zweistufigen Prozess gemäß:



Die Reaktion ist reversibel [81], was das System zu einem weiteren potentiellen Kandidaten für die Wasserstoffspeicherung macht. Problematisch ist hier die relativ hohe Wasserstoffdesorptionstemperatur des LiNH₂ von ca 550 K. Durch partielle Substitution des Lithiums durch andere Metallionen wie z.B. Magnesium kann diese weiter herabgesetzt werden.

Die Hydrierung von Li₃N wurde bereits *in situ* mittels Neutronenpulverbeugung bei niedrigen Deuteriumdrücken untersucht [82]. Dabei findet man als Reaktionsprodukte LiH, Li₂NH, Li₄NH und eine nichtstöchiometrische Phase der Zusammensetzung Li_{4-2x}N_{1-x}H_{1-x}(NH)_x ($0.5 \leq x \leq 1$). Bei Drücken oberhalb von 0.5 bar und Temperaturen ab 250 °C ist jedoch die Bildung des Mischimids unterdrückt [83]. LiNH₂ bildet sich bei diesen Reaktionsbedingungen nicht.

Ergebnisse und Diskussion

3 Boride und Boranate

3.1 Synthese und Hydrierung von Boriden

Folgende Boride wurden synthetisiert: LiB, AlB₂, TiB₂, CaB₆, MgB₂, Al_{0.9}Mg_{0.1}B₂ und Al_{0.1}Mg_{0.9}B₂.

In Abb. 11 ist das Diffraktogramm von LiB dargestellt.

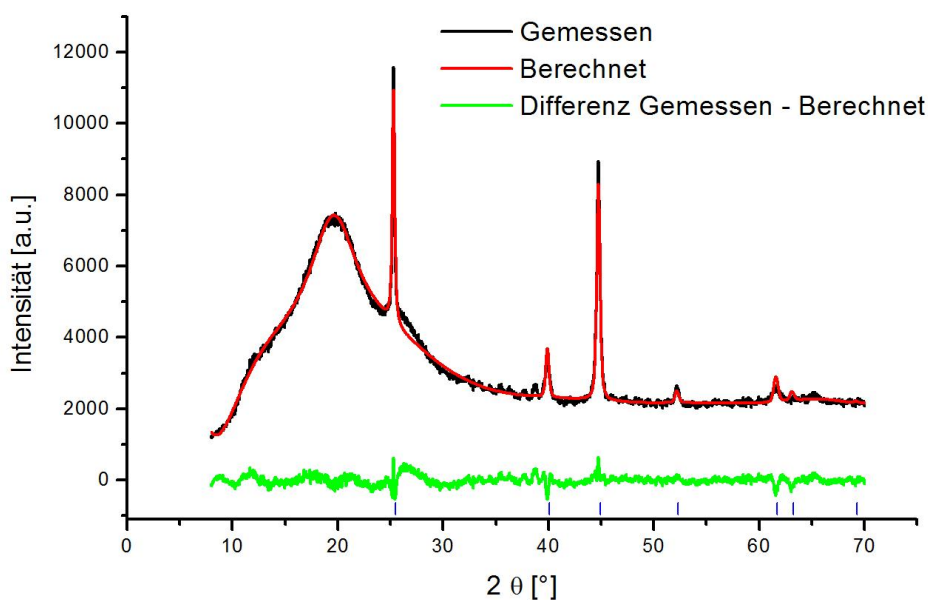


Abbildung 11: Rietveld Verfeinerung des Diffraktogramms von LiB sowie Bragg Marker von LiB (blau).

LiB wurde in der hexagonalen Modifikation mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ nahezu phasenrein erhalten. Jedoch ist der Untergrund sehr hoch, die Intensität - aufgrund der leichten Elemente - insgesamt niedrig was zu einem schlechten Signal-zu-Rauschen Verhältnis führt. Verfeinert wurden die Gitterparameter zu $a = 4.03446(3) \text{ \AA}$, $c = 2.9386(4) \text{ \AA}$, $V = 41.424(9) \text{ \AA}^3$.

Die Hydrierversuche an den Boriden AlB_2 , TiB_2 , CaB_6 , MgB_2 , $\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{B}_2$ und $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{B}_2$ scheiterten bei allen gewählten Bedingungen. Diese Boride sind bis 300 bar und 400°C inert gegenüber Wasserstoff.

LiB dagegen reagiert mit Wasserstoff, jedoch nicht zu LiBH_4 , sondern zersetzt sich vollständig zu LiH ; Bor bleibt vermutlich elementar zurück, jedoch nicht in kristalliner Form, sondern amorph. Bei kurzen Reaktionszeiten bleibt LiB erhalten, beispielsweise in der DSC bei 50 bar und 2 h bei 450°C . Die entsprechende Kurve ist in Abb. 12 abgebildet.

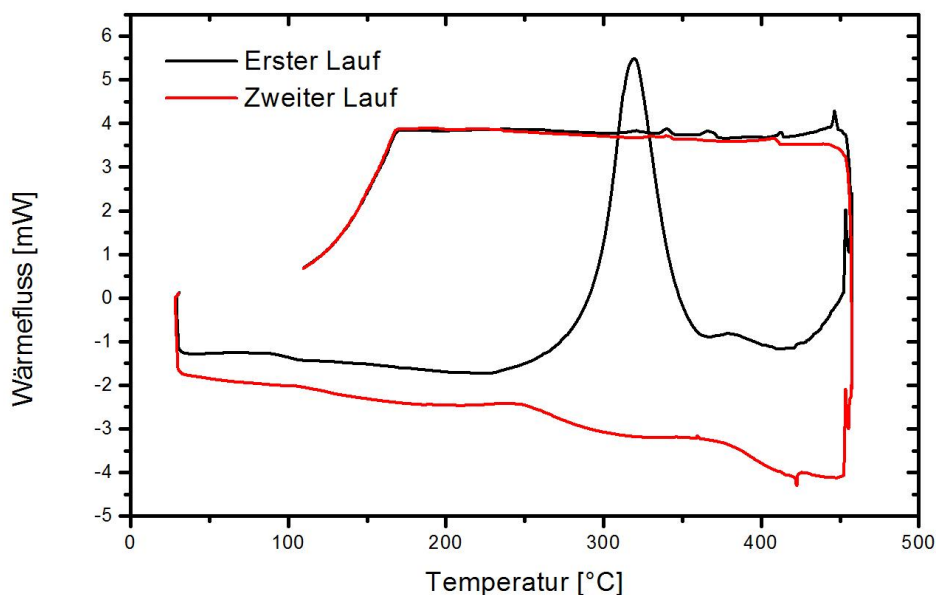


Abbildung 12: DSC Aufnahme von LiB bei 50 bar H_2 Druck, bis 450°C für 2 h und $5^\circ\text{C}/\text{min}$ Heizrate. Exotherme Signale sind positiv, endotherme negativ.

Beim ersten Aufheizen findet bei ca. 300°C eine exotherme Reaktion statt, vermutlich die Bildung von LiH . Außerdem gibt es sehr kleine exotherme Signale beim ersten Zyklus ab 330°C . Möglicherweise handelt es sich um Phasenumwandlungen elementaren Bors.

3.2 Ramanspektroskopie von LiBH_4 in der Saphirzelle

Am MPI für die chemische Physik fester Stoffe wurde ein LiBH_4 als Testsubstanz in der Saphirdruckzelle (vgl. Kap. 8.4) (trüber Saphir) mittels Ramanspektroskopie vermessen (vgl. Kapitel 8.17). Dies ist deswegen interessant, da man damit die bei einem Hydrier-

versuch eines Borids eventuell entstehenden B-H Bindungen beobachten könnte, um so weitere Informationen über den Reaktionspfad zu erhalten. Abb. 13 zeigt das Spektrum einer 12 h dauernden Messung im relevanten Wellenzahlenbereich.

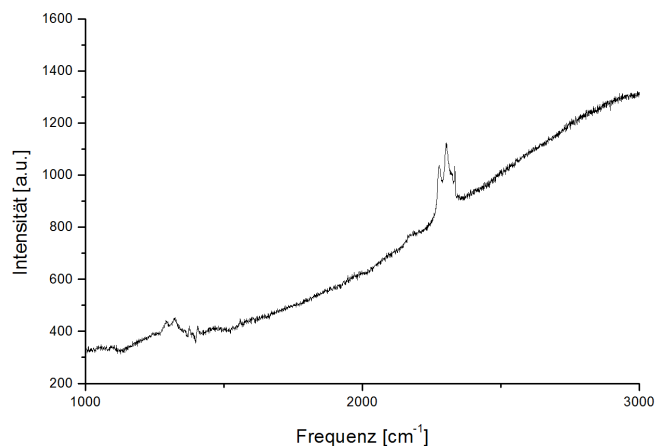


Abbildung 13: Ramanspektrum von LiBH_4 in der Saphirzelle bei 630 nm Anregungswellenlänge.

Das Signal passt zu Literaturwerten [84], die Messzeit ist mit 12 h jedoch recht lang. Für *in situ* Untersuchungen eignet sich dieser Messaufbau also nur bedingt. Daher wurden Versuche mit polierten bzw. trüben Saphiren und Schwefel durchgeführt, welche Abb. 14 zeigt.

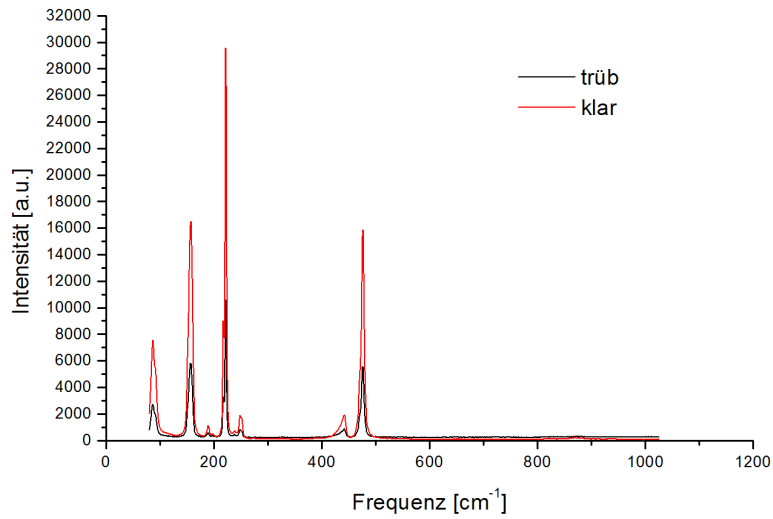


Abbildung 14: Ramanspektren von Schwefel in der polierten Saphirzelle (rot) und der trüben Saphirdruckzelle (schwarz) bei 630 nm Anregungswellenlänge.

Man sieht deutlich, dass der polierte gegenüber dem trüben Saphir eine 2-3 mal so hohe Intensität aufweist. Mögliche *in situ* Versuche sollten also in polierten Zellen durchgeführt werden.

Durch die Reaktionsträgheit der Boride gegenüber Wasserstoff wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Er soll zeigen, dass es prinzipiell auch möglich ist, mittels spektroskopischer Methoden wie IR oder Raman Spektroskopie Untersuchungen über nichtkristalline Substanzen unter Wasserstoffdruck in der Saphirzelle durchzuführen.

4 Das Phasensystem Li-Al und Hydrierversuche

4.1 Synthese von LiAl

Die Synthese von LiAl erfolgt aus den Elementen in Niob- oder Tantalhülsen (vgl. Kap. 8.8). Dabei traten immer wieder Nebenphasen auf, vor allem Al und Al_3Nb . Daher war eine Syntheseoptimierung vonnöten. Letztlich zum Ziel führten relativ geringe Temperaturen von 500°C und lange Temperzeiten. Dadurch entsteht die Zielphase zu 98%; lediglich etwas elementares Al bleibt übrig.

LiAl wird als NaTl Typ beschrieben und gilt als eine der klassischen Zintl-Phasen [22]. Andererseits zeigt das Phasendiagramm [26] eine gewisse Phasenbreite, obwohl man eine Linienphase erwarten würde. Da jedoch auch nicht-stöchiometrische Ansätze zum gewünschten Produkt führen, bestätigt sich das Phasendiagramm. Tab. 6 zeigt die Gitterparameter verschiedener Ansätze von LiAl.

Tabelle 6: Gitterparameter der synthetisierten LiAl Phasen

Zielphase	Laufnummer	a [\AA]	V [\AA^3]
$\text{Li}_{1.1}\text{Al}$	21	6.39018(3)	260.93(4)
LiAl	24	6.3911(4)	261.05(6)
$\text{Li}_{1.1}\text{Al}$	25	6.37749(4)	259.387(5)
$\text{Li}_{0.9}\text{Al}$	26	6.36191(5)	257.492(6)
LiAl	32	6.36183(7)	257.48(8)
LiAl	JB1[85]	6.36445(4)	257.800(5)
$\text{Li}_{1.1}\text{Al}$	JB2[85]	6.36631(4)	258.026(5)
$\text{Li}_{1.1}\text{Al}$	41	6.38771(8)	260.64(1)
$\text{Li}_{1.1}\text{Al}$	44	6.38393(4)	260.175(4)

Im Mittel ergeben sich für $\text{Li}_{1.1}\text{Al}$ $a = 6.38112(5) \text{\AA}$ und $a = 6.37246(17) \text{\AA}$ für LiAl. Je mehr Li die Phasen enthalten, desto größer wird die Einheitszelle, was auch mit der Literatur [26] übereinstimmt. Dennoch sind die Abweichungen der einzelnen Gitterparameter teilweise erheblich. Somit ist die Vergleichbarkeit verschiedener LiAl Phasen auch

eher gering. Eine mögliche Ursache liegt im hohen Dampfdruck von elementarem Lithium. Beim Verschweißen der Hülsen kann Li verdampfen, so dass die eingewogene Stöchiometrie möglicherweise gar nicht erreicht wird.

4.2 *Ex situ* Hydrierung von LiAl

LiAl Phasen wurden bei verschiedenen Bedingungen sowohl im Autoklaven als auch in der DSC hydriert.

Im Autoklaven erhält man dabei stets ein Gemisch aus LiH und LiAl mit verkleinerter Gitterkonstante, wie Tab. 7 zeigt.

Tabelle 7: Gitterparameter der Reaktionsprodukte von LiAl-Phasen mit Wasserstoff.

Edukt	Nr. Edukt	a [\AA]	V [\AA^3]	Bedingungen	ΔV [\AA^3] ¹
Li _{1.1} Al	21	6.38951(6)	260.85(8)	190 bar, 120 °C, 4 Tage	0.08
Li _{1.1} Al	21	6.3732(1)	258.87(1)	50 bar, 410 °C, 2 Tage	2.06
LiAl	24	6.38227(8)	259.97(1)	190 bar, 120 °C, 4 Tage	1.08
LiAl	24	6.3618(1)	257.47(1)	50 bar, 410 °C, 2 Tage	3.58
Li _{1.1} Al	25	6.3617(4)	257.47(5)	80 bar, 240 °C, 3 Tage	1.917
LiAl	JB1[85]	6.36254(5)	257.569(6)	50 bar, 200 °C, 4 h	0.231
Li _{1.1} Al	JB2[85]	6.36212(5)	257.518(6)	50 bar, 200 °C, 4 h	0.508

¹Differenz Zellvolumen Edukt V(LiAl) und Zellvolumen Hydrierungsprodukt V(LiAl)

Bei jeder Hydrierung nahm die Gitterkonstante ab, abhängig von Temperatur und Zeit und in geringerem Maße vom Druck. So ändert sich das Volumen bei den Versuchen bei 190 bar nur um 1.1 \AA^3 , während die Versuche bei 410 °C und 50 bar eine Änderung um 3.6 \AA^3 zur Folge haben. Bei kurzen Reaktionszeiten sind die Effekte ebenso deutlich geringer. Das zur Bildung von LiH nötige Li stammt aus der LiAl Phase. Daher schrumpft diese, das Zellvolumen nimmt ab. Nie beobachtet wurde die vollständige Zersetzung von LiAl zu beispielsweise LiH und Al, aber auch die Bildung eines Hydrids LiAlH₄ blieb aus. Die kleinste Gitterkonstante, die im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurde, lag bei

6.3618(1) Å, in [26] ist die kleinste gefundene Gitterkonstante 6.3612(4) Å. Das entspricht dort einem LiAl mit ca. 48.3 mol% Li.

4.3 *In situ* DSC von LiAl

Abb. 15 zeigt die DSC Aufnahme von $\text{Li}_{1,1}\text{Al}$ bei 50 bar Druck bis 450 °C:

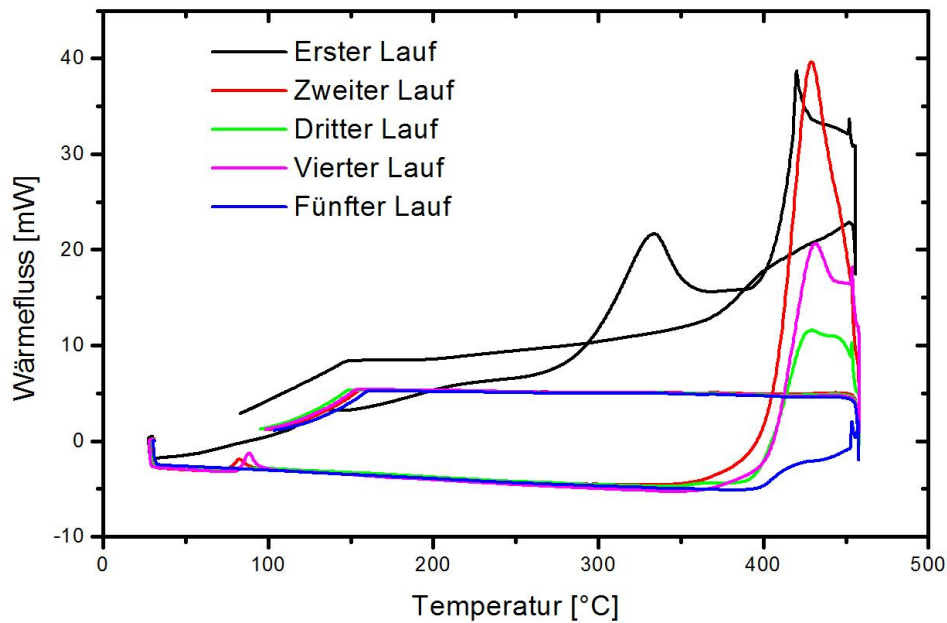


Abbildung 15: DSC Aufnahme von $\text{Li}_{1,1}\text{Al}$ bei 50 bar H_2 Druck, bis 450 °C für 2 h und 5 °C/min Heizrate.

Die stark exothermen Signale ab 400 °C entsprechen der Bildung von LiH. Das exotherme Signal bei 300 °C zeigt möglicherweise die Bildung von LiAlO_2 aus Sauerstoffspuren (vgl. Kap. 4.5.1). Das Diffraktogramm zeigt LiAl mit verkleinerter Gitterkonstante, LiH/Al und etwas LiAlO_2 . Bis auf die Oxidbildung ist dies konsistent mit den *ex situ* Experimenten. Die DSC Kurve einer stöchiometrischen Phase LiAl unter Wasserstoffdruck ist in Abb. 16 dargestellt.

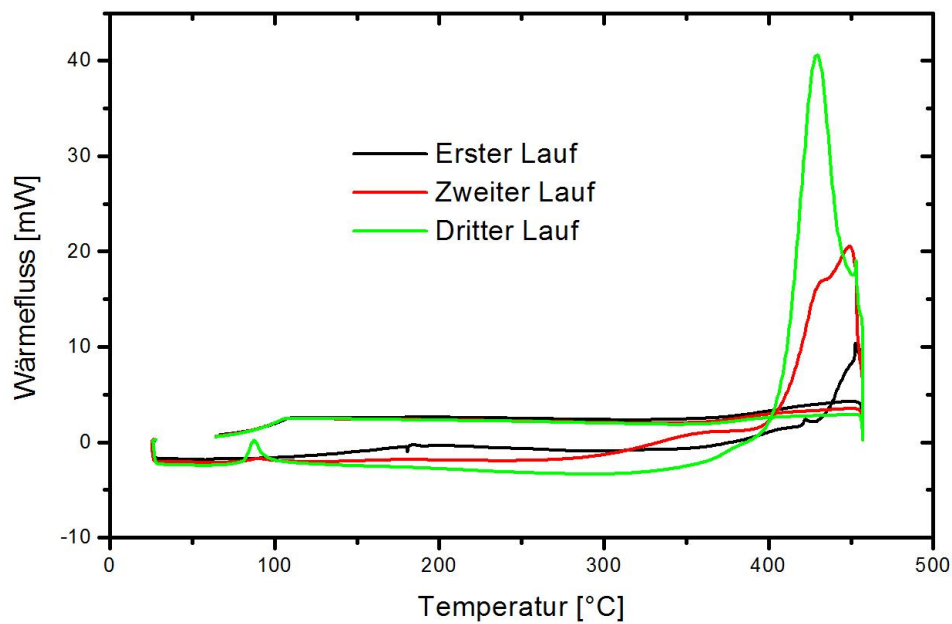


Abbildung 16: DSC Aufnahme von LiAl bei 30 bar H_2 Druck, bis 450 °C für 2 h und 5 °C/min Heizrate.

Wiederum erhält man das gleiche exotherme Signal ab 400 °C. Allerdings ist dieses im ersten Lauf noch schwach ausgeprägt und gewinnt erst mit der Zeit an Intensität. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Phasen mit höherer Defektkonzentration schneller mit Wasserstoff reagieren als solche mit weniger Defekten, da man davon ausgehen kann, dass die Phase $Li_{1,1}Al$ welche in Abb. 15 gezeigt ist, eine höhere Defektkonzentration aufweist als die LiAl Phase aus Abb. 16. Dass es maßgeblich die Defekte sind, an denen die Hydrierung des Lithiums abläuft, wird in Kap. 5.5 nochmals näher beleuchtet. Widersprüchlicherweise zeigt das Diffraktogramm LiH/Al und $LiAlO_2$. Demnach bildet sich direkt das Oxid, da ja nur ein Signal vorhanden ist, LiH bildet sich nicht und die Signale gehören zur Bildung von $LiAlO_2$, nicht zur Bildung von LiH. Da es für beide Varianten experimentelle Befunde gibt, ist am wahrscheinlichsten, dass die Signale zufällig überlagern.

Sowohl in Abb. 15 als auch in Abb. 16 findet man noch ein kleines exothermes Signal bei ca. 90 °C. Es taucht jedoch erst mit dem dritten Lauf auf. Über seine Herkunft kann nur spekuliert werden. Vielleicht gehört es elementarem Aluminium an, welches erst im späteren Reaktionsverlauf zu kristallisieren beginnt.

Gemeinsam haben beide das Signal bei 400 bis 450 °C. Bei Abb. 16 fehlen jedoch die extrem breiten und über einen weiten Temperaturbereich verteilten Signale des ersten Laufes von Abb. 15.

Generell erhält man durch erhöhte Zyklenzahl eher LiAlO_2 . Wird die Probe nur wenigen Aufheiz- und Abkühlzyklen unterworfen, erhält man, wie im Autoklaven LiH/Al und LiAl mit verminderter Gitterkonstante.

4.4 Synthese und Hydrierung von Li_3Al_2

Bei der Synthese von Li_3Al_2 kam es immer wieder zur Bildung von Nebenphasen, sei es LiAl , sei es Al_3Nb und/oder elementares Al. Abb. 17 zeigt ein Diffraktogramm von Li_3Al_2

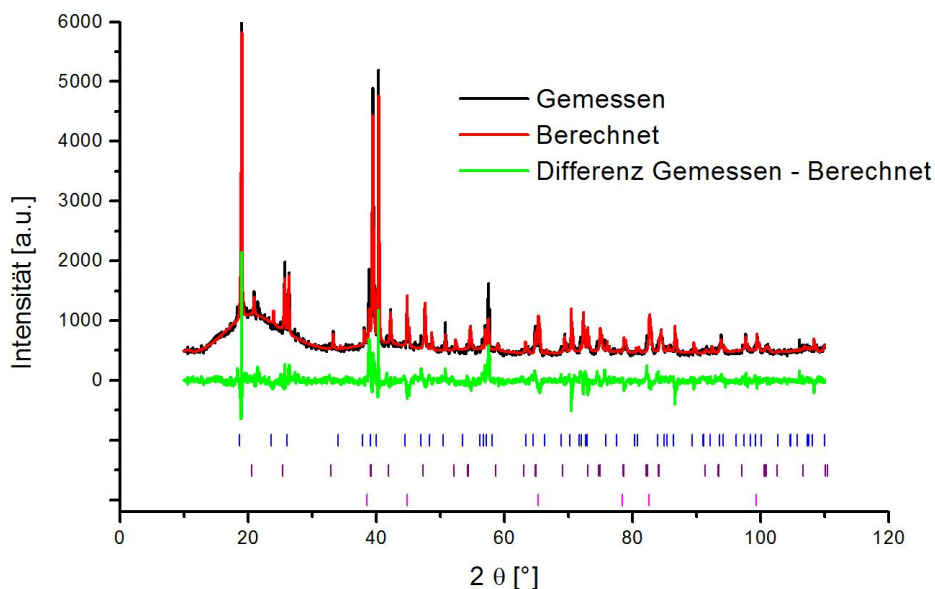


Abbildung 17: Rietveld Vefinerung des Diffraktogramms von Li_3Al_2 (Bragg Marker blau). Nebenphasen sind Al_3Nb (violett) und Al (magenta).

Neben Li_3Al_2 findet man elementares Al und Al_3Nb . Aluminium reagiert bei Temperaturen oberhalb von 500 °C mit dem Hülsenmaterial Niob. Die Gitterparameter wurden zu $a = 4.5043(1) \text{ \AA}$, $c = 14.2762(7) \text{ \AA}$ und $V = 250.84(2) \text{ \AA}^3$ bestimmt. Weiterhin wurden die Vorzugsorientierungen (March Dollase Modell) (001) und (110) verfeinert. Die thermische Auslenkung aller Atome wurde gleich behandelt und ergab sich zu $1.02(6) \text{ \AA}^2$.

Die Hydrierungen erfolgten bei verschiedenen Bedingungen im Autoklaven. Bei erfolgter Reaktion bildete sich stets LiH und LiAl. Genügend Zeit vorausgesetzt, verschwindet die Li_3Al_2 Phase vollständig, während man bei kurzer Reaktionszeit (2h) sowohl eine Phase LiAl als auch noch die Eduktphase Li_3Al_2 findet.

Abb. 18 zeigt die DSC Kurve der Hydrierung von Li_3Al_2 bei 50 bar Wasserstoffdruck bis 400 °C.

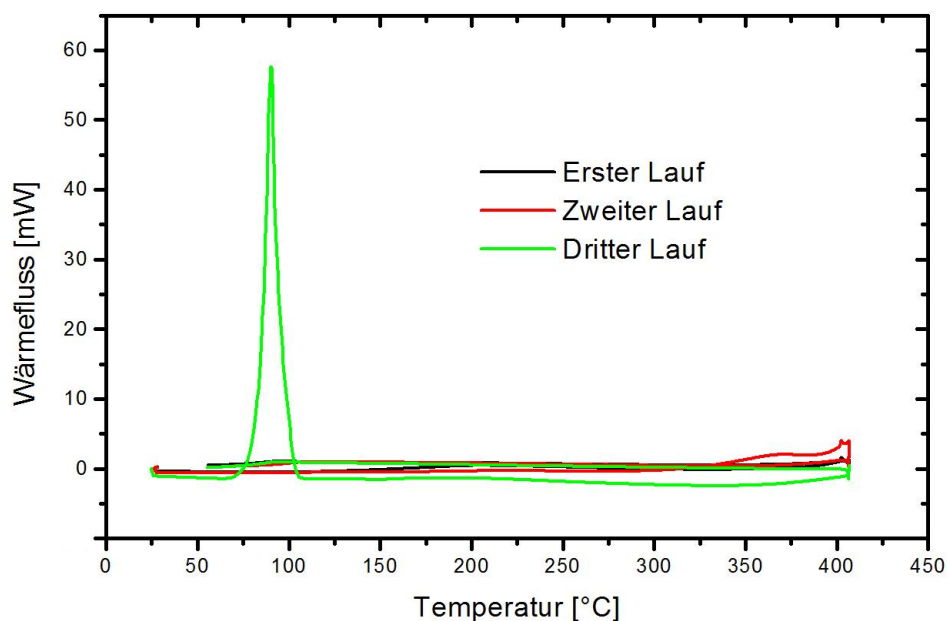


Abbildung 18: DSC Aufnahme von Li_3Al_2 bei 50 bar H_2 Druck, bis 400 °C für 2h und 5 °C/min Heizrate. Exotherme Signale sind positiv, endotherme negativ.

Auffällig ist hier vor allem, dass in den ersten beiden Läufen anscheinend gar keine Reaktion stattfindet, beim dritten Lauf aber bereits unter 100 °C die Reaktion - wahrscheinlich die Bildung von LiH - startet und sehr stark exotherm (fast 60mW) verläuft. In den Neutronenpulverdiffraktionsexperimenten setzte die Bildung von LiD ebenfalls bei sehr niedrigen Temperaturen von unterhalb 200 °C ein. Die Reaktionsbedingungen sind also vergleichbar und zeigen einmal mehr den Wert der *in situ* DSC, vor allem zur Bestimmung von Hydrierbedingungen.

4.5 Synthese und *ex situ* Hydrierung von Li_9Al_4

Li_9Al_4 konnte aus den Elementen nahezu phasenrein erhalten werden, wie Abb. 19 zeigt:

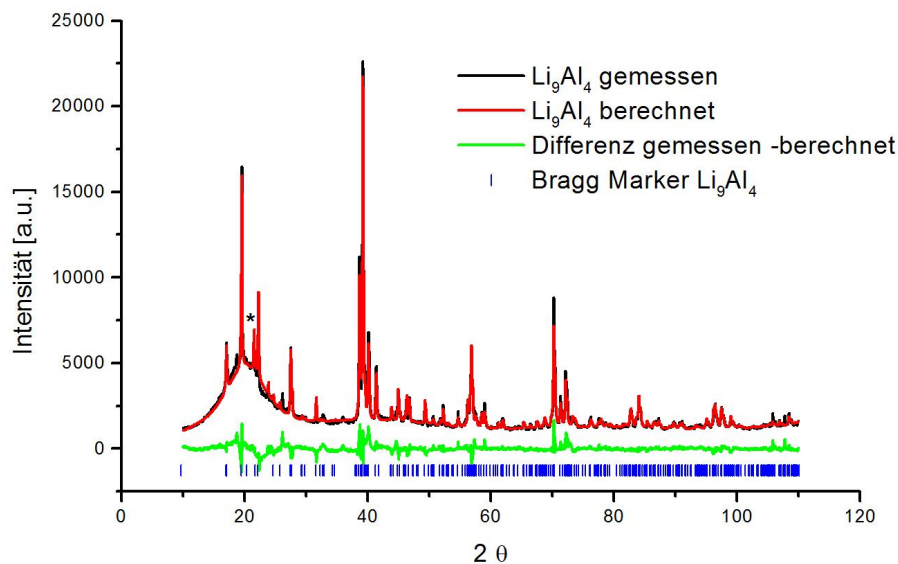
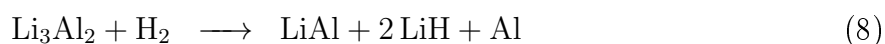


Abbildung 19: Rietveld Verfeinerung des Diffaktogramms von Li_9Al_4 sowie Bragg Marker von Li_9Al_4 (blau). Artefakt: *.

Eine Nebenphase ist noch vorhanden, welche allerdings nicht identifiziert werden konnte. Der hohe Untergrund bei niedrigen Winkeln und das Artefakt bei $21^\circ 2\theta$ (vgl. Kap. 8.18) wurden mittels Peakphasen beschrieben. Die verfeinerten Gitterparameter sind: $a = 18.9489(5) \text{ \AA}$, $b = 4.5015(1) \text{ \AA}$, $c = 5.4351(2) \text{ \AA}$, $\beta = 105.456(3)^\circ$, $V = 446.84(3) \text{ \AA}^3$. Die thermische Auslenkung wurde zu $1.06(4) \text{ \AA}^2$ bestimmt.

Hydriert man Li_9Al_4 , so erhält man LiH , Al und etwas LiAl . Die erwartete Reaktionskaskade



bleibt aus. Über den genauen Verlauf der Zersetzung gab das *in situ* Experiment Aufschluss (s. Kap. 5.3). Das resultierende LiAl hat mit $6.36243(9) \text{ \AA}$ wiederum eine sehr kleine Gitterkonstante, einer Phase am lithiumarmen Phasenrand entsprechend.

4.5.1 Seltene Modifikation von LiAlO_2

In diversen DSC Experimenten zur Hydrierung von LiAl Phasen wurde immer wieder eine Phase gefunden, welche sich keiner bekannten Phase aus dem Phasensystem Li-Al-H zuordnen ließ. Schließlich konnte diese als β -Modifikation von LiAlO_2 , Raumgruppe $Pna2_1$ identifiziert werden. Wenngleich diese Phase literaturbekannt ist [86], wurden bisher keine verfeinerten Atomlagen publiziert. Erstmals erwähnt wird sie als unterhalb von 0°C stabile Modifikation von LiAlO_2 [87]. β - LiAlO_2 ist isotyp zu LiGaO_2 [88]. Die Gitterparameter sowie freie Lageparameter wurden anhand von Röntgendaten verfeinert und sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Verfeinerte Strukturparameter von β - LiAlO_2 .

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z
O1	4a	0.401(1)	0.154(1)	0.9199(7)
Li	4a	0.410(3)	0.130(5)	0.49
Al	4a	0.0803(7)	0.1291(9)	0
O2	4a	0.063(1)	0.104(1)	0.3642(6)
a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	V [\AA^3]	
5.2692(1)	6.2909(1)	4.9004(1)	162.441(6)	

Abb. 20 zeigt das verfeinerte Diffraktogramm von β - LiAlO_2 .

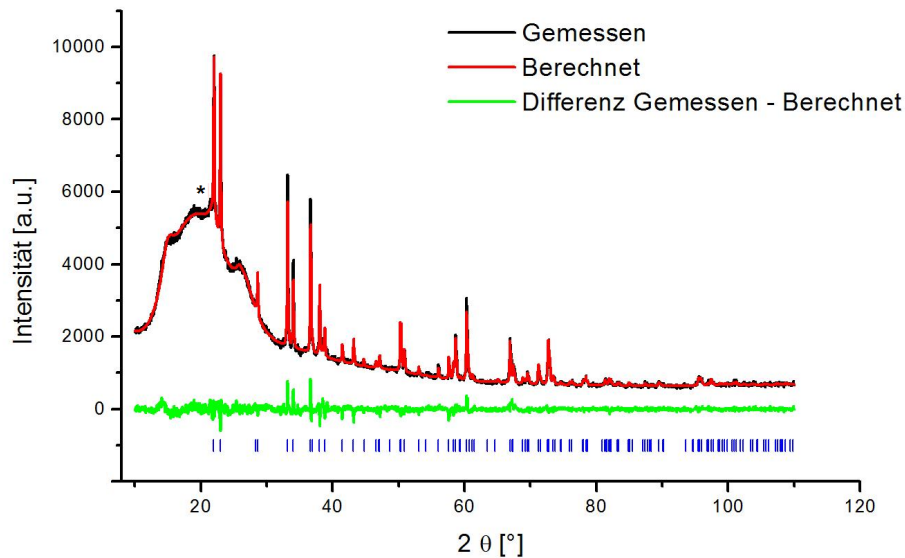


Abbildung 20: Rietveld Verfeinerung des Diffaktogramms von β -LiAlO₂ sowie Bragg Marker von β -LiAlO₂ (blau). Artefakt: *.

Da in der DSC vergleichsweise kleine Probenmengen anfallen, ist der Untergrund recht hoch. Dennoch lässt sich die Phase gut beschreiben.

Der Sauerstoff, der zur Bildung von LiAlO₂ nötig ist, kann aus verschiedenen Quellen stammen. Zum einen könnte die Druckkammer der DSC nicht vollständig dicht sein, wenngleich der Sauerstoff gegen einen hohen Gegendruck in die Kammer diffundieren müsste. Weiterhin können Spuren von O₂ beim Befüllen der Kammer eindringen und dann an der Oberfläche des Aluminiums, sowohl der Probe als auch des DSC Tiegels, adsorbieren. Dann genügt möglicherweise auch mehrmaliges Spülen mit Wasserstoff nicht, um diese Sauerstoffmoleküle zu entfernen. Gerade wenn man das DSC Programm mehrfach wiederholt, findet man die Sauerstoffphase phasenrein vor. Bei nur einem Zyklus findet man die aus Autoklavenversuchen bekannte Mischung aus LiAl und LiH/Al.

Abb. 21 zeigt die Struktur von β -LiAlO₂:

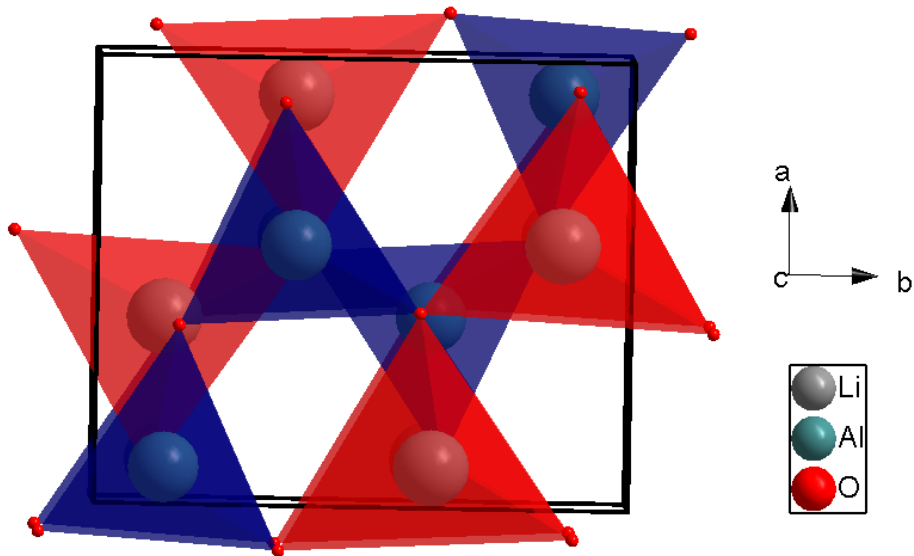


Abbildung 21: Strukturdarstellung von β -LiAlO₂. Blickrichtung entlang der Schraubenchse (c). Die Sauerstofftetraeder um Al sind blau, diejenigen um Li rot. Sauerstoffatome rot, Aluminiumatome grün, Lithiumatome grau.

Sowohl Al als auch Li sind tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben. Alle Tetraeder sind vierfach eckenverknüpft und jeweils ein AlO₄ und ein LiO₄ Tetraeder sind abwechselnd gegeneinander bzw. voneinander weg verkippt. Von der Struktur abgesehen sind keine Informationen zu Eigenschaften der Phase vorhanden. Analog zu LiGaO₂ [88] kann man davon ausgehen, dass es sich um ein starkes Piezoelektrikum handelt. Außerdem weist LiGaO₂ eine hohe Härte, höher noch als Quarz auf.

Über die Synthese von β -LiAlO₂ ist nichts weiter bekannt. Da die anderen Phasen beispielsweise über klassische Festkörper Routen gewonnen werden können [87], ist anzunehmen, dass es kein Zufall ist, diese Phase nur über Umwege erhalten zu können. Über den genauen Reaktionsverlauf, der in der DSC stattfindet, kann nur spekuliert werden. Möglicherweise muss LiH vorhanden sein, vielleicht entsteht β -LiAlO₂ auch direkt aus LiAl.

4.6 Synthese und Hydrierung von LiAlSi

LiAlSi wurde aus den Elementen synthetisiert. Von hoher Bedeutung ist die Wahl des richtigen Gefäßmaterials, da alle drei Edukte nicht unproblematisch sind. So greifen sowohl Si als auch Al die Niobhülsen an, Li viele andere Tiegelmaterialien wie Al_2O_3 . Daher wurde Tantalrohr verwendet, was die Anzahl und Quantität der Nebenphasen deutlich verringerte. Abb. 22 zeigt das Diffraktogramm von LiAlSi.

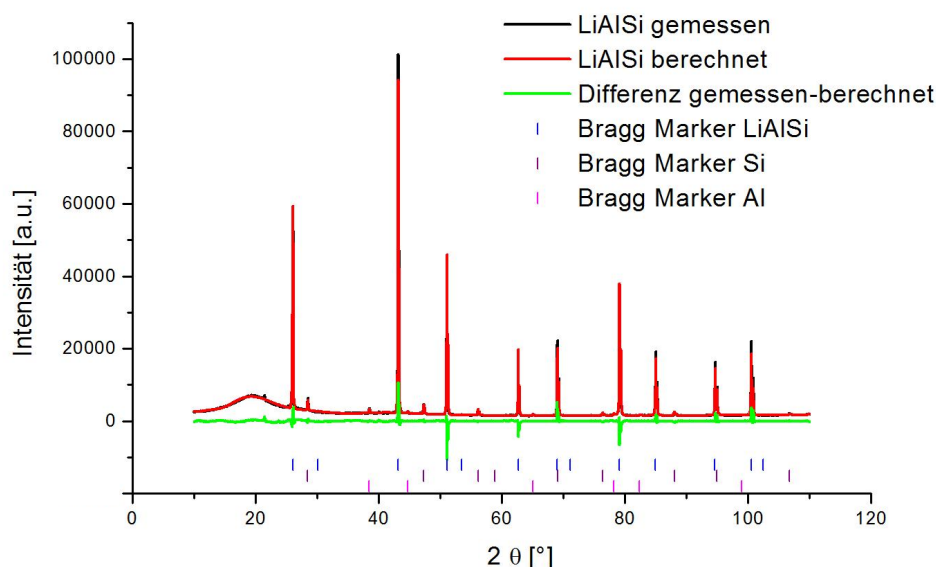


Abbildung 22: Rietveld Verfeinerung von LiAlSi, sowie Bragg Marker (blau). Nebenphasen sind Si (violett) und Al (magenta).

Die Gitterparameter von LiAlSi wurden bestimmt und ergaben: $a = 5.92754(2) \text{ \AA}$ und $V = 208.268(2) \text{ \AA}^3$. Der thermische Auslenkungsparameter wurde für alle Atome gekoppelt (gleichgesetzt) und ergab $0.17(2) \text{ \AA}^2$. Der Fremdphasenanteil konnte durch niedrigere Synthesetemperaturen und wiederholtes Aufmörsern und Tempern auf ein Minimum gesenkt werden. Lediglich etwas elementares Silizium und Aluminium ist noch enthalten. Bei der Hydrierung von LiAlSi zu $\text{LiAlSiH}_{0.9}$ fällt auf, dass Edukt und Produkt die gleiche Raumgruppe besitzen. Weiterhin unterscheiden sich die Gitterkonstanten laut [33] nur sehr geringfügig. Die Intensitäten des (111) und des (220) Reflexes sollen sich jedoch genau

umdrehen, womit die Phasen auch röntgenographisch unterscheidbar werden. Auch soll der (111) Reflex bei LiAlSi der stärkste der Phase sein, was in keiner der synthetisierten Phasen der Fall war. Abb. 23 zeigt im Vergleich LiAlSi vor und nach der Hydrierung.

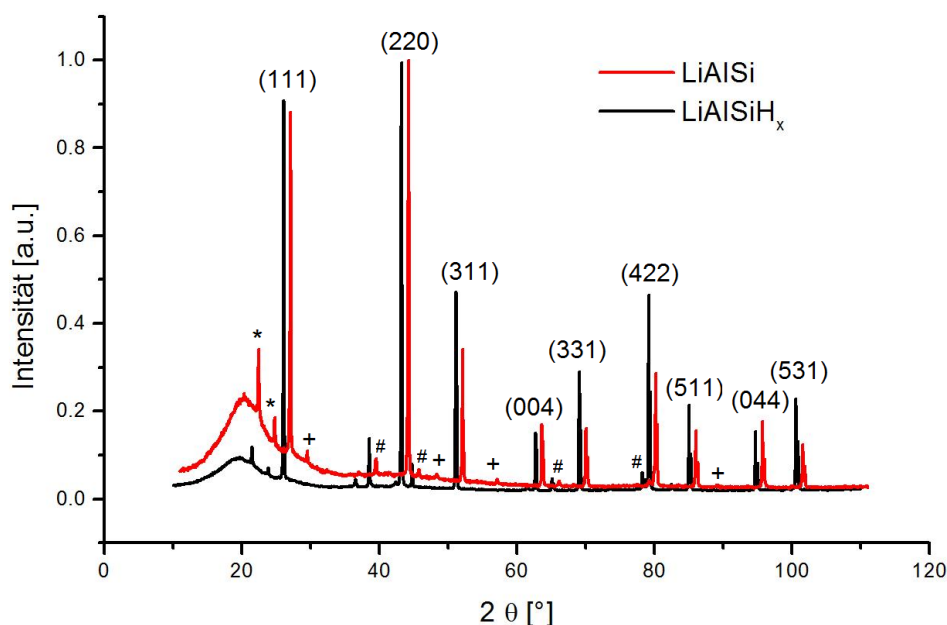


Abbildung 23: Diffraktogramme von LiAlSi vor (rot) und nach (schwarz) der Hydrierung. Das Diffraktogramm von LiAlSi ist um 1° nach rechts verschoben, um die Intensitäten besser vergleichen zu können.

Der Graph von LiAlSi ist um 1° nach rechts verschoben, um die Intensitäten besser vergleichen zu können. Die Intensitäten sind nahezu identisch, die Gitterparameter ebenfalls ($5.92829(7) \text{ \AA}$ vorher, $5.92789(3) \text{ \AA}$ nachher). Eine Intensitätsänderung in den (111) und (220) Reflexen kann nicht beobachtet werden. Demnach kann in den durchgeführten *ex situ* Experimenten keine Hydrierung festgestellt werden. Jedoch wurden die Reaktionsbedingungen der Literatur um 15°C nicht erreicht. Auffällig ist noch, dass sich die relativen Phasenanteile geändert haben: von $91.1(4)\%$ LiAlSi auf $78.7(7)\%$ LiAlSi, von $4.0(4)\%$ Si auf $13.4(8)\%$ Si sowie von $4.9(3)\%$ Al auf $7.9(8)\%$ Al. Wohin die Intensität des LiAlSi „verschwunden“ ist, lässt sich aus den *ex situ* Daten nicht deuten. Denkbar wäre eine Zersetzung von LiAlSi zu LiH, Al und Si. LiH und Al sind röntgenographisch ohnehin nicht unterscheidbar.

5 *In situ* Neutronenpulverbeugungsexperimente am D20

5.1 *In situ* Deuterierung von LiAlSi

Da die *ex situ* Experimente aus Kap. 4.6 keine Anzeichen für eine Hydrierung aufwiesen, wurde ein *in situ* Neutronenbeugungsexperiment unter Deuteriumdruck (80 bar) durchgeführt. Tatsächlich kann hier eine Phase neben LiAlSi beobachtet werden, welche nur *in situ* unter Druck existiert. Nachfolgende Röntgendiffraktometrie zeigte diese Phase nicht mehr.

In Abb. 24 ist ein Falschfarbenbild der Deuterierung von LiAlSi gezeigt.

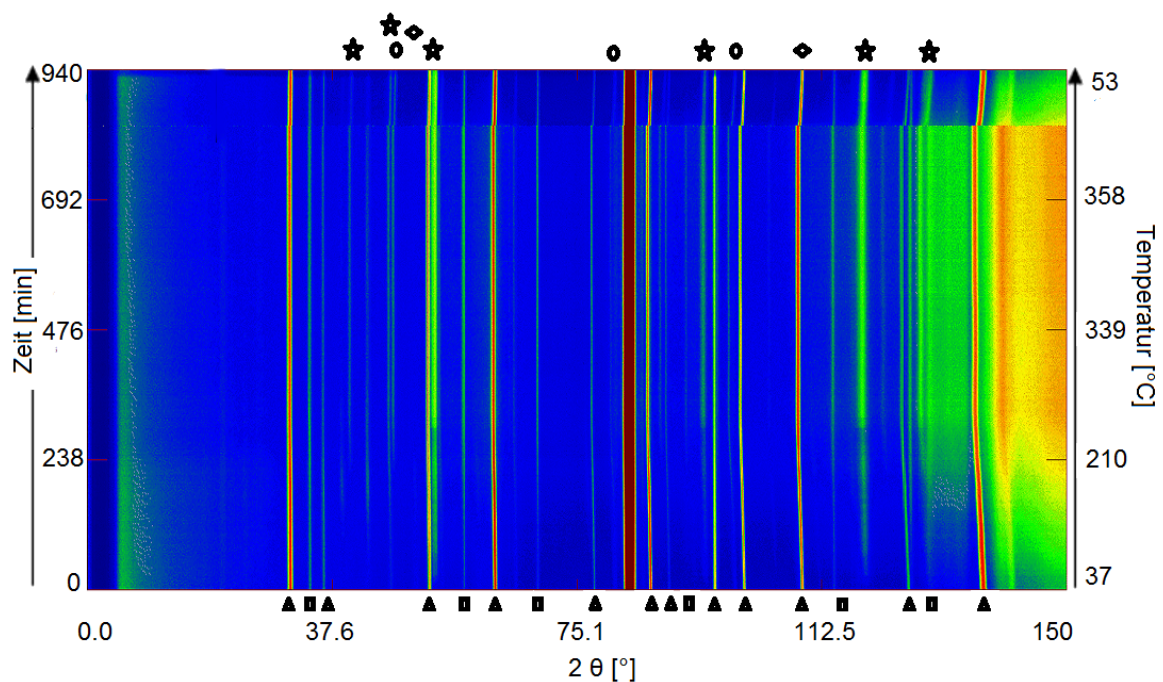


Abbildung 24: Falschfarbenbild der Deuterierung von LiAlSi. Dreieck: LiAlSi, Viereck: Si, Kreis: Al, Stern: Unbekannte Phase, Raute: LiD. Aluminium ist von Beginn an vorhanden und steht nur der Übersichtlichkeit wegen am oberen Bildrand. $\lambda = 1.8677(2) \text{ \AA}$, $p(\text{D}_2) = 80 \text{ bar}$.

Nach ca. 120 min erhebt sich die unbekannte Phase aus dem Untergrund. Die Signale sind extrem breit und erscheinen bei folgenden 2θ : 47° , 53° , 94° , 96° , 119° , 129° . Indizierungen schlugen $R3$ als Raumgruppe mit folgenden Gitterparametern vor: $a = 3.261(1) \text{ \AA}$, $c = 15.281(3) \text{ \AA}$, $V = 140.70(9) \text{ \AA}^3$. Die a Achse ist bemerkenswert klein, c sehr lang. Dass dies die tatsächliche Raumgruppe ist, darf bezweifelt werden. Außerdem sind nicht alle Reflexe beschrieben. Die Phase entspricht keiner bekannten Verbindung der Phasensysteme Li-Al, Li-Si, Si-Al oder ternären Kombinationen dieser drei Elemente mit oder ohne Wasserstoff. Am wahrscheinlichsten ist, dass es sich um Einkristallreflexe handelt. Dann jedoch müssten diese nicht nur mit steigender Temperatur erscheinen, sondern eben auch beim Abkühlen wieder verschwinden. Nach ca. 200 Minuten ist LiD als Nebenphase zu erkennen, durch den stärksten Reflex der Phase bei ca. $47^\circ 2\theta$. Der zweitintensivste Reflex von LiD bei $100^\circ 2\theta$ überlagert mit LiAlSi.

Bestimmen ließen sich die Gitterparameter und das Zellvolumen von LiAlSi in Abhängigkeit von der Temperatur, was in Abb. 25 bzw. Abb. 26 dargestellt ist.

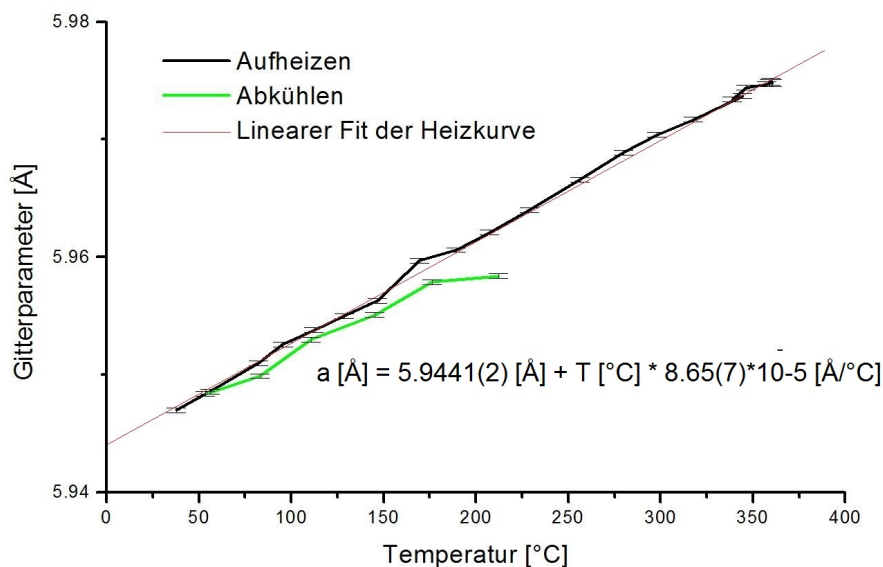


Abbildung 25: Auftragung der verfeinerten Gitterkonstante a von LiAlSi während der Deuterierung gegen die Temperatur, sowie linearer Fit.

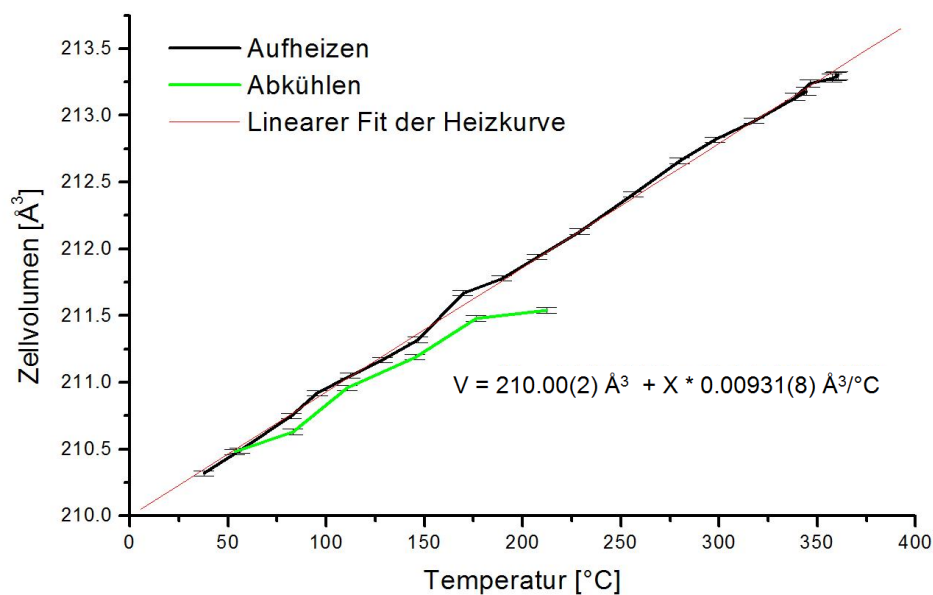


Abbildung 26: Auftragung des verfeinerten Zellvolumens V von LiAlSi während der Deutrierung gegen die Temperatur, sowie linearer Fit.

Der große Sprung zwischen Ende Aufheizen (360°C) und Anfang Abkühlen (212°C) kommt dadurch zustande, dass überprüft wurde, ob die Saphirdruckzelle undicht wurde und währenddessen nicht geheizt werden konnte.

Beide Werte zeigen beim Aufheizen lineares Verhalten und erreichen beim Abkühlen wieder die Ausgangswerte. Eine Reaktion fand offensichtlich nicht statt. In der Verfeinerung wurde noch die Besetzung der Li Atome freigegeben, diese bleibt jedoch konstant bei 1. In Abb. 27 sind die verfeinerten Phasenanteile in Gewichtsprozent der auftretenden Spezies gegen die Zeit aufgetragen.

Während die Menge an LiAlSi nach ca 200 Minuten schnell abnimmt, steigen gleichzeitig die Mengen an Si, Al und LiD. LiD kommt nicht über 0.47% Phasenanteil hinaus, Si und Al legen jeweils um 6 bis 7% zu. Es entsteht also anscheinend weniger LiD aus LiAlSi als Al und Si.

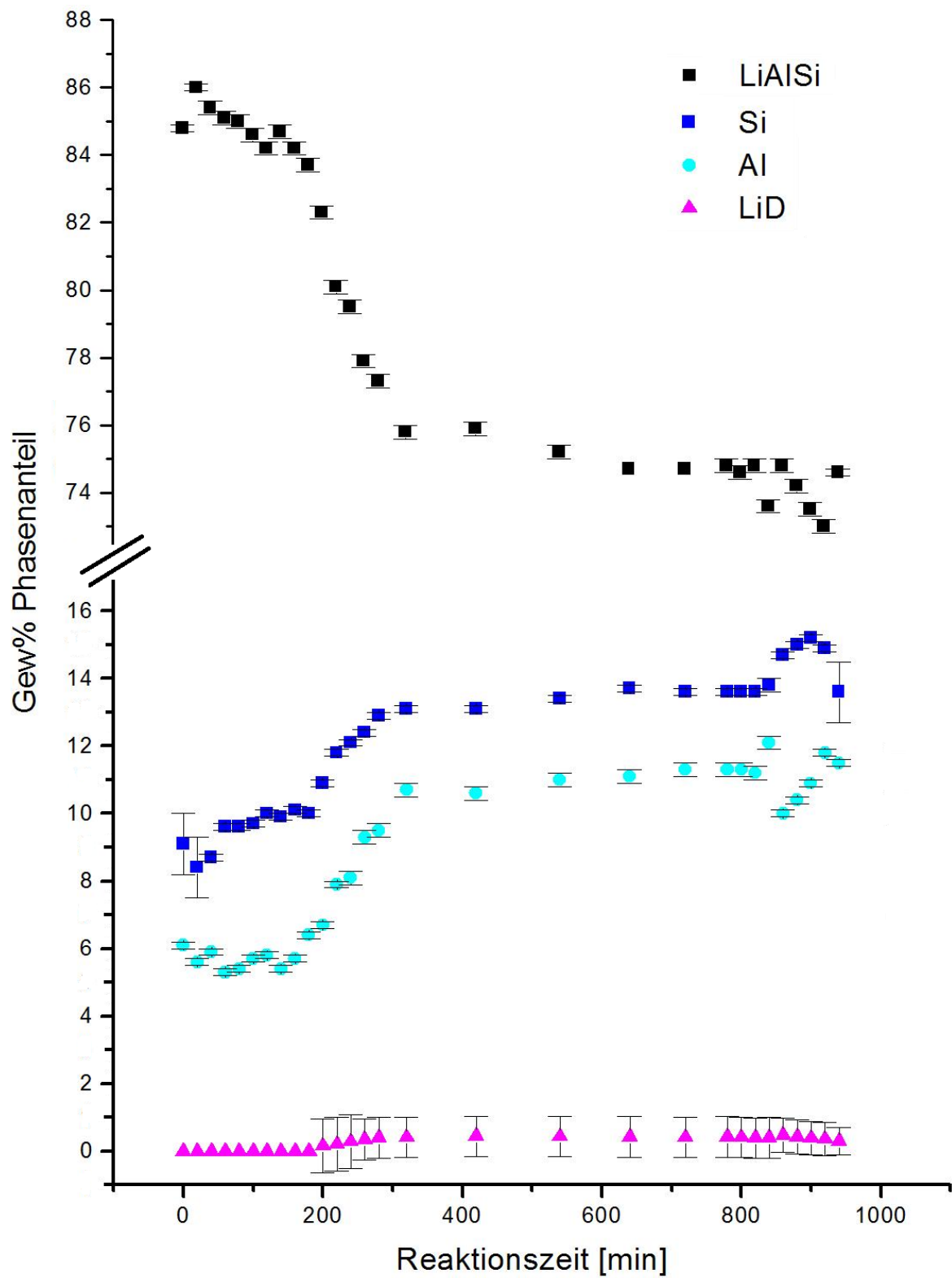


Abbildung 27: Auftragung der verfeinerten Phasenanteile in Gewichts-% im Laufe der Deuterierung von LiAlSi.

Abb. 28 zeigt eine Rietveld Verfeinerung der Deuterierung von LiAlSi zu Beginn der Reaktion, Abb. 29 eine gegen Ende der Reaktion.

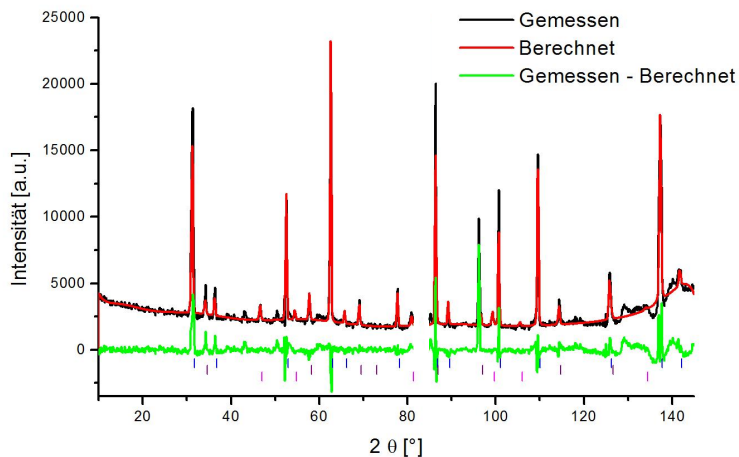


Abbildung 28: Ausgewählte Rietveld Verfeinerungen der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von LiAlSi nach 10 Minuten. Bragg Marker: blau: LiAlSi, violett: Si, magenta: Al. Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

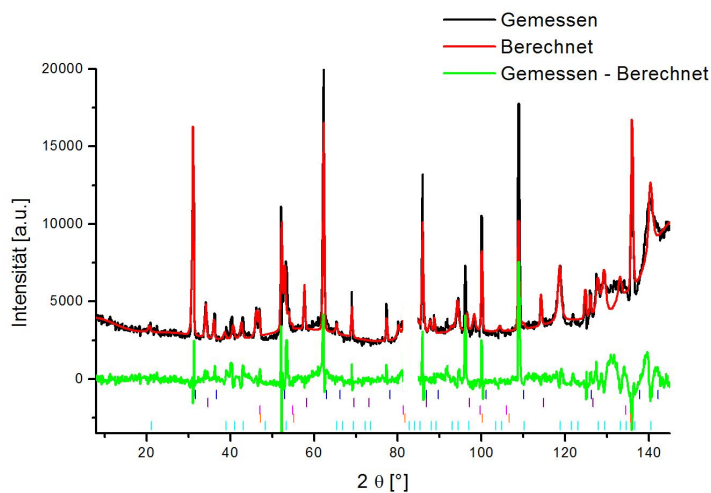


Abbildung 29: Ausgewählte Rietveld Verfeinerungen der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von LiAlSi nach 620 Minuten. Bragg Marker: blau: LiAlSi, violett: Si, magenta: Al, türkis: hkl Phase, orange: LiD. Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

LiAlSi besitzt keine verfeinerbaren Strukturparameter. Die zu Abb. 28 gehörige Gitterkonstante ergibt sich zu $5.9470(2) \text{ \AA}$, die zu Abb. 29 gehörige Gitterkonstante beträgt $5.9748(3) \text{ \AA}$. Die Anpassungen der LiAlSi Phase ist bei den *in situ* Neutronenmessungen eher mäßig gut. Wie bereits erwähnt, besitzt die Struktur keine freien Atomlagen. Somit hat in der Struktur lediglich der Auslenkungsparameter und die Besetzungsdichte noch Einfluss auf die Intensität. Verfeinert man die Auslenkungsparameter der Atome, also Al, Si und Li getrennt voneinander, so bleiben diese dicht beieinander ($\pm 0.2 \text{ \AA}^2$), egal bei welcher Temperatur. Eine hohe Abweichung der Besetzungsdichte von 1 ist chemisch unsinnig; die Werte bleiben in der Verfeinerung ohnehin zwischen 0.9 und 1. Die Ursache der Fehlanpassung der Intensitäten liegt daher nicht an der Phase selbst, sondern hat vermutlich andere Gründe. Zum einen kann die Gerätefunktion dafür verantwortlich sein, d.h., dass das Gerät durch Topas nicht exakt beschrieben ist. Zum anderen kann eine eventuelle Texturierung der Probe die Intensitäten verfälschen.

Alle *in* und *ex situ* Experimente, sowie im Arbeitskreis durchgeführte Rechnungen [89], haben keinen Hinweis auf die Existenz der Phase $\text{LiAlSiH}_{0.9}$ erbracht, wie sie in [33] beschrieben wird. Gegen die Existenz der Phase spricht weiterhin, dass die von Dahl beobachtete Intensitätsverteilung hier nicht vorliegt. Möglicherweise hatten Dahl et al. eine texturierte Probe erhalten, die sich beim Tempern unter Wasserstoff in eine weniger stark texturierte Probe umwandelte. Der beobachtete Wasserstoffverlust könnte durch die Bildung von LiH begründet sein.

Mittels Fullprof [90] wurde ein Beugungsbild simuliert, welches die Struktur von LiAlSi mit Deuterium in den Tetraederlücken darstellt. Die starken Intensitätsverschiebungen hätten im *in situ* Experiment beobachtet werden müssen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich bei diesen Bedingungen kein Deuterium in die Tetraederlücken einlagert.

Allerdings konnten die in der Literatur angegebenen Bedingungen auch nie alle gleichzeitig erreicht werden.

5.2 *In situ* Deuterierung von Li_3N

Li_3N wurde mittels *in situ* Neutronenpulverdiffraktion in der Sapphireinkristalldruckzelle untersucht. Der Deuteriumdruck betrug 10 bar. Abb. 30 zeigt als Falschfarbenbild

Diffraktogramme im zeitlichen bzw. im Temperaturverlauf.

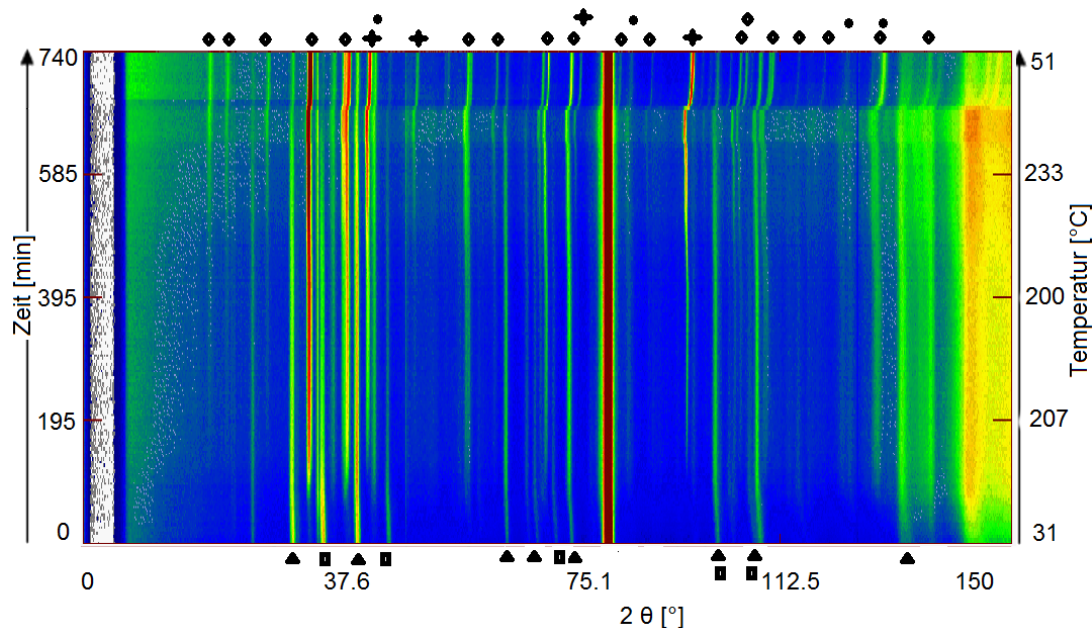


Abbildung 30: Falschfarbenbild der Deuterierung von Li_3N . Dreieck: $\text{Li}_3\text{N } P6/mmm$, Viereck: $\text{Li}_3\text{N } P6_3/mmc$, Kreis: Li_2O , Stern: LiD , Raute: LiND_2 . $\lambda = 1.8677(2) \text{ \AA}$, $p(\text{D}_2) = 10 \text{ bar}$

Nach ca. 120 Minuten beginnt die Bildung der LiND_2 Phase. Außerdem scheint die Intensität der Li_2O Phase während der Reaktion anzusteigen. Möglicherweise ist noch etwas Sauerstoff im Edukt vorhanden.

Abb. 31 zeigt die mittels Topas [91] verfeinerten Phasenanteile der während der Reaktion auftretenden Spezies:

Zu Beginn der Reaktion ist neben Li_3N auch Li_2O vorhanden. Li_3N kommt hier zusätzlich in zwei verschiedenen Modifikationen vor. Einmal die bei Normalbedingungen stabile Form Li_3N Typ, Raumgruppe $P6/mmm$ [79]. Die zweite Modifikation hat die Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Na_3As -Typ) und stellt die Hochdruckmodifikation des Li_3N dar [78]. Li_2O nimmt zu Beginn der Reaktion in gleichem Maße zu, wie die Hochdruckmodifikation von Li_3N an Intensität abnimmt. Möglicherweise ist der Sauerstoff also in der Hochdruckmodifikation enthalten. Aus den Resten der Hochdruckphase und der Normalphase Li_3N bildet sich dann LiND_2 . Außerdem entsteht kontinuierlich LiD , aus dem aus Li_3N infolge

der Deuterierung herausgelösten Lithium.

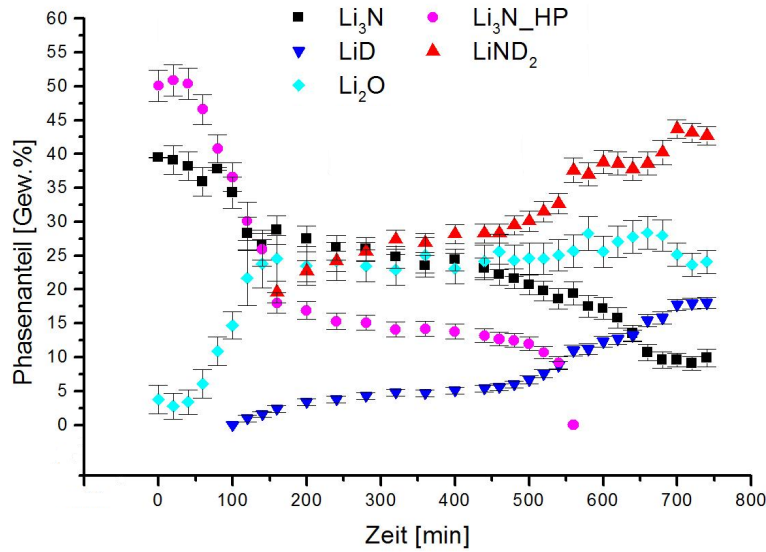


Abbildung 31: Auftragung der verfeinerten Phasenanteile in Gewichts-% der *in situ* Deuterierung von Li_3N .

Die beiden teilhydrierten Phasen Li_2ND und LiND_2 unterscheiden sich diffraktographisch nur wenig. Li_2ND ist eine kubische Phase ($Fm\bar{3}m$) mit $a = 5.0769 \text{ \AA}$. LiND_2 wiederum ist eine tetragonale Phase ($I\bar{4}$) mit $a = 5.037 \text{ \AA}$ und $c = 10.278 \text{ \AA}$. Letztere entsteht offensichtlich aus der Verdopplung einer Achse bei Li_2ND . Daraus resultiert eben auch, dass es zwar möglich ist, LiND_2 oder Li_2ND eindeutig zu identifizieren, aber geringe Mengen Li_2ND neben LiND_2 sind aus den vorhandenen Daten nicht eindeutig zu bestimmen. Zwar erhält man eine Verbesserung des R_{wp} Wertes der Rietveld Verfeinerung um ca. 0.2 Prozentpunkte, wenn man neben LiND_2 auch Li_2ND im Modell belässt. Diese Verbesserung erscheint jedoch nicht signifikant um die Existenz der Phase zu belegen. Gerade zu Beginn der Reaktion ist es jedoch möglich, dass nicht LiND_2 sondern Li_2ND vorliegt. Beide Modelle liefern vergleichbare Anpassungen.

Abb. 32 zeigt die Abhängigkeit der relativen Zellvolumina von Li_3N , Li_2ND , LiND_2 und der Hochdruckmodifikation von Li_3N von der Temperatur.

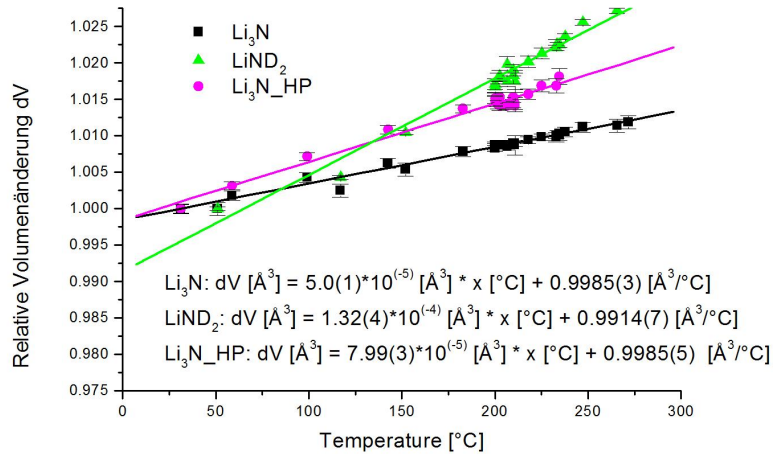


Abbildung 32: Relatives Zellvolumen in Abhängigkeit von der Temperatur bei der *in situ* Deuterierung von Li_3N . Das Zellvolumen ist normiert auf das jeweilige Zellvolumen bei Raumtemperatur.

Li_3N , LiND_2 und die Hochdruckmodifikation von Li_3N zeigen annähernd lineares Verhalten. Die Ausdehnung von LiND_2 ist um eine Größenordnung höher als bei beiden Li_3N Phasen. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass in LiND_2 eine molekulare Baueinheit, ND_2^- , vorliegt. Da diese bei erhöhter Temperatur neben Schwingungs- auch Rotationsfreiheitsgrade besitzt, ist ein erhöhter Auslenkungsparameter plausibel und dadurch auch ein größerer Effekt auf die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten.

Bei hohen Deuteriumdrücken findet man keine (Misch)Imide wie in [82]. Auch Li_4ND ist nicht entstanden, stattdessen findet man LiND_2 die wasserstoffreichste, feste Phase des Systems Li-N-H. Verantwortlich dafür ist der um den Faktor 20 höhere Wasserstoffpartialdruck bei der Reaktion, welcher die Bildung von LiND_2 favorisiert. Für die Rehydrierung eines eventuellen Wasserstoffspeichers wären höhere Drücke insofern von Vorteil, als dass die Zwischenstufe (s. Gleichung 6) über das Imid entfällt und man direkt das gewünschte Amid erhält. Dieses hat zum einen einen höheren Wasserstoffgehalt und zum anderen gibt es diesen bei niedrigeren Temperaturen wieder ab als das Imid [81].

Die Abbildungen Abb. 33 bis Abb. 35 zeigen je einen typischen Rietveld Plot der Deuterierung von Li_3N , die Tabellen Tab. 9 bis Tab. 11 enthalten die zugehörigen verfeinerten Strukturparameter.

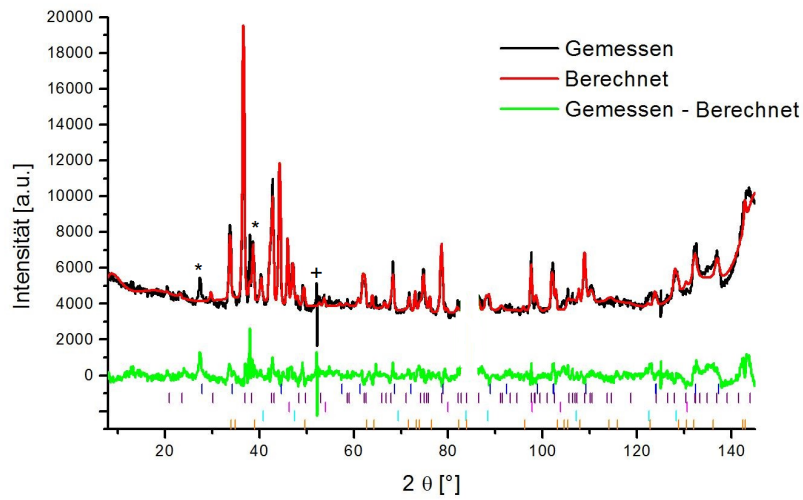


Abbildung 33: Ausgewählte Rietveld Verfeinerung der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von Li_3N nach 280 Minuten. Bragg Marker: blau: Li_3N , violett: LiND_2 , magenta: LiD , türkis: Li_2O , orange: Li_3N HP. Unbekannte Phase: *. Detektorfehler: +. Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

Tabelle 9: Verfeinerte Strukturparameter von LiND_2 nach 280 min. $T = 201^\circ\text{C}$.

Atom	Wyck. Pos.	x	y	z	therm. Auslenk. [\AA^2]
N	8g	0.21(1)	0.250(9)	0.157(9)	5.0(4)
D1	8g	0.169(9)	0.396(9)	0.070(4)	4.8(5)
D2	8g	0.27(2)(5)	0.21(1)	0.124(4)	4.8(5)
Li1	4e	0	0	0.24(2)	0.8(2)
Li2	2c	0	1/2	1/4	0.8(2)
Li3	2a	0	0	0	0.8(2)
a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	V [\AA^3]		
5.072(1)	5.072(1)	10.270(4)	264.3(1)		

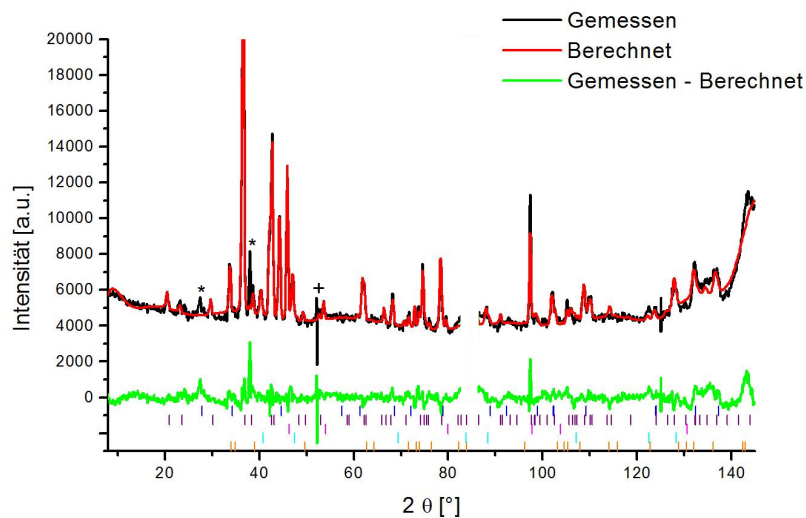


Abbildung 34: Ausgewählte Rietveld Verfeinerung der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von Li_3N nach 560 Minuten. Bragg Marker: blau: Li_3N , violett: LiND_2 , magenta: LiD , türkis: Li_2O , orange: Li_3N HP. Unbekannte Phase: *. Detektorfehler: +. Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

Tabelle 10: Verfeinerte Strukturparameter von LiND_2 nach 560 min. $T = 234^\circ\text{C}$.

Atom	Wyck. Pos.	x	y	z	therm. Auslenk. [\AA^2]
N	8g	0.231(5)	0.237(7)	0.148(2)	4.0(3)
D1	8g	0.228(8)	0.327(6)	0.0827(4)	5.2(3)
D2	8g	0.347(7)	0.129(9)	0.088(4)	5.2(3)
Li1	4e	0	0	0.24(1)	1.0(3)
Li2	2c	0	1/2	1/4	1.0(3)
Li3	2a	0	0	0	1.0(3)
a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	V [\AA^3]		
5.072(1)	5.072(1)	10.270(4)	264.3(1)		

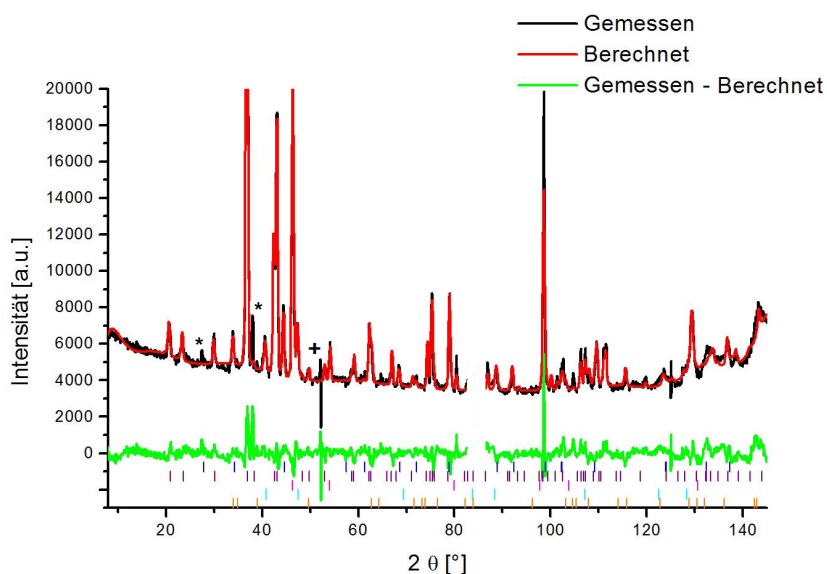


Abbildung 35: Ausgewählte Rietveld Verfeinerung der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von Li_3N nach 740 Minuten. Bragg Marker: blau: Li_3N , violett: LiND_2 , magenta: LiD , türkis: Li_2O , orange: Li_3N HP. Unbekannte Phase: *. Detektorfehler: +. Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

Tabelle 11: Verfeinerte Strukturparameter von LiND_2 nach 740 min. $T = 51^\circ\text{C}$.

Atom	Wyck. Pos.	x	y	z	therm. Auslenk. [\AA^2]
N	8g	0.233(3)	0.266(3)	0.1338(9)	3.1(2)
D1	8g	0.237(4)	0.347(3)	0.057(1)	5.2(2)
D2	8g	0.358(5)	0.141(6)	0.120(2)	5.2(2)
Li1	4e	0	0	0.273(6)	0.3(2)
Li2	2c	0	1/2	1/4	0.3(2)
Li3	2a	0	0	0	0.3(2)
a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	V [\AA^3]		
5.0410(4)	5.0410(4)	10.224(1)	259.81(5)		

Bei $52.2^\circ 2\theta$ erkennt man ein Artefakt, welches vom Detektor stammt. Der Detektor des D20 weist einige solcher Artefakte auf, die meisten können jedoch mathematisch bereinigt werden. Bei 27.5° und $38.1^\circ 2\theta$ ist eine nicht zugeordnete Phase zu sehen. Da diese Signale sich über den gesamten Reaktionsverlauf nicht ändern und auch keiner Phase des Systems Li-N-H-O zugeordnet werden konnten, handelt es sich vermutlich um Einkristallreflexe. Die Datenqualität ist eher durchschnittlich, weswegen die verfeinerten Atomlagen vermutlich einen größeren Fehler aufweisen als es die Rietveld Analyse vorgibt. Außerdem besteht bei Verfeinerungen mit Topas [91], welches einem Fundamentalparameteransatz folgt, immer das Problem, zunächst das Diffraktometer beschreiben zu müssen. Das D20 lässt sich zwar hinreichend genau, aber nicht so exakt beschreiben wie ein Röntgendiffraktometer. Andererseits handelt es sich bei Li, N und D um sehr leichte Atome. Es ist also nicht unmöglich, dass sich die Atomlagen derart stark ändern. Bei der thermischen Auslenkung fällt auf, dass N und D einen sehr hohen Debye Waller Faktor haben, während Li einen kaum von 0 verschiedenen besitzt. Wenngleich die Absolutwerte wahrscheinlich falsch sind, so ist hier wiederum auffällig, dass die ND_2 Moleküleinheit fast eine Größenordnung höhere Auslenkung aufweist als die atomare Li Spezies - genau wie bei der Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temperatur. In Li_3N sind die B-Werte von Stickstoff bei Raumtemperatur nur etwa halb so groß wie in LiND_2 . Dies spricht ebenso für eine stärkere Lokalisierung der Atome gegenüber den molekularen Baueinheiten. Da LiND_2 eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweist [92], resultieren daraus die ungenau bestimmten Atompositionen des Li, insbesondere bei hohen Temperaturen, womöglich durch hohe Mobilitäten der Lithiumionen im Kristall. Außerdem ist die thermische Auslenkung der Li Atome in Li_3N bei Raumtemperatur sehr groß ($16.0(1.2) \text{ \AA}^2$). Verantwortlich hierfür ist ebenfalls die hohe Mobilität der Li Ionen im Li_3N Kristall. Gerade wenn es schwierig ist, aufgrund der Delokalisierung von Atomen die interatomaren Abstände genau zu bestimmen, kann die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter Hinweise auf die Bindungssituation geben.

5.3 *In situ* Deuterierung von Li_9Al_4

Die Deuterierung von Li_9Al_4 wurde bei 50 bar D_2 Druck in der Saphirdruckzelle durchgeführt. Abb. 36 zeigt als Falschfarbenbild den Reaktionsfortschritt, Abb. 37 zeigt die relativen Phasenanteile der einzelnen bei der Reaktion auftretenden Phasen.

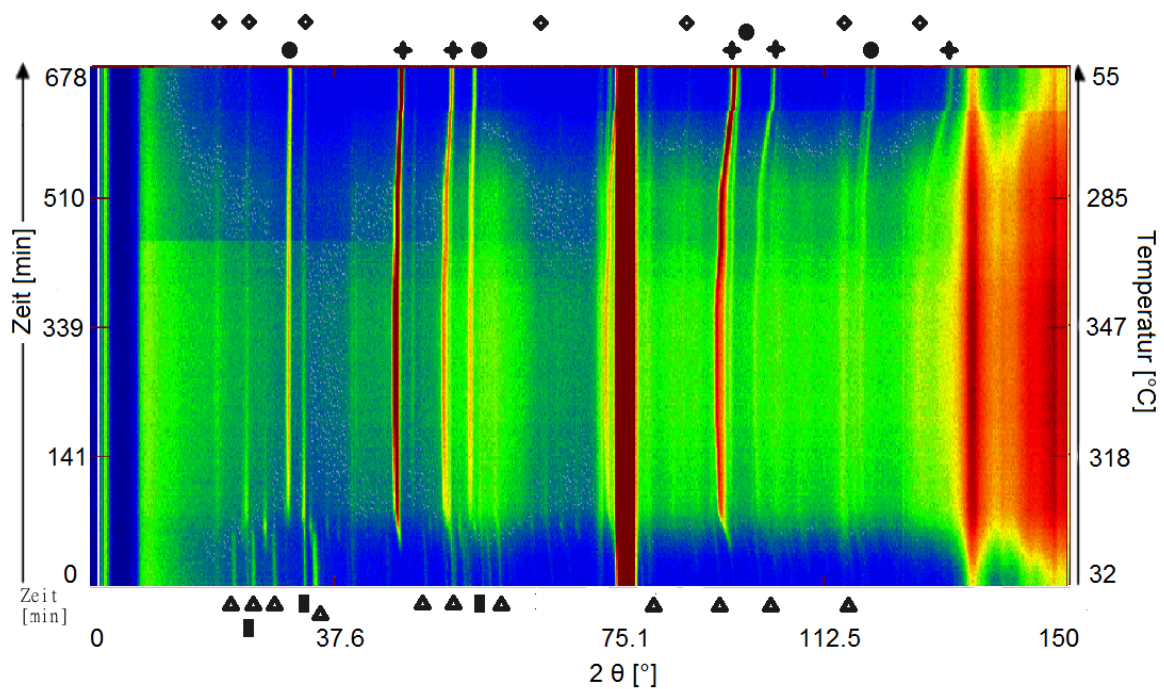


Abbildung 36: Falschfarbenbild der Deuterierung von Li_9Al_4 . Dreieck: Li_9Al_4 , Viereck: Li_3Al_2 , Kreis: LiAl , Stern: LiD , Raute: Li_2Al . $\lambda = 1.86802(5) \text{ \AA}$, $p(\text{D}_2) = 50 \text{ bar}$

Bei 80 und bei 130-150° 2θ findet man die Einkristallreflexe des Saphirs. Die Signale von Li_9Al_4 und Li_3Al_2 sind relativ schwach, LiD dagegen wird schnell zur intensivsten Phase. Das intermediär auftretende Li_2Al kann hier über einen relativ langen Zeitraum verfolgt werden, die Signale sind aber ebenfalls vergleichsweise schwach. LiAl kann hier fast nur an einem Signal bei 57° 2θ erkannt werden, teilweise überlagert LiAl auch mit LiD .

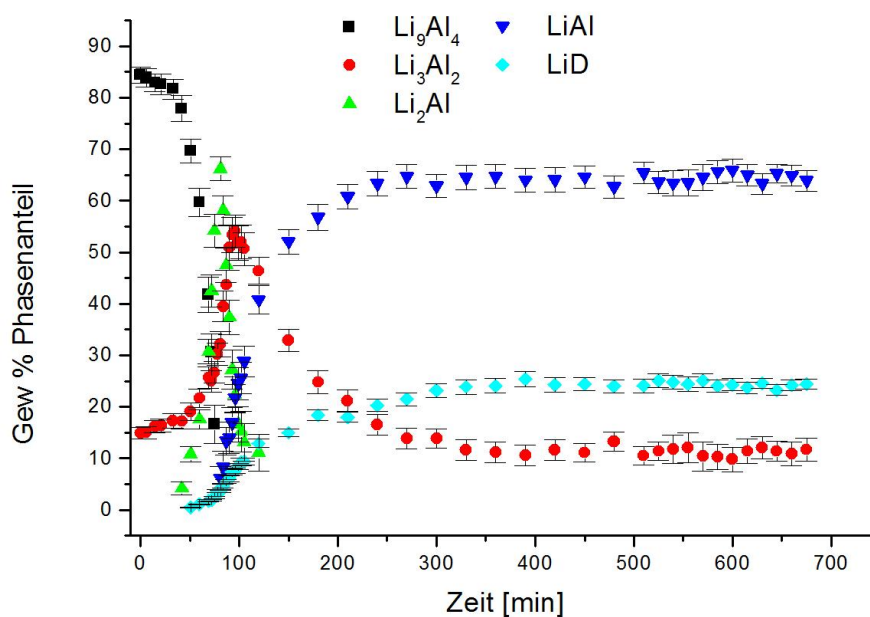


Abbildung 37: Auftragung der verfeinerten Phasenanteile in Gewichts-% der *in situ* Deuterierung von Li_9Al_4 .

Fast über den gesamten Bereich findet man LiD , welches aus allen anderen Phasen entsteht und so stetig zunimmt. Nach ca. 80 Minuten tritt erstmals LiAl auf, welches sich aus Li_3Al_2 und Li_2Al bilden kann. Auch die Phasenanteile von LiAl nehmen bis zum Abbruch der Reaktion zu. Li_3Al_2 ist als Nebenphase schon zu Beginn vorhanden und nimmt dann relativ betrachtet zu. Die Ursache hierfür liegt in den relativ leichten Reaktionsprodukten.

Der Bereich von 0 bis 120 Minuten ist in Abb. 38 nochmals vergrößert dargestellt, um den Verlauf der lithiumreichen Phasen zu veranschaulichen.

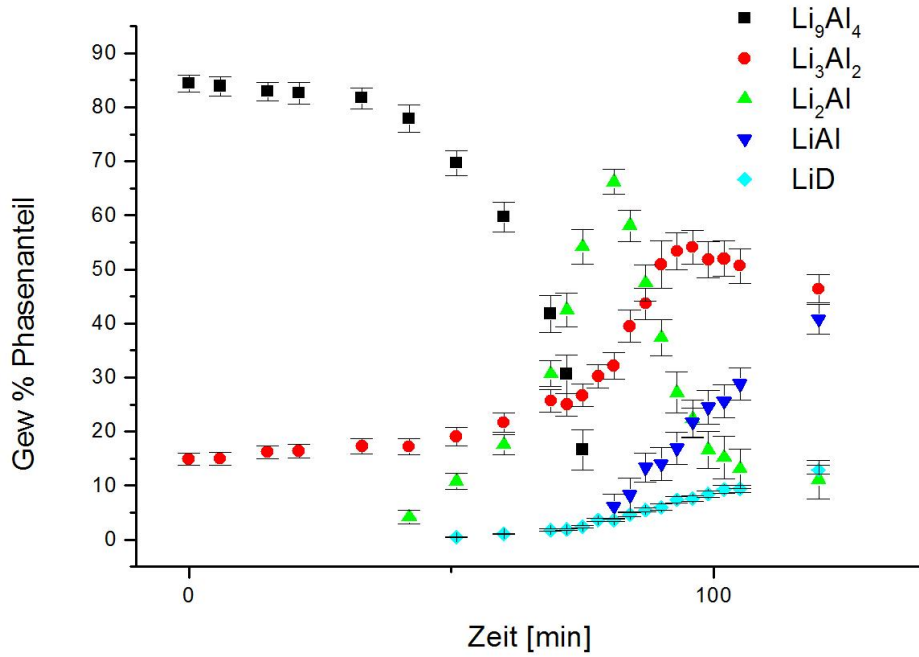
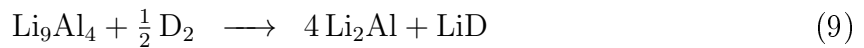


Abbildung 38: Auftragung der verfeinerten Phasenanteile in Gewichts-% der *in situ* Deuterierung von Li_9Al_4 , Ausschnitt der ersten 120 Minuten.

Li_2Al bildet sich aus Li_9Al_4 , erkennbar daran, dass Li_9Al_4 gerade dann verschwindet (bei ca. 80 Minuten), wenn Li_2Al sein Maximum durchläuft. Anschließend sinkt auch die Menge Li_2Al wieder ab, während diejenige von LiAl genau dann anzusteigen beginnt. Somit ergibt sich folgende Reaktionsfolge:



In Abb. 39 sind die verfeinerten Gitterparameter sowie das Zellvolumen von Li_9Al_4 gegen die Temperatur aufgetragen.

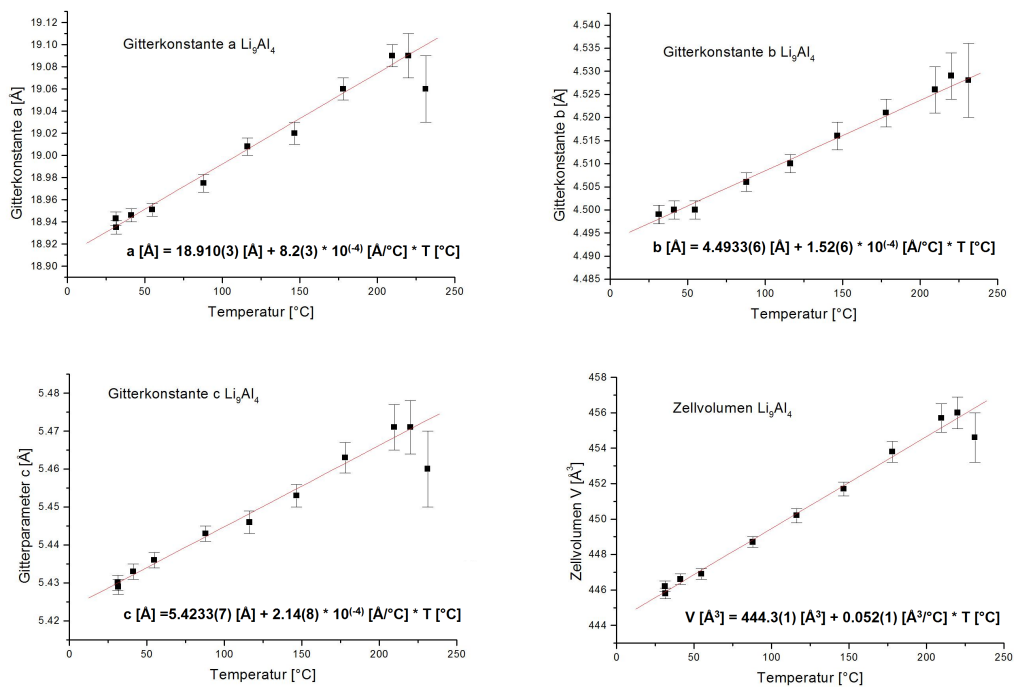


Abbildung 39: Auftragung der verfeinerten Gitterparameter und des Zellvolumens von Li_9Al_4 gegen die Temperatur im Laufe der *in situ* Deuterierung von Li_9Al_4 .

Mit Ausnahme des letzten Punktes, welcher bei der Anpassung nicht miteinbezogen wurde, liegen alle Messwerte auf einer Gerade. Li_9Al_4 dehnt sich also linear mit der Temperatur aus unter der Voraussetzung, dass kein Deuterium aufgenommen wurde. Es gibt aber auch keinen Hinweis auf eine Wasserstoffaufnahme.

In Abb. 40 sind die verfeinerten Gitterparameter sowie das Zellvolumen von Li_2Al gegen die Temperatur aufgetragen.

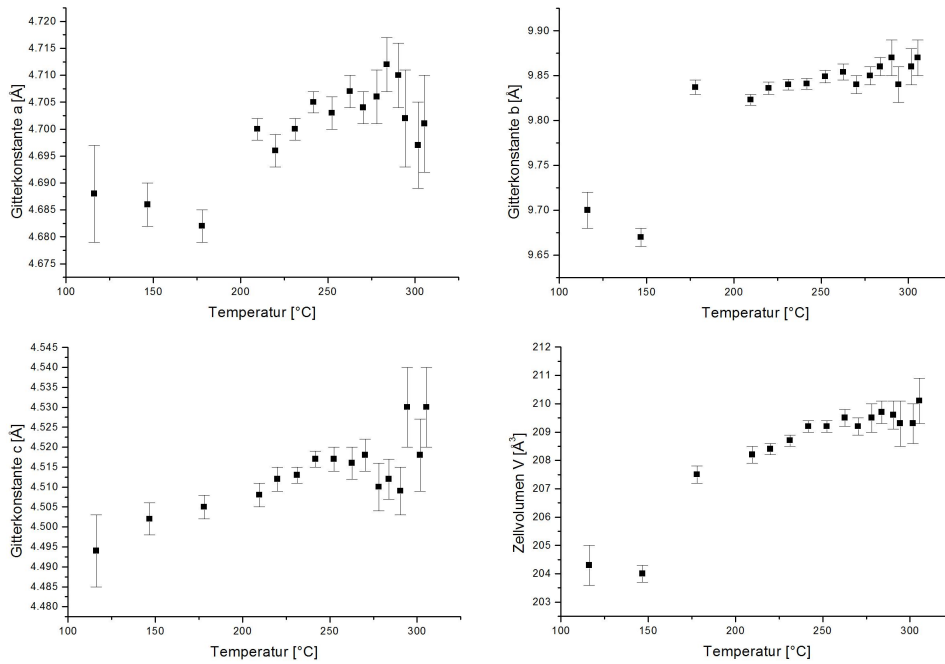


Abbildung 40: Auftragung der verfeinerten Gitterparameter und des Zellvolumens von Li_2Al gegen die Temperatur im Laufe der *in situ* Deuterierung von Li_9Al_4 .

Im Gegensatz zu Li_9Al_4 , verhalten sich die einzelnen Zellparameter von Li_2Al nicht linear, zumindest nicht über den gesamten Temperaturbereich. Die Parameter a und c verhalten sich bei höheren Temperaturen scheinbar umgekehrt, c dehnt sich stärker aus als bei niedrigeren Temperaturen, a schwächer. Bei a und b passen die frühen Messwerte nicht zu den späteren. Die Werte sind mit relativ großen Fehlern behaftet, gerade wenn sich die Phase aus dem Untergrund erhebt oder gegen Ende wieder darin verschwindet. So könnte man lineares Verhalten des gesamten Zellvolumens annehmen, wenn man nur den mittleren Bereich betrachtet. Der Sprung könnte aber auch durch die Aufnahme von Deuterium zustande kommen. Durch das schlechte Signal-zu-Rauschen Verhältnis lässt sich aber keine sichere Aussage treffen.

Die Abbildungen Abb. 41 und Abb. 42 zeigen typische Rietveld Verfeinerungen der auftretenden Phasen bei der Deuterierung von Li_9Al_4 . Die Tabellen Tab. 12 und Tab. 42 fassen die verfeinerten Strukturparameter der jeweiligen Hauptphasen zusammen.

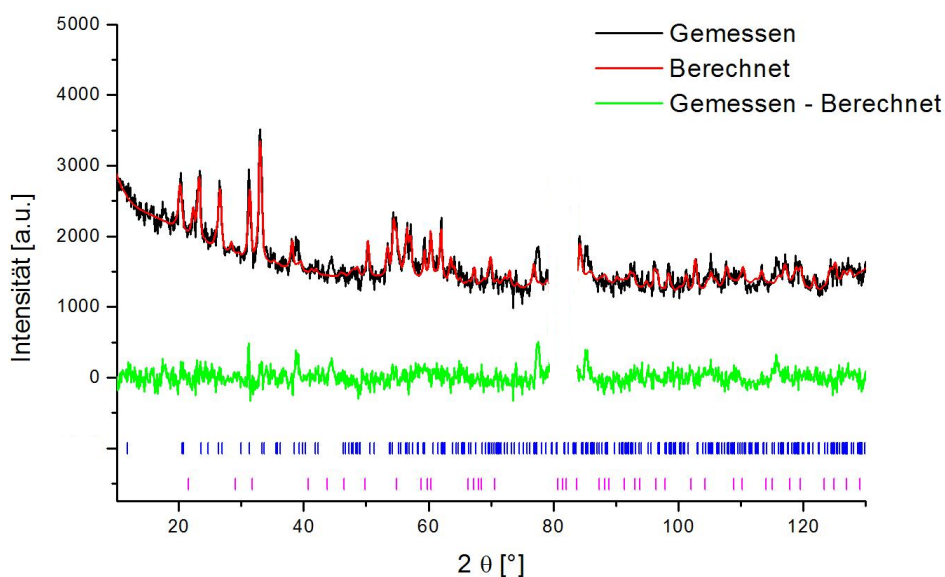


Abbildung 41: Ausgewählte Rietveld Verfeinerung der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von Li_9Al_4 vor Beginn der Reaktion. Bragg Marker: blau: Li_9Al_4 , magenta: Li_3Al_2 . Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

Tabelle 12: Verfeinerte Strukturparameter von Li_9Al_4 nach 0 min. $T = 31^\circ\text{C}$

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	therm. Auslenk. [\AA^2]
Li2	4i	0.097(3)	0	0.66(1)	2.4(6)
Al1	4i	0.149(2)	0	0.201(6)	2.3(5)
Li4	4i	0.309(3)	0	0.49(1)	2.4(6)
Al2	4i	0.388(2)	0	0.055(6)	2.3(5)
Li5	4i	0.532(3)	0	0.34(1)	2.4(6)
Li3	4i	0.776(3)	0	0.15(1)	2.4(6)
Li1	2a	0	0	1/4	2.4(6)
a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	V [\AA^3]		
18.934(6)	4.450(1)	5.430(2)	446.0(2)		

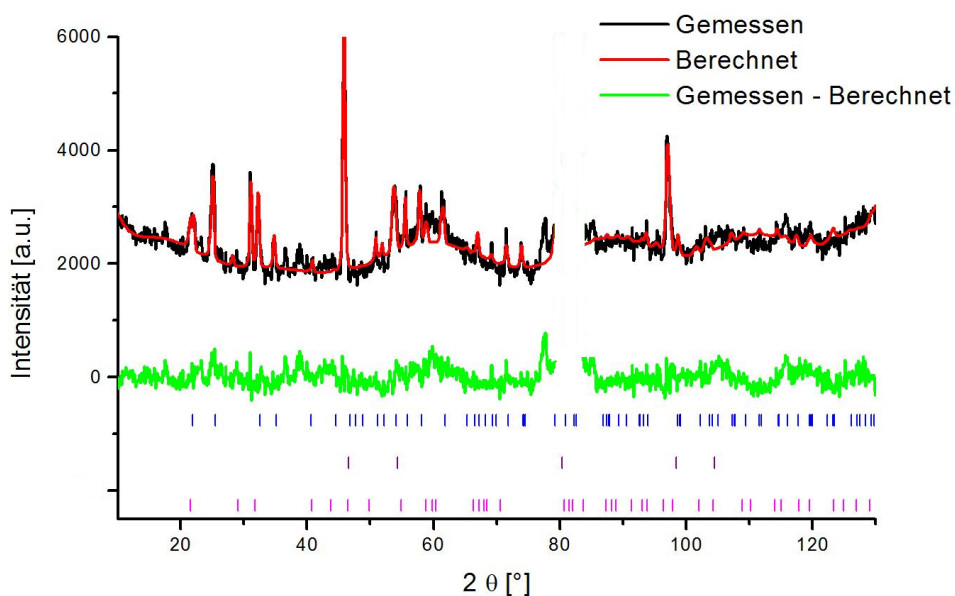


Abbildung 42: Ausgewählte Rietveld Verfeinerung der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von Li_9Al_4 nach 78 Minuten. Bragg Marker: blau: Li_2Al , Lila: LiD , magenta: Li_3Al_2 . Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

Tabelle 13: Verfeinerte Strukturparameter von Li_2Al nach 78 min. $T = 241^\circ\text{C}$

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	therm. Auslenk. [\AA^2]
Al	4c	0	0.075(5)	1/4	4.2(9)
Li1	4c	0	0.405(6)	1/4	4(1)
Li2	4c	0	0.764(7)	1/4	4(1)
a [\AA]	b [\AA]	c [\AA]	V [\AA^3]		
4.706(2)	9.844(5)	4.517(2)	209.2(2)		

Da die Probenmenge relativ gering war und es sich bei Li_9Al_4 und Li_2Al um relativ niedersymmetrische Phasen handelt, ist das Signal-zu-Rauschen Verhältnis eher schlecht. Im Vergleich zu Literaturwerten weichen die verfeinerten Atompositionen trotzdem nur

leicht ab (ca. 10%).

Abb. 43 zeigt die Rietveld Verfeinerung des Neutronenpulverdiffraktogramms gegen Ende der Deuterierung (nach 600 Minuten) von Li_9Al_4 .

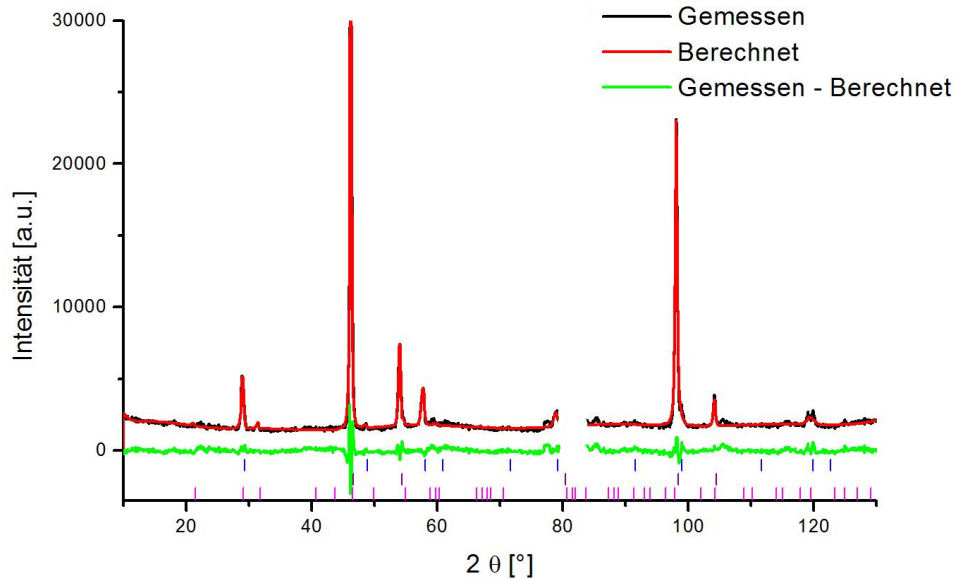


Abbildung 43: Ausgewählte Rietveld Deuterierung der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von Li_9Al_4 nach 600 Minuten. Bragg Marker: blau: LiAl , violett: LiD , magenta: Li_3Al_2 . Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

Die Hauptphasen sind LiD und LiAl . Da beide Strukturen keine freien Lageparameter besitzen, wurden nur die Gitterparameter verfeinert. Diese ergaben sich für LiAl zu: $a = 6.387(1) \text{ \AA}$, $V = 260.5(1) \text{ \AA}^3$. Dies entspricht bei Raumtemperatur etwa einer Phase der Zusammensetzung $\text{Li}_{1,05}\text{Al}$. Dies ist auf die lithiumreichen Edukte zurückzuführen. Bei längerer Reaktionsdauer würde sich das LiAl wiederum zu LiAl mit kleinerer Gitterkonstante und LiD zersetzen (vgl. Kap. 5.5).

5.4 *In situ* Deuterierung von Li_3Al_2

Abb. 44 zeigt als Falschfarbenbild den Gang der Diffraktogramme während der Reaktion mit der Zeit bzw. der Temperatur. Bei der Reaktion in der Saphirdruckzelle (GlaBa06, vgl. Kap. 8.4) wurde ein Druck von 50 bar Wasserstoff angelegt, im Laufe der Reaktion auf 70 bar erhöht, und mittels Laserheizung auf 290 °C aufgeheizt.

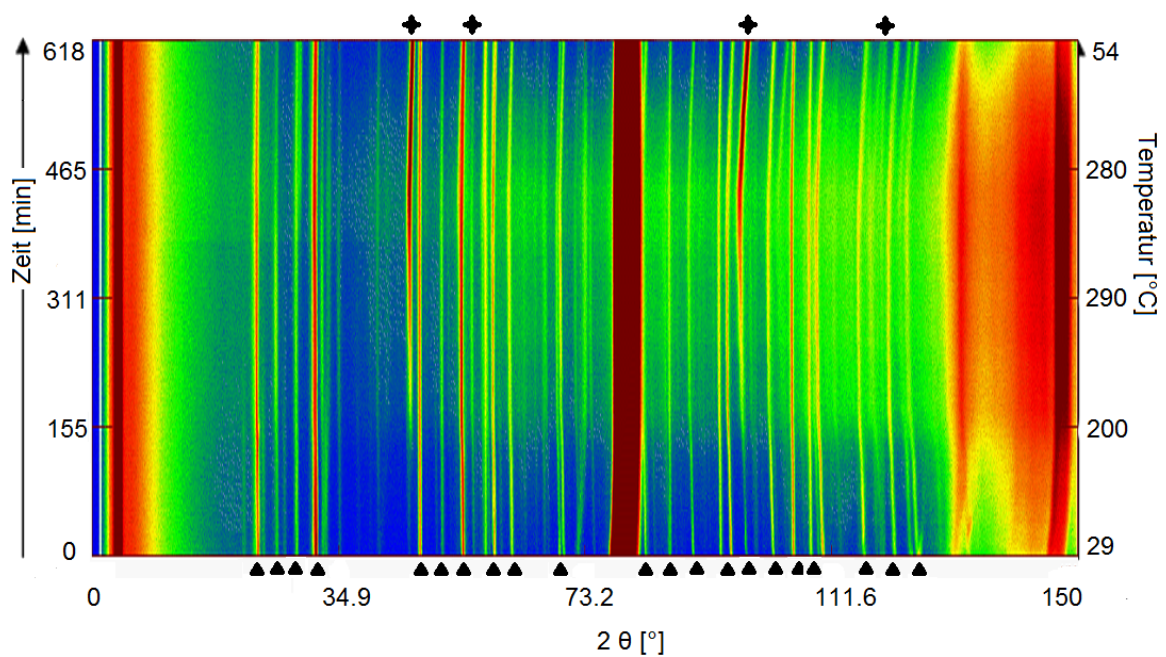


Abbildung 44: Falschfarbenbild der Deuterierung von Li_3Al_2 . Dreieck: Li_3Al_2 , Stern: LiD.

$$\lambda = 1.86714(5) \text{ p}(\text{D}_2 = 50 \text{ bar})$$

Bei ca. 80 2θ und 130-150 2θ sind in Rot die Einkristallreflexe der Saphirdruckzelle zu sehen. Bei niedrigen 2θ Werten scheint, von der Bildung von LiD abgesehen, fast keine Reaktion stattzufinden. Bei hohen 2θ Werten kann man jedoch zumindest schon erahnen, dass die Signale von Li_3Al_2 leicht nach rechts, also zu kleinerer Gitterkonstante hin verschoben sind.

Abb. 45 zeigt die Abhängigkeit der Gitterkonstante a von Li_3Al_2 von der Temperatur, Abb. 46 zeigt die Abhängigkeit des Zellvolumens von der Temperatur.

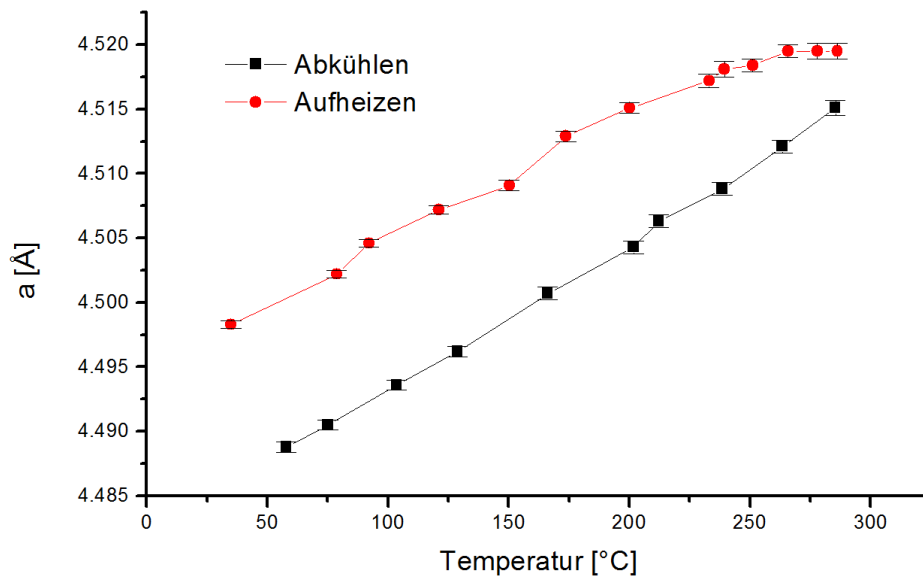


Abbildung 45: Auftragung des Gitterparameters a von Li_3Al_2 während der Deuterierung in Abhängigkeit von der Temperatur.

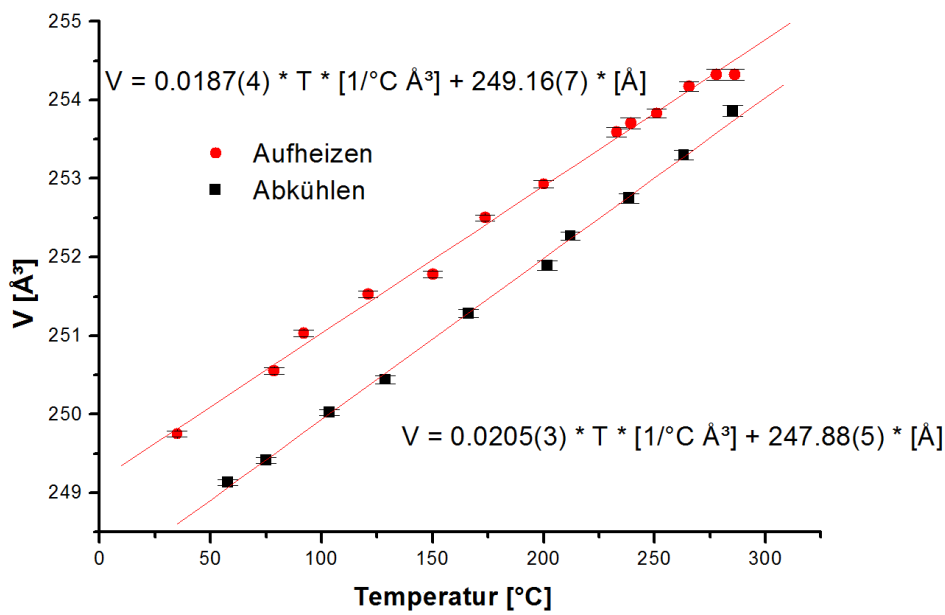


Abbildung 46: Auftragung des Zellvolumens von Li_3Al_2 während der Deuterierung in Abhängigkeit von der Temperatur sowie linearer Fit von Aufheiz- und Abkühlkurve.

Die relative Änderung des Zellvolumens liegt bei ca. $6 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$, was im Größenbereich einer reinen Temperaturabhängigkeit liegt. Die Phase nimmt also keinerlei Wasserstoff auf. Bei der Reaktion entsteht LiD. Das Zellvolumen nimmt von 249.75 \AA^3 zu Beginn der Reaktion um 0.62 \AA^3 auf 249.13 \AA^3 zum Ende hin ab. Ähnlich wie bei LiAl wird auch hier zunächst Lithium aus der intermetallischen Phase herausgelöst und bildet dann LiD. Eine Phase LiAl, wie in den *ex situ* Hydrierungen im Autoklaven, findet man hier jedoch noch nicht.

Abb. 47 und Abb. 48 zeigen typische Rietveld Verfeinerungen der Neutronenpulverdiffraktogramme der Deuterierung von Li_3Al_2 . Abb. 47 stellt den Beginn der Reaktion dar, Abb. 48 zeigt das Diffraktogramm gegen Ende der Reaktion.

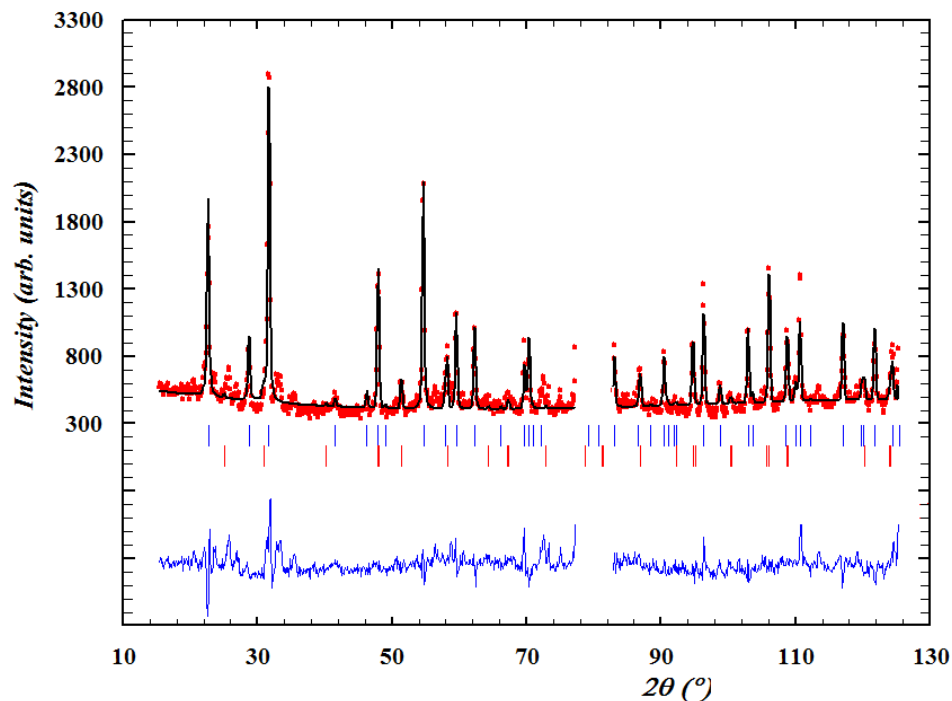


Abbildung 47: Rietveld Verfeinerung des Diffraktogramms zu Beginn der Deuterierung von Li_3Al_2 . Bragg Marker: blau: Li_3Al_2 , rot: Al_3Nb . Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

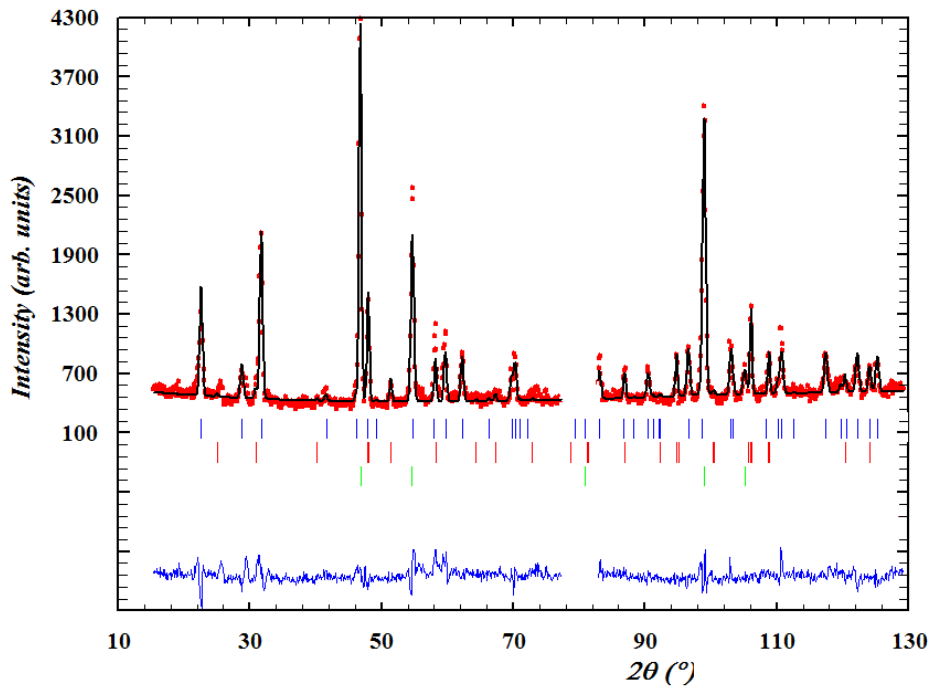


Abbildung 48: Rietveld Verfeinerung des Diffraktogramms gegen Ende der Deuterierung von Li_3Al_2 . Bragg Marker: blau: Li_3Al_2 , rot: Al_3Nb , grün: LiD . Ausgeschnittener 2θ Bereich entspricht dem Einkristallreflex.

Neben einer unbekannt Phase ist aufgrund der Synthese der intermetallischen Phase in Niobampullen noch Al_3Nb vorhanden. Dieses reagiert jedoch nicht mit Wasserstoff bei diesen Bedingungen.

Li_3Al_2 hat zwei freie Lageparameter: Li2 und Al beide auf der Wyckoff Lage 6c (0 0 z). Bei Li2 beträgt $z = 0.4015(10)$, bei Al ist $z = 0.1964(3)$ [23]. Die verfeinerten Lageparameter schwanken zwischen 0.401(1) und 0.409(1) bei Li2 und zwischen 0.193(1) und 0.1972(6) bei Al. In beiden Fällen gibt es keine erkennbare Korrelation mit der Temperatur oder dem Reaktionsfortschritt. Genauso verhält es sich mit den thermischen Auslenkungsparametern.

5.5 *In situ* Deuterierung von LiAl

Die Deuterierung fand in der Saphirdruckzelle (GlaBa08) statt. Abb. 49 zeigt das Diffraktogramm zu Beginn der Reaktion bei Raumtemperatur und 50 bar Wasserstoffdruck.

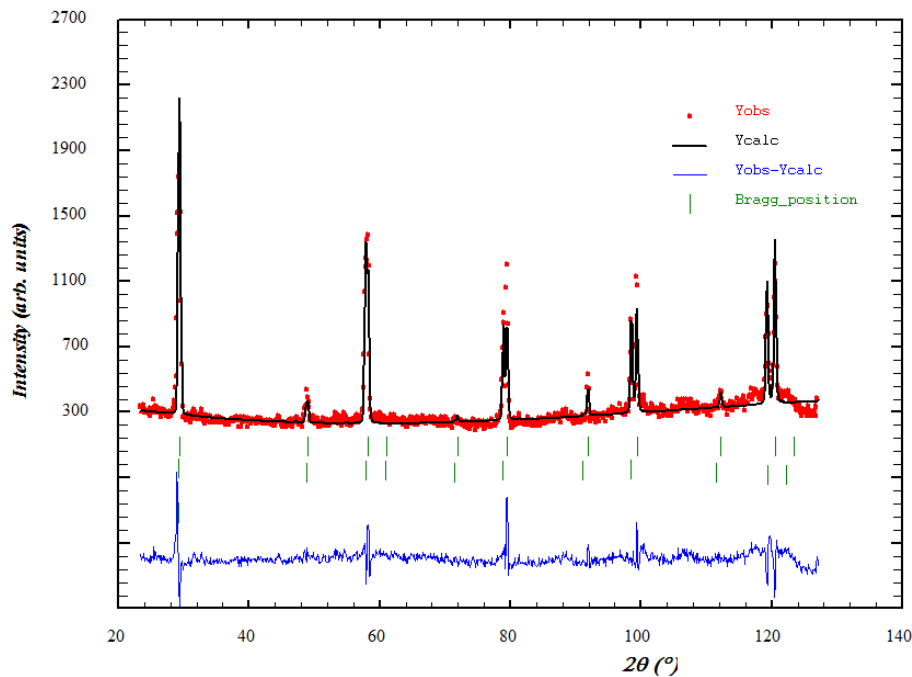


Abbildung 49: Rietveld Verfeinerung des Neutronenpulverdiffraktogrammes von LiAl zu Beginn der Reaktion in der Saphirdruckzelle. Bragg Marker: LiAl (oben) mit $a = 6.3616(2) \text{ \AA}$, LiAl (unten) mit $a = 6.4006(3) \text{ \AA}$. ($T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 1.86773(3) \text{ \AA}$.)

Auffällig ist, dass es scheinbar zwei Phasen LiAl mit unterschiedlichen Gitterkonstanten ($6.4006(3) \text{ \AA}$ und $6.3616(2) \text{ \AA}$) gibt. Diese sind im Röntgenbeugungsbild als Schulter zu erkennen, wie Abb. 50 zeigt. Wann und warum diese zweite Phase entsteht ist unklar, in anderen Ansätzen von LiAl ist sie nicht zu sehen.

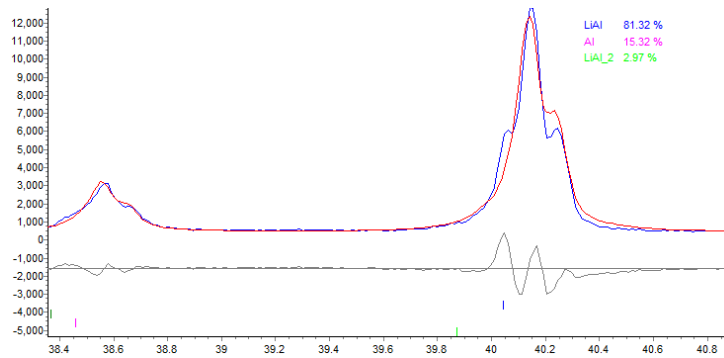


Abbildung 50: Ausschnitt der Rietveld Verfeinerung des Röntgenpulverdiffraktogrammes von LiAl. Bragg Marker: blau LiAl, hellgrün LiAl₂, rosa Al.

Wegen Undichtigkeit der Saphirzelle, mußte die Reaktion vorzeitig abgebrochen werden. Dennoch erkennt man aus dem Neutronenpulverdiffraktogramm aus Abb. 51, dass sich LiD gebildet hat.

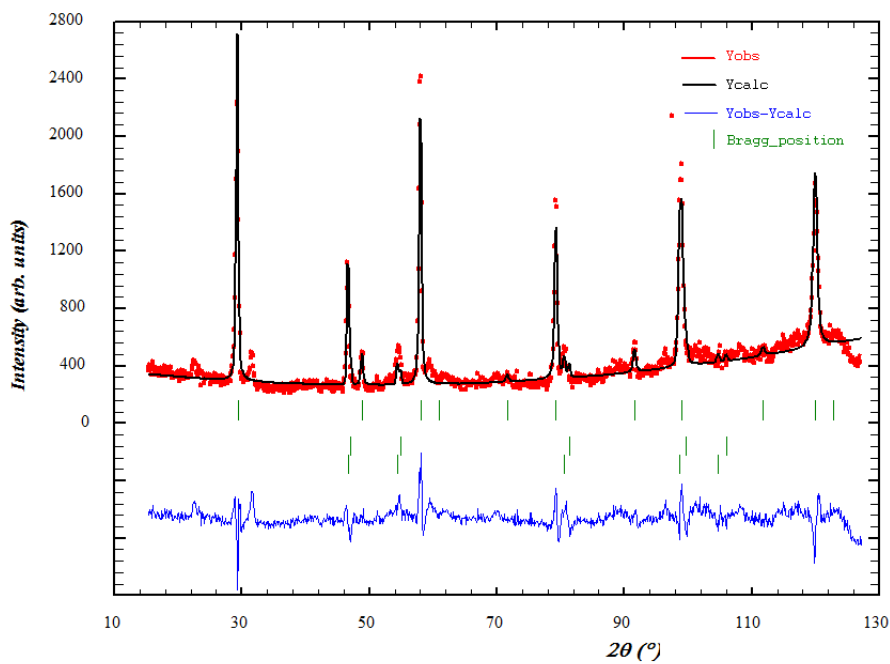


Abbildung 51: Rietveld Verfeinerung des Neutronenpulverdiffraktogrammes von LiAl gegen Ende der Reaktion in der Saphirdruckzelle. Bragg Marker (von oben nach unten) LiAl, Al, LiD ($T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lambda=1.86773(3)\text{ \AA}$).

Weiterhin kann man nur noch eine Phase LiAl identifizieren. Die Gitterkonstante dieser

Phase beträgt $6.3810(4) \text{ \AA}$ und liegt damit fast exakt zwischen den beiden ersten.

Abb. 52 zeigt die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temperatur.

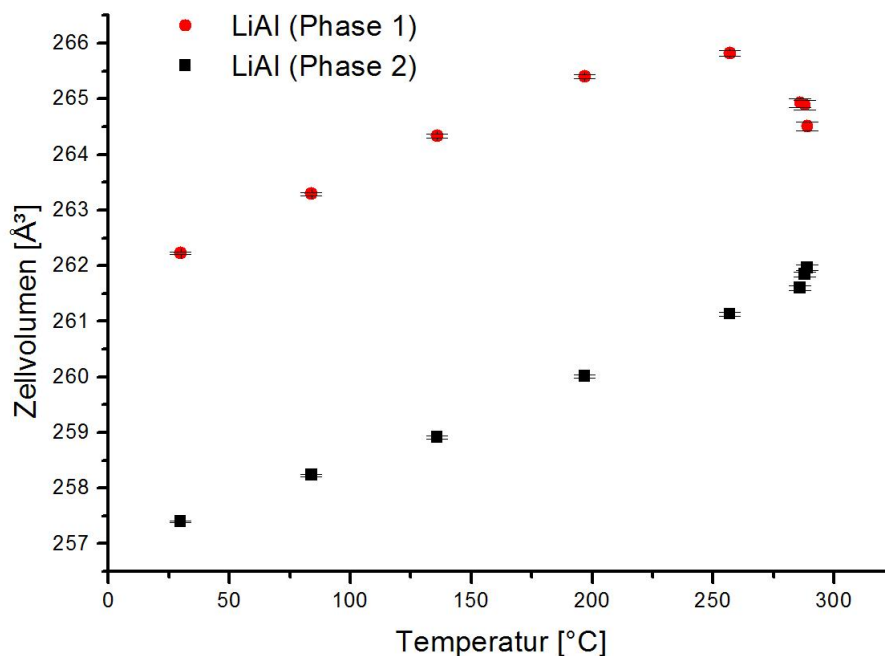


Abbildung 52: Auftragung des Zellvolumens gegen die Temperatur. rot: LiAl mit großer, schwarz: LiAl mit kleinerer Gitterkonstante.

Der Anstieg des Zellvolumens ist zunächst linear. Bei höheren Temperaturen beginnen beide Phasen zusammenzulaufen und streben bereits dem späteren Endwert von $6.3810(4) \text{ \AA}$ zu. Zumindest die Abnahme der größeren Gitterkonstante ist konsistent mit den *ex situ* Experimenten, wonach man LiH und ein LiAl mit kleinerer Elementarzelle erhält, wenn man LiAl hydriert. Die Abnahme des Zellvolumens - bei gleichbleibender Temperatur - von Phase 1 LiAl (rot) ist auch in etwa doppelt so groß wie die Zunahme des Zellvolumens von Phase 2 LiAl (schwarz). Denkbar wäre, dass Phase 1 deutlich lithiumreicher ist, weswegen der Effekt der Reaktion des Li mit Wasserstoff hier deutlicher zutage tritt. Es ist aber auch denkbar, dass beide Phasen nicht mit Wasserstoff, sondern einfach miteinander reagieren - unter gleichzeitiger LiH Bildung. Um hier Klarheit zu gewinnen, wurde das Experiment wiederholt.

Dabei wurde eine Probe $\text{Li}_{1.1}\text{Al}$ am D20 in Grenoble mittels Neutronenpulverdiffraktion

in situ vermessen. Diese wurde in die Saphirdruckzelle GlaBa09 gefüllt und mit 50 bar D_2 Druck beschickt. Mittels Laserheizung wurde die Temperatur erhöht, bis eine Reaktion eintrat.

Abb. 53 zeigt als Falschfarbenbild den Verlauf der Diffraktogramme der Deuterierung gegen die Zeit bzw. die Temperatur.

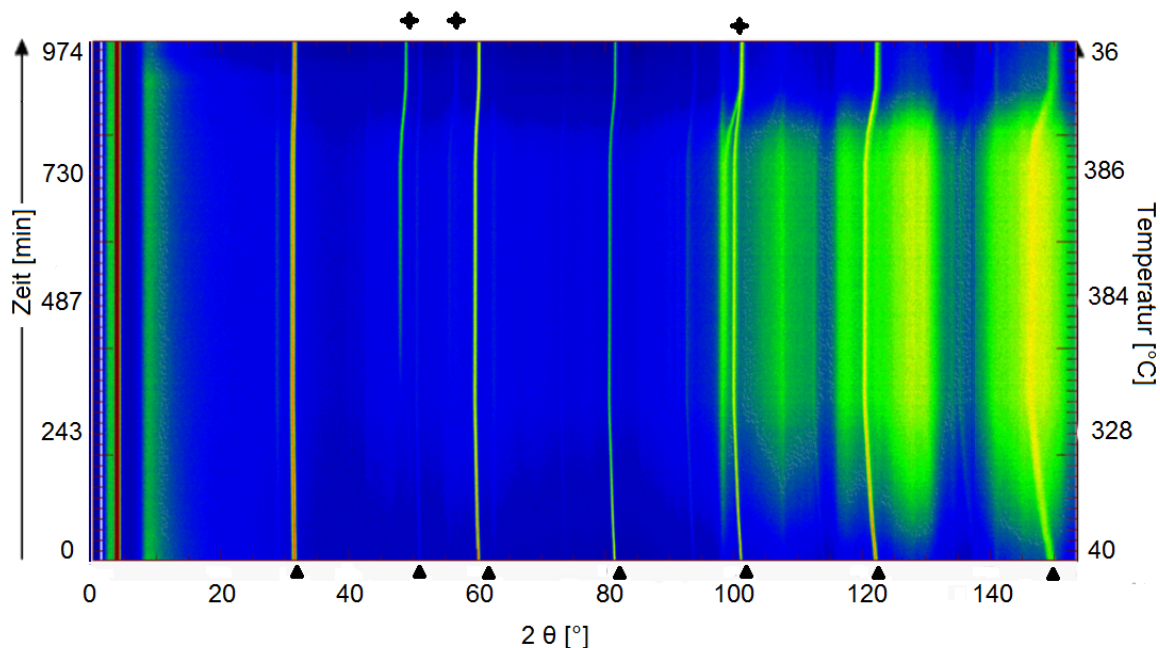


Abbildung 53: Falschfarbenbild der Deuterierung von LiAl. Dreieck: LiAl, Stern: LiD.

$$\lambda = 1.86774(3) \text{ \AA}, p(D_2) = 50 \text{ bar}$$

GlaBa09 besitzt im Gegensatz zu beispielsweise GlaBa06 eine Bohrung, welche um 15° von der *c*-Achse des Saphir weggekippt ist. Dadurch gelingt es, ein Diffraktogramm, welches fast frei von Einkristallreflexen ist, zu erhalten. Erhöht man jedoch die Temperatur, machen sich wiederum die verstärkten Gerüstschwingungen des Saphirs bemerkbar [93]. Dadurch erhält man bei hohem 2θ einen stark erhöhten Untergrund, im Bild als weit auslaufende grüne Flächen zu erkennen. Ansonsten erkennt man hier schon den Versatz der Signale der LiAl Phase zu Beginn und Ende der Reaktion sowie den Beginn der Bildung von LiD nach ca. 480 Minuten bzw. ab 370°C . Dies ist ein Unterschied zu früheren *in situ* Experimenten. So begann die Bildung von LiD dort bereits ab ca. 257°C . Dies ist möglicherweise auf die lange Temperzeit und das langsame Abkühlen bei der Synthese dieser

LiAl Phase zurückzuführen, da so mögliche Defekte in der Struktur ausgeheilt wurden. Gerade diese Defekte sorgen aber wahrscheinlich dafür, dass die Reaktion mit Wasserstoff früher einsetzen kann.

Den Verlauf der Gitterkonstante a von $\text{Li}_{1,1}\text{Al}$ mit der Temperatur zeigt Abb. 54:

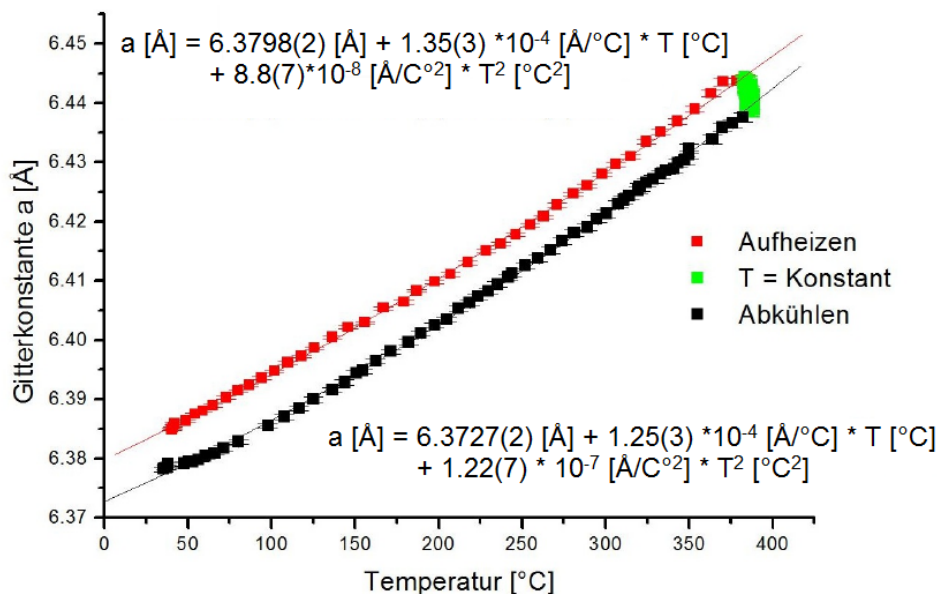


Abbildung 54: Auftragung des verfeinerten Gitterparameters a von LiAl gegen die Temperatur im Laufe der *in situ* Deuterierung von LiAl.

Man sieht deutlich, dass während der Haltezeit die Zelle des LiAl schrumpft und auch nach dem Abkühlen einen um 0.0067 \AA niedrigeren Wert aufweist. Dies stimmt mit den Beobachtungen überein, die auch schon bei *ex situ* Experimenten gemacht wurden.

An Defekten sind bei LiAl zwei Varianten literaturbekannt [21, 28, 30]. Entweder findet man Leerstellen auf Lithiumplätzen V_{Li} oder Li auf Aluminiumplätzen. Im Fall der Stöchiometrie von 1:1 coexistieren beide Defektvarianten nebeneinander. Mit sinkendem Lithiumgehalt dominieren die V_{Li} Defekte, mit steigendem Lithiumgehalt die Li_{Al} Defekte. Aus dem oben beschriebenen Experiment kann gefolgert werden, dass neben der Stöchiometrie auch die Präparation einen Einfluss auf die Defektstruktur der Phase hat. Weiterhin wurden die thermischen Schwingungsfaktoren B für Li und Al verfeinert und in Abb. 55 bzw. Abb. 56 dargestellt.

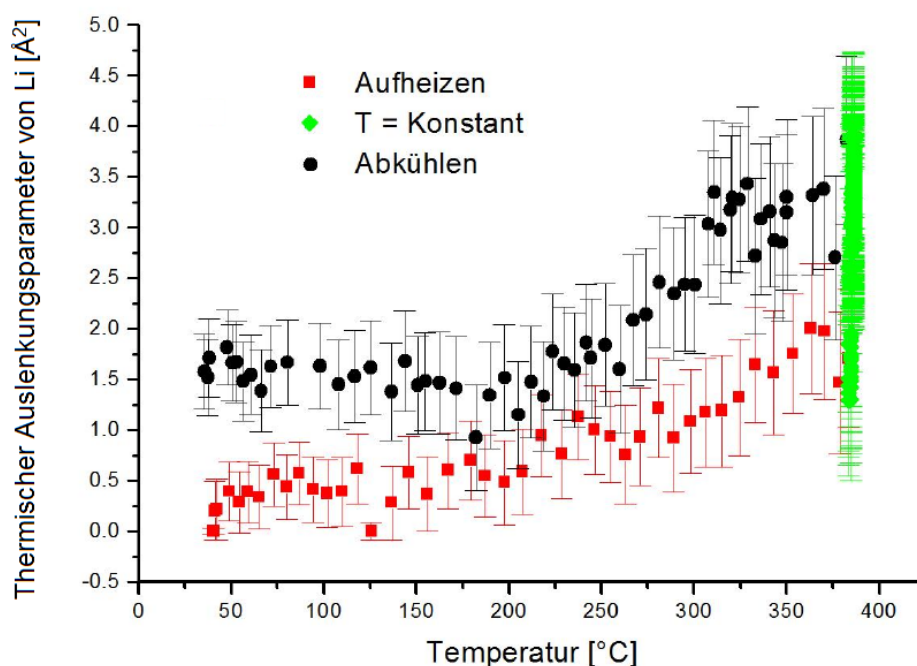


Abbildung 55: Auftragung des verfeinerten thermischen Auslenkungsparameters B von Li der *in situ* Deuterierung von $\text{Li}_{1,1}\text{Al}$ gegen die Temperatur.

In beiden Fällen steigt der Schwingungsparameter zunächst erwartungsgemäß mit der Temperatur an. Nach Haltezeit und Abkühlen sinkt er wieder, jedoch nicht auf den ursprünglichen Wert. Dies kann als Indiz für den propagierten Mechanismus gesehen werden, dass jenes Lithium, welches zur Bildung des LiD benötigt wird, aus der bestehenden LiAl Struktur herausgelöst wird. Daraus resultieren Leerstellen V_{Li} und Leerstellen V_{Al} (vorher Li_{Al}). Durch diese Defekte haben die übrigen Atome mehr Platz, ihre thermische Auslenkung steigt. Durch die topotaktische Natur der Reaktion ist es wahrscheinlich, dass zunächst die Lithiumatome mit Wasserstoff reagieren, die die höchste Mobilität im Kristall aufweisen. Mit steigendem Lithiumgehalt sinkt sowohl der Diffusionskoeffizient der Lithiumatome als auch die Aktivierungsenergie der Diffusion ab [94]. Außerdem findet die Reaktion mit Wasserstoff deutlich oberhalb von 500 K statt. Somit erlangen nahezu alle Atome im Kristall eine hohe Mobilität. Diese wird im Laufe der Reaktion durch die Erzeugung zusätzlicher Vakanzen noch gesteigert. Darum ist es schwierig zu ermitteln, welche Lithiumatome vornehmlich an der Reaktion teilnehmen. Als Reaktionsgleichungen

ergeben sich somit nach Kröger-Vink:



und

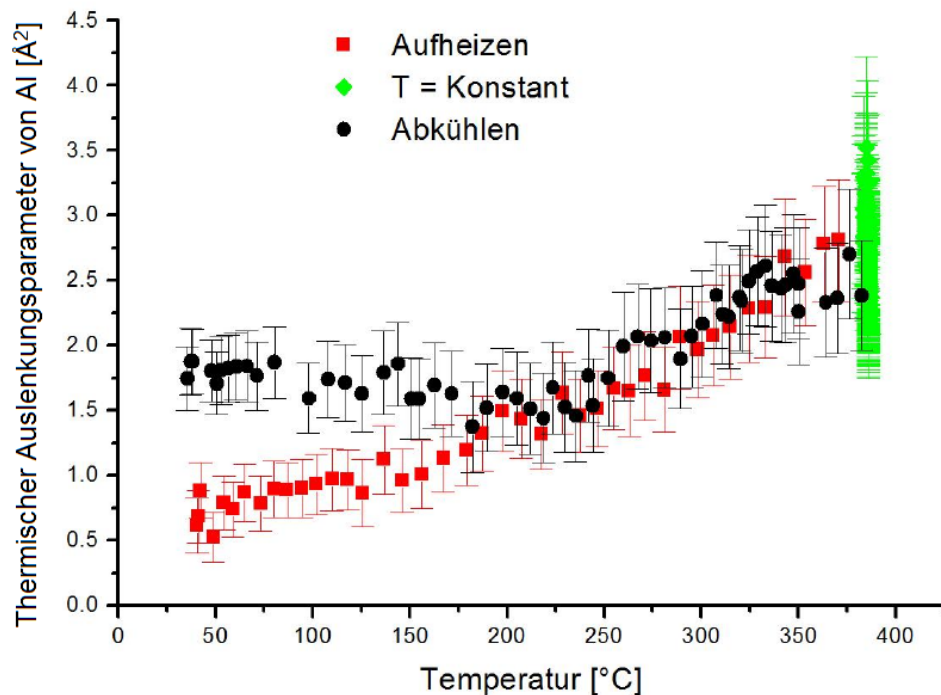
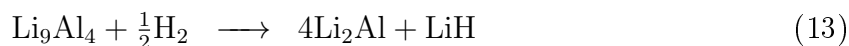


Abbildung 56: Auftragung des verfeinerten thermischen Auslenkungsparameters B von Al der *in situ* Deuterierung von $\text{Li}_{1,1}\text{Al}$ gegen die Temperatur.

5.5.1 Zusammenfassung: Das System Li-Al-H

Von den bekannten Phasen des Systems Li-Al konnten bis auf Li_2Al alle synthetisiert und auf ihre Hydriereigenschaften untersucht werden. Es konnte keine Wasserstoffaufnahme beobachtet werden, stattdessen bildet sich immer LiH. Die lithiumreichen Phasen Li_9Al_4 , Li_2Al und Li_3Al_2 zersetzen sich dabei nach und nach zu LiAl. LiAl als Edukt reagiert mit Wasserstoff zu LiH und LiAl mit kleinerer Gitterkonstante. Auch Li_3Al_2 bildet LiH und Li_3Al_2 mit kleinerem Zellvolumen, wie das *in situ* Experiment gezeigt hat. Maßgeblich

verantwortlich für die Reaktion mit Wasserstoff sind die Defekte der intermetallischen Phase, besonders am Beispiel LiAl konnte dies gezeigt werden. Mit fortschreitender Reaktion steigt die Zahl der Vakanzen im Gitter, da Lithium in Form des Hydrids herausgelöst wird. Nie beobachtet wurde eine vollständige Zersetzung des LiAl zu LiH und Al. Li₂Al wurde als Zwischenphase bei der Zersetzung von Li₉Al₄ beobachtet. Insgesamt kann man das Reaktionsverhalten der intermetallischen Phasen des Systems Li-Al mit Wasserstoff mit folgender Abfolge von Reaktionsgleichungen beschreiben:



bzw.



Die Zersetzung von Li₂Al zu Li₃Al₂ ist ebenso denkbar, konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Da bei allen intermetallischen Phasen aus dem System Li-Al bei der Hydrierung als Reaktionsprodukt LiH entsteht, ist es denkbar dass dafür thermodynamische Gründe vorliegen. LiH hat eine Bildungsenthalpie von -90.6 kJ/mol [95] bei Normalbedingungen. LiAlH₄ hat eine Bildungsenthalpie von -107.6 kJ/mol [96], LiAl -43.3 kJ/mol [97] bei 415 °C. Die Standardreaktionsentropie von Wasserstoff beträgt 130.7 J/K·mol [95] bei 298 K. Eine vollständige Hydrierung würde folgenden Reaktionsgleichungen folgen:



und



Unter Vernachlässigung der Reaktionsentropien der Festkörper ergibt sich bei Normalbedingungen dann für die freien Reaktionsenthalpien für Gleichung 16 bzw. Gleichung 17:

$$-43.3 \text{ kJ/mol} - \frac{1}{2} \cdot (298 \text{ K} \cdot 130 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})) \longrightarrow -90.6 \text{ kJ/mol} = -27.93 \text{ kJ/mol} \quad (18)$$

und

$$-43.3 \text{ kJ/mol} - 2 \cdot (298 \text{ K} \cdot 130 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})) \longrightarrow -107.6 \text{ kJ/mol} = +13.18 \text{ kJ/mol} \quad (19)$$

Schon bei Raumtemperatur ist die Bildung von LiH thermodynamisch günstiger, da exergonisch. Die Bildung von LiAlH_4 aus LiAl ist endergonisch. Bei höheren Temperaturen wird diese Reaktion entropisch zusätzlich erschwert. Rein thermodynamisch wäre also eine Reaktion bei tieferen Temperaturen - ab ca. 192 K - nötig.

Außerdem ist die Annahme, die Reaktion aus Gleichung 16 laufe vollständig ab, bekanntermaßen falsch. Dadurch muss keinerlei Energie aufgewendet werden, um die Struktur von LiAl aufzubrechen und umzuwandeln. Lediglich für die Diffusion von Li zur Phasengrenze ist etwas Energie vonnöten. Bei der hypothetischen Reaktion von LiAl zu LiAlH_4 müssen sich die Atome in LiAl zumindest deutlich verschieben, wenn die Struktur nicht sogar völlig neu aufgebaut werden müsste. Daher stellt LiH für LiAl und analog auch für alle andere Phasen des Systems Li-Al ein thermodynamisches Loch dar, welches zunächst einmal umgangen werden müsste, um komplexe Hydride zu erhalten. Experimentell könnte dies beispielsweise durch Reaktionen in einer LiH Schmelze unter Wasserstoffdruck erfolgen, um die Bildung von LiH zu erschweren.

6 Das Phasensystem Li-Ga und Hydrierversuche

6.1 Synthese von intermetallischen Phasen aus dem System Li-Ga

LiGa konnte aus den Elementen hergestellt werden. Es ist isotyp zu LiAl und weist ähnliche Defekte auf [54]. Abb. 57 zeigt das Diffraktogramm einer LiGa Probe, welche fast phasenrein erhalten wurde.

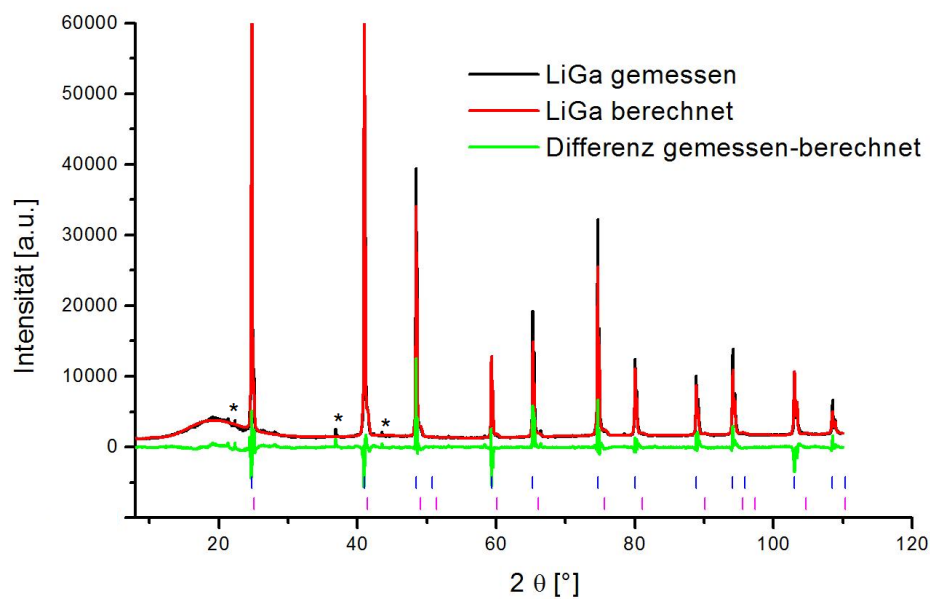


Abbildung 57: Rietveld Verfeinerung von LiGa. Bragg Marker: blau: LiGa_1, violett: LiGa_2, Unbekannte Phase: *.

Die Gitterparameter wurden verfeinert und man erhält $a = 6.22541(6) \text{ \AA}$ sowie $V = 241.27(7) \text{ \AA}^3$. Bei 10 % Lithiumüberschuss erhält man $a = 6.2383(1) \text{ \AA}$ und $V = 242.78(1) \text{ \AA}^3$. Dennoch sieht man auch hier noch kleine Schultern einer zweiten LiGa Phase und eine unbekannte Nebenphase bei ca. 37° und $44^\circ 2\theta$.

Bemerkenswert ist die Tendenz der LiGa Phase, die gleiche Struktur mit verschiedenen großen Gitterkonstanten zu bilden. Abb. 58 zeigt diesen Effekt. Ursache hierfür ist möglicherweise die geringe Mobilität der Galliumatome in der Schmelze bzw. in der erstarrten Masse beim Tempern.

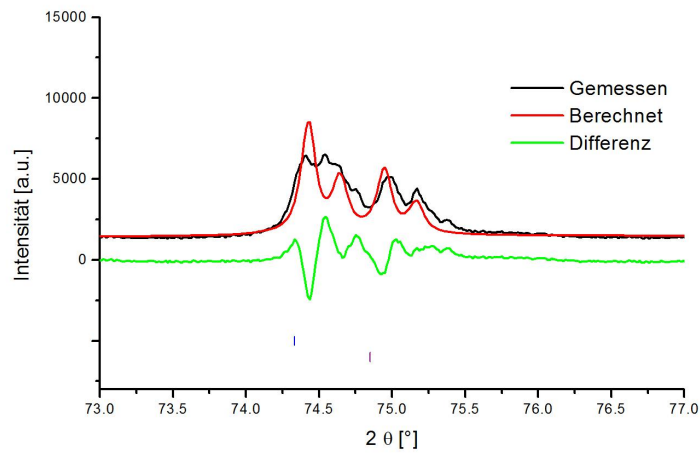


Abbildung 58: Ausschnitt der Rietveld Verfeinerung von LiGa. Mehrphasiges LiGa mit deutlich verschiedenen Gitterkonstanten. Bragg Marker blau: LiGa_1: $a = 6.2461(1) \text{ \AA}$ violett LiGa_2: $a = 6.2083(1) \text{ \AA}$.

Die beiden Phasen unterscheiden sich um 0.0378 \AA . Bei anderen Ansätzen konnten noch mehr LiGa Phasen beobachtet werden, jedoch aufgrund der starken Überlappung der Signale konnten die Gitterkonstanten nicht bestimmt werden. Je länger man die Probe tempert, umso reinphasiger wird das Produkt, wie in Abb. 57 bereits gezeigt.

Li_2Ga konnte ebenfalls aus den Elementen synthetisiert werden wie Abb. 59 zeigt.

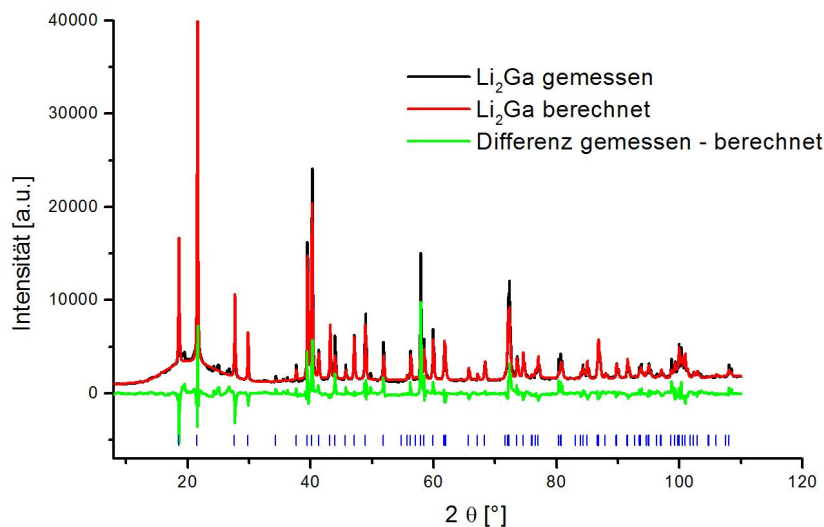


Abbildung 59: Rietveld Verfeinerung von Li_2Ga .

Die Gitterparameter ergeben sich zu $a = 4.5629(1) \text{ \AA}$, $b = 9.5543(3) \text{ \AA}$, $c = 4.3695(2) \text{ \AA}$ und $V = 190.49(1) \text{ \AA}^3$. Die Probe weist starke Texturierung auf, so sind bereits zwei Vorzugsorientierungen - (100) und (010) - in der Verfeinerung enthalten. Dennoch erhält man teilweise erheblich falsche Intensitäten.

Die Synthese von Li_2Ga_7 und $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$, welches man erhält indem man bei Li_2Ga_7 ein Viertel der Li-Positionen unbesetzt lässt, gestaltet sich aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperaturen als schwierig. In Phasengemischen wurden beide jedoch bereits erhalten. Die Unterscheidung der beiden Phasen ist, zumindest im Gemisch, wiederum kaum möglich, da Metrik, Raumgruppe und besetzte Lagen (nahezu) identisch sind. Im Fall der Synthese von $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ findet man neben Li_2Ga_7 und $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$ auch die Phase LiGa , darüber hinaus jedoch noch mindestens eine unbekannte Phase.

6.2 Hydrierversuche an Phasen des Systems Li-Ga

Welchen Effekt Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten auf LiGa hat, zeigt Tab. 14.

Tabelle 14: Gitterparameter LiGa vor und nach Hydrierung

Edukt	Nr Edukt	a [\AA]	V [\AA^3]	Bedingungen	$\Delta V [\text{\AA}^3]^2$
LiGa	38	6.2068(1)	239.12(2)	80 bar, 300 °C, 3 Tage	4.56
LiGa	38	6.1944(1)	237.69(2)	80 bar, 360 °C, 3 Tage	5.99
LiGa	50	6.1544(1)	233.11(2)	240 bar, 200 °C, 2 Tage	8.16
LiGa	50	6.1539(2)	233.05(2)	220 bar, 400 °C, 7 Tage	8.22
LiGa	50	6.1952(2)	237.77(3)	100 bar, 184 °C, 30 h	3.5
LiGa	50	6.2122(2)	239.74(2)	90 bar, 180 °C, 1 Tag	1.56
LiGa	50	6.1554(1)	233.22(1)	100 bar, 300 °C, 3 Tage	8.05
$\text{Li}_{1,1}\text{Ga}$	64	6.1547(2)	233.15(2)	100 bar, 300 °C, 3 Tage	9.63

²Differenz Zellvolumen Edukt $V(\text{LiGa})$ und Zellvolumen Hydrierungsprodukt $V(\text{LiGa})$

In vielen Fällen traten im Produkt mehrere LiGa Phasen auf. Die Werte in Tab. 14 sind stets den Phasen entnommen, welche den kleinsten Gitterparameter aufweisen, voraus-

gesetzt sie entsprechen gleichzeitig einer Hauptphase. Die Abnahme im Zellvolumen ist verglichen mit denen von LiAl Phasen sehr groß. Den größten Einfluss scheint der Druck zu haben. Je höher der Wasserstoffdruck ist, umso größer ist auch die Abnahme des Zellvolumens. Verwunderlich ist, dass kein LiH entsteht, zumindest kein kristallines LiH. Im Falle von $\text{Li}_{1,1}\text{Ga}$ ist die Abnahme insgesamt nochmals größer, nämlich insgesamt 9.63 \AA^3 , allerdings scheint die Gitterkonstante nicht unter 6.154 \AA zu fallen.

Unter 50 bar Wasserstoffdruck in der DSC findet man als Zersetzungsprodukte von LiGa: LiGa, Li_2Ga_7 und LiGaO_2 . Über die mögliche Herkunft der Sauerstoffspuren wurde schon in Kap. 4.5.1 diskutiert. Die DSC Kurve ist in Abb. 60 dargestellt.

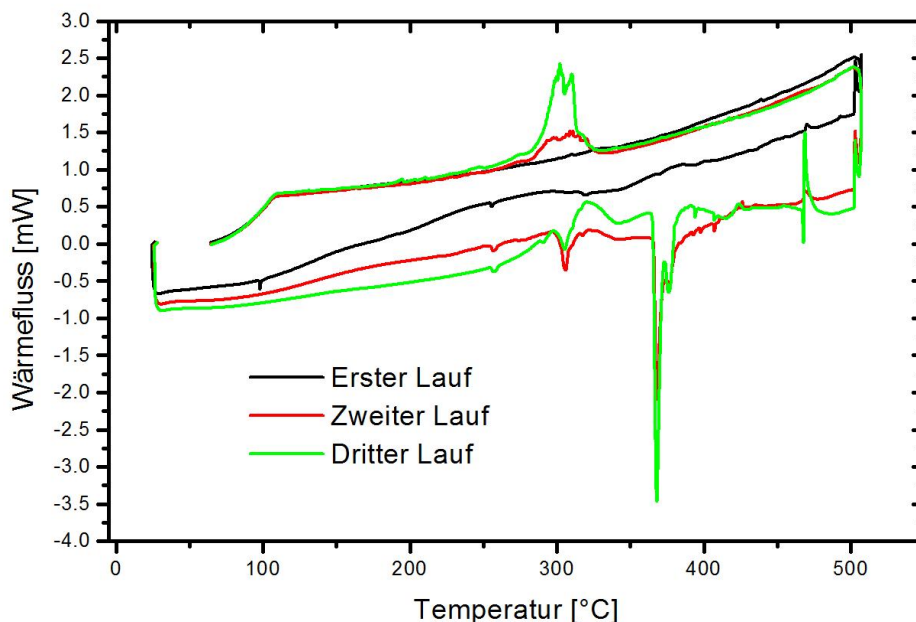


Abbildung 60: DSC Aufnahme von LiGa bei 10 bar H_2 Druck, bis $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2h und $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ Heizrate. Exotherme Signale sind positiv, endotherme negativ.

Bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ findet man bei den Läufen 2 und 3 jeweils zwei überlappende exotherme Signale auf der Abkühlkurve. Diese könnten der Zersetzung des LiGa entsprechen. Im dritten Lauf findet man weiterhin noch ein scharfes exothermes Signal bei ca. $460 \text{ }^\circ\text{C}$ und eines breites bei $320 \text{ }^\circ\text{C}$. Dasjenige bei $460 \text{ }^\circ\text{C}$ könnte zur Bildung von LiGaO_2 gehören, zieht man noch Abb. 61 in Betracht. Auch findet man diverse endotherme Signale, das stärkste bei ca. $360 \text{ }^\circ\text{C}$ der Heizkurve. Dies könnte die Bildung von Li_2Ga_7 darstellen.

Im Fall von Li_2Ga findet man nach der Hydrierung verschiedene Phasen vor. Bei 90 bar H_2 Druck, 180°C und 24h Reaktionszeit entstehen LiGa , Li_3Ga_2 und es bleibt Li_2Ga zurück. Bei 350°C und 80 bar findet man mehrere LiGa Phasen als Hauptprodukt und Li_3Ga_2 als Nebenphase.

In einem DSC Experiment bei 10 bar und 500°C wurde sämtliches Li_2Ga in LiGa umgewandelt. Auch hier findet sich von dem eigentlich frei werdenden Lithium keine Spur im Diffraktogramm. Die Gitterkonstante des resultierenden LiGa beträgt $6.16153(9)\text{ \AA}$. Da dies eine vergleichsweise kleine Gitterkonstante ist, ist es unwahrscheinlich, dass sich das Lithium in LiGa befindet.

Ein *in situ* Versuch in der DSC unter Wasserstoffatmosphäre ist in Abb. 61 dargestellt. Um 300°C findet eine stark exotherme Reaktion statt - vermutlich die Zersetzung der Phase Li_2Ga . Die kleineren endothermen Signale im zweiten und dritten Lauf könnten Phasenumwandlungen sein. Auch im Diffraktogramm finden sich neben LiGa diverse Nebenphasen, eine davon vermutlich LiGaO_2 . Zur Bildung von LiGaO_2 könnte ein Signal bei 450°C passen, welches schon in Abb. 60 beobachtet werden konnte.

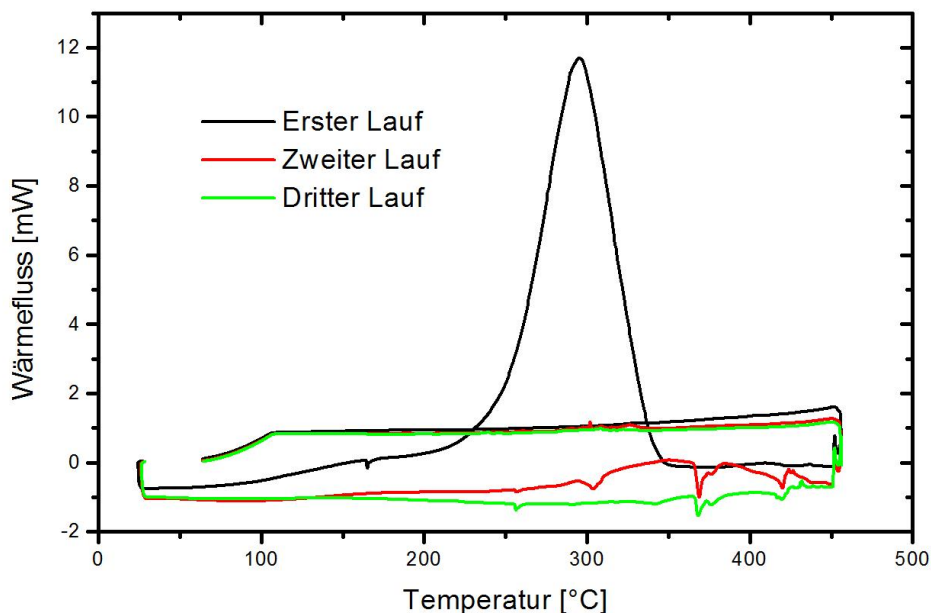


Abbildung 61: DSC Aufnahme von Li_2Ga bei 11 bar H_2 Druck, bis 450°C für 2 h und $5^\circ\text{C}/\text{min}$ Heizrate. Exotherme Signale sind positiv, endotherme negativ.

Eine weitere Messung bei erhöhter Temperatur zeigt Abb. 62:

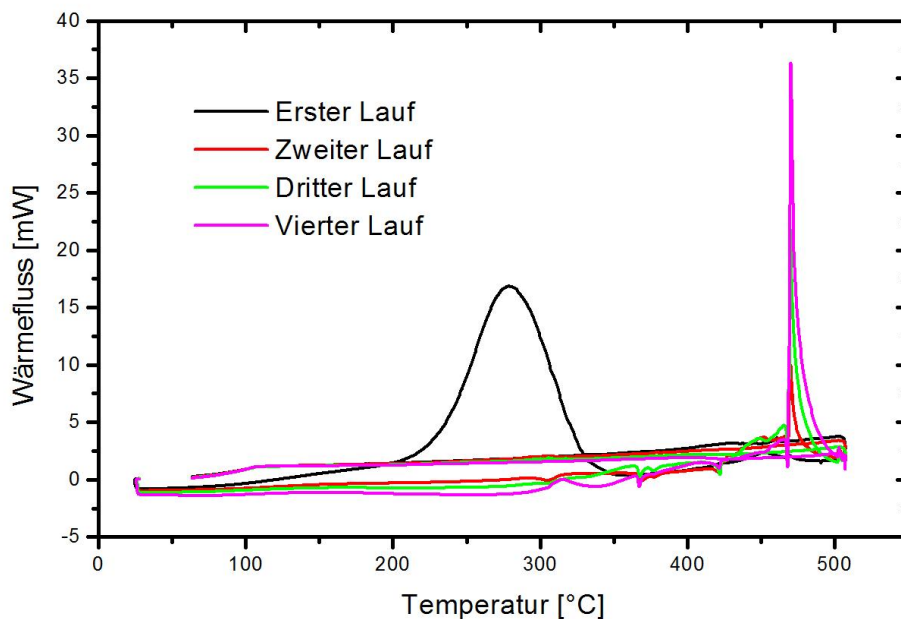


Abbildung 62: DSC Aufnahme von Li_2Ga bei 10 bar H_2 Druck, bis $500\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h und $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ Heizrate. Exotherme Signale sind positiv, endotherme negativ.

Hier finden sich alle Signale der ersten Messung und zusätzlich noch ein scharfes exothermes Signal kurz vor $500\text{ }^\circ\text{C}$. Das Diffraktogramm zeigt hier ausschließlich LiGa , so dass es wahrscheinlich ist, dass die höhere Temperatur die Umwandlung der Zersetzungsprodukte von Li_2Ga in LiGa erleichtert. Dies deckt sich mit den Batch Versuchen im Autoklaven.

Abb. 63 zeigt einen DSC Versuch unter Inertatmosphäre. Dieser ergab, dass auch unter 1 bar N_2 Li_2Ga teilweise zu Li_3Ga_2 zersetzt wird.

Im Gegensatz zu den DSC Versuchen unter Wasserstoff findet man hier kein Signale bei $300\text{ }^\circ\text{C}$, sondern ein endothermes und ein etwas größeres exothermes Signal bei ca. $480\text{ }^\circ\text{C}$. Dieses zeigt wahrscheinlich die Umwandlung zu Li_3Ga_2 .

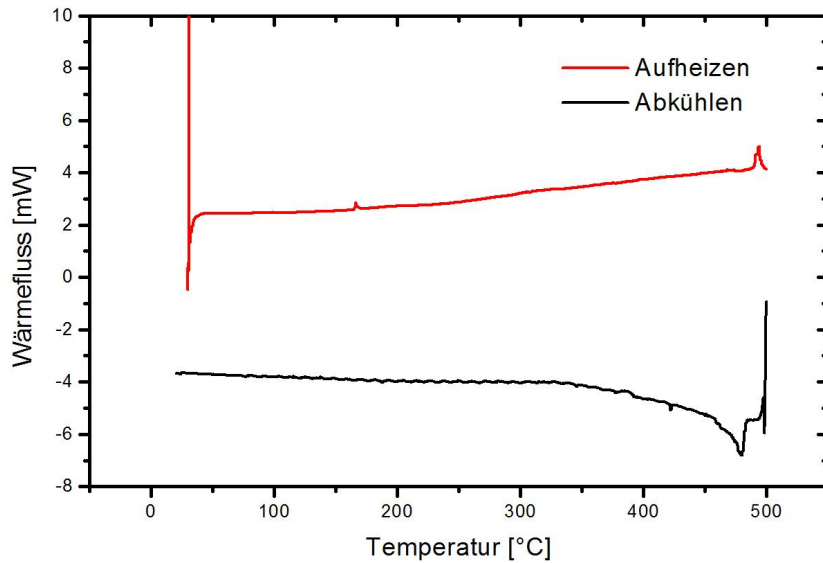


Abbildung 63: DSC Aufnahme von Li_2Ga bei 1 bar Stickstoff bis $500\text{ }^\circ\text{C}$, Heizrate $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; Endotherme Signale sind positiv, exotherme negativ.

Zusammenfassend zeigte sich folgendes: Li_2Ga zersetzt sich entweder zu LiGa oder zu Li_3Ga_2 oder zu beidem. LiGa findet man vor allem bei hohen Temperaturen und unter Wasserstoffdruck. Li_3Ga_2 findet man unter Stickstoff in einem DSC Experiment, neben unzersetztem Li_2Ga . Bei niedrigen Temperaturen oder Reaktionsdauern findet man noch nicht zersetztes Li_2Ga neben LiGa auch unter Wasserstoff. Die Wärmetönung der Zersetzungsreaktion ist unterschiedlich, je nachdem ob sie sich in einer Inertatmosphäre abspielt oder unter Wasserstoff. Der Wasserstoff eröffnet folglich einen alternativen Reaktionspfad der Zersetzung, welcher dann bei hohen Temperaturen zu LiGa führt.

7 Das Phasensystem K-Ga und Hydrierversuche

7.1 Synthese intermetallischer Phasen aus K-Ga

Es gelang nur die Synthese von K_2Ga_3 aus den Elementen. Stöchiometrische Ansätze von KGa_3 führten immer zu K_2Ga_3 , weswegen das Phasendiagramm [72] möglicherweise nicht korrekt ist.

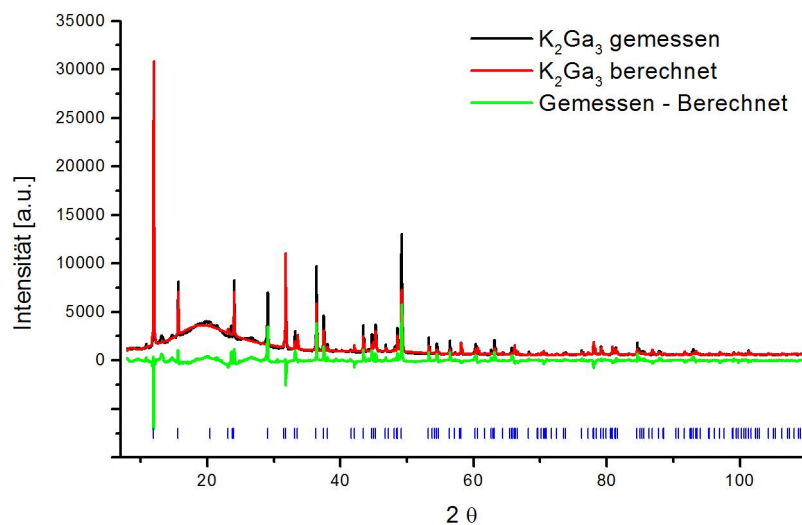


Abbildung 64: Rietveld Verfeinerung des Diffraktogramms von K_2Ga_3 , sowie Bragg Marker von K_2Ga_3 (blau).

Abb. 64 zeigt ein Diffraktogramm von K_2Ga_3 . Die Rietveld Analyse zeigt, dass die Probe starke Vorzugsorientierung aufweist. Außerdem sind die Intensitäten mancher Signale schlecht beschrieben. Vermutlich ist dies auf die starke Textur der Probe zurückzuführen, die sich auch beim Aufmörsern der Probe dadurch äußerte, dass die einzelnen Partikel stark aneinander haften blieben. Die Gitterparameter wurden verfeinert und ergaben: $a = 6.13973(9) \text{ \AA}$, $c = 14.8217(2) \text{ \AA}$, $V = 558.72(2) \text{ \AA}^3$. Weiterhin wurden die in Tab. 15 angegebenen Atomlagen verfeinert:

Tabelle 15: Verfeinerte Atomlagen von K_2Ga_3 und Literaturwerte.

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z	x [69]	y [69]	z [69]
Ga1	8i	0.2951(7)	0	0	0.2947(1)	0	0
Ga2	4e	0	0	0.1421(3)	0	0	0.13886(6)
K1	4e	0	0	0.3707(4)	0	0	0.3906(1)
K2	4d	0	1/2	1/4	0	1/2	1/4

Die verfeinerte thermische Auslenkung aller Atome ergibt $-1.75(6)\text{\AA}^2$. Der Wert ist physikalisch sinnlos, er entsteht ebenfalls aus der starken Textur der Probe.

7.2 Hydrierversuche an K_2Ga_3

Bei der Hydrierung von K_2Ga_3 im Autoklaven erhält man je nach Bedingungen unterschiedliche Produkte. Bei moderaten Drücken (90 bar) und niedrigen Temperaturen (190 °C) sowie kurzen Reaktionszeiten (24 h) erhält man ein graues Pulver, dessen Diffraktogramm Abb. 65 zeigt.

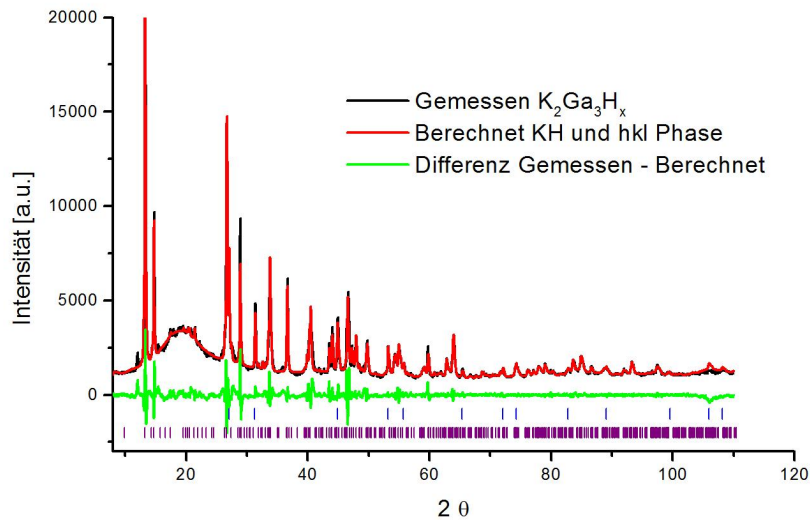


Abbildung 65: Rietveld Verfeinerung des Produktes der Hydrierung von K_2Ga_3 . Bragg Marker von KH (blau) und einer hkl Phase (violett). hkl Phase: $I4_1/a$, $a = 6.18 \text{\AA}$ $c = 26.74 \text{\AA}$.

Die erhaltene Phase entspricht keiner bekannten Phase des Phasensystems K-Ga oder K-Ga-H. Auch ist es keine Sauerstoffverbindung von K und/oder Ga. Eine Indizierung liefert als bestes Ergebnis eine Einheitszelle der Raumgruppe $I4_1/a$ mit Gitterparametern $a = 6.18 \text{ \AA}$ und $c = 26.74 \text{ \AA}$.

Setzt man K_2Ga_3 mit höheren Drücken (220 bar) und bei hohen Temperaturen (400 C°) mit Wasserstoff um, so erhält man eine weitere Phase, welche nicht zu den Phasensystemen K-Ga bzw K-Ga-H gehört. Abb. 66 zeigt das entsprechende Diffraktogramm:

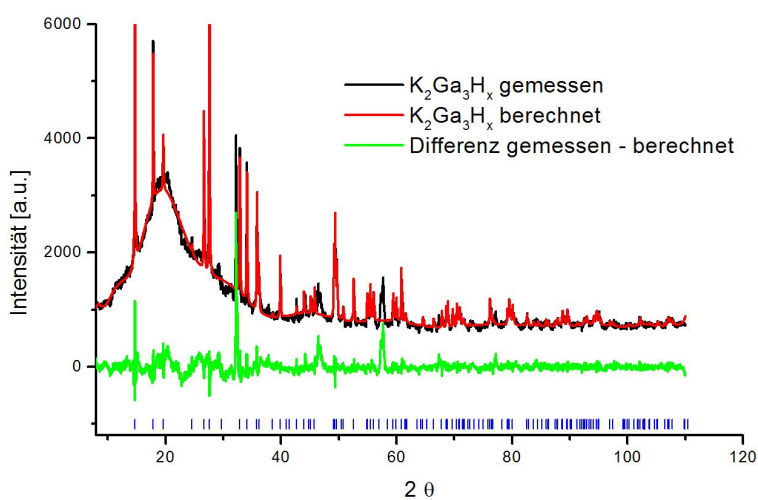


Abbildung 66: Rietveld Verfeinerung des Diffraktogramms des Produktes der Hydrierung von K_2Ga_3 bei hohen Drücken und hohen Temperaturen. Bragg Marker von K_2Ga_3 bei hohen Drücken und hohen Temperaturen. Bragg Marker hkl Phase (violett). hkl Phase: C222, $a = 12.04 \text{ \AA}$, $b = 5.45 \text{ \AA}$, $c = 4.52 \text{ \AA}$.

Mindestens drei Reflexe sind durch die indizierte hkl Phase C222, $a = 12.04 \text{ \AA}$, $b = 5.45 \text{ \AA}$, $c = 4.52 \text{ \AA}$ jedoch nicht beschrieben. Wahrscheinlich handelt es sich daher um ein Phasengemisch.

In situ Experimente wurden hier lediglich in der DSC durchgeführt. Dabei ist es unbedingt vonnöten die Reaktion in Kupfertiegeln durchzuführen, da K_2Ga_3 Aluminium stark angreift. Abb. 67 zeigt eine DSC Aufnahme der Reaktion von K_2Ga_3 mit Wasserstoff. Beim ersten Aufheizen liegt der Onset der deutlichen exothermen Reaktion schon bei ca. 100 °C, zieht sich aber bis 200 °C. Die Abkühlkurven sind in beiden Läufen unauffällig.

Jedoch zeigt die zweite Heizkurve drei breite, niedrige Signale bei 100, 120 und 150 °C. Da in diesem ersten Versuch die exotherme Reaktion nicht zur Gänze aufgenommen wurde, wurde ein weiteres DSC Diagramm bei 50 bar und 450 °C aufgenommen, welches in Abb. 68 dargestellt ist:

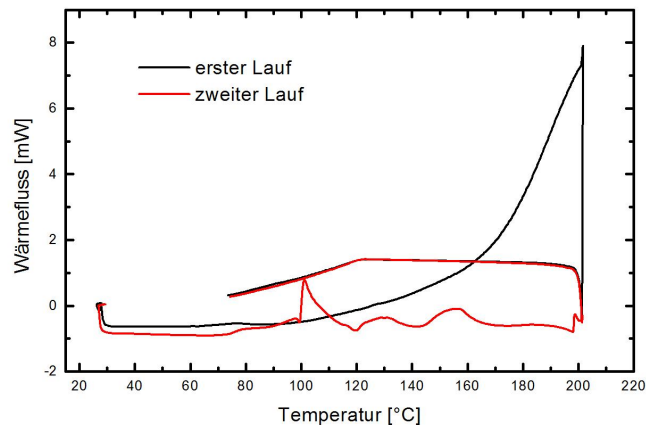


Abbildung 67: DSC Aufnahme von K_2Ga_3 bei 15 bar H_2 Druck, bis 200 °C für 2 h und 5 °C/min Heizrate. Exotherme Signale sind positiv, endotherme negativ.

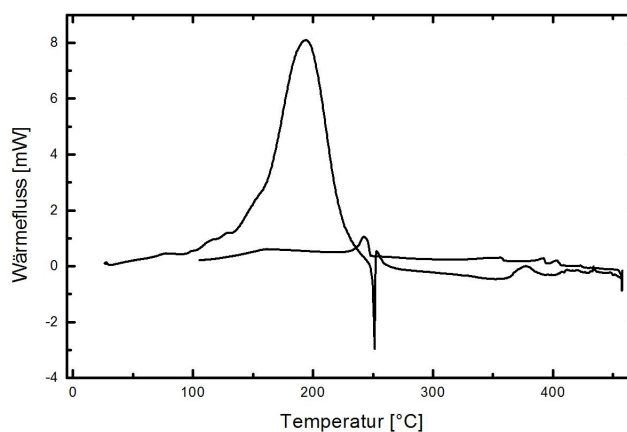


Abbildung 68: DSC Aufnahme von K_2Ga_3 bei 50 bar H_2 Druck, bis 450 °C für 2 h und 5 °C/min Heizrate. Exotherme Signale sind positiv, endotherme negativ.

Das stark exotherme Signal ist reproduzierbar, jedoch findet man beim Abkühlen ein scharfes endothermes Signal bei 250 °C. Die breiten Signale finden sich allerdings bei anderen Temperaturen wieder.

7.2.1 Strukturlösung von KGaH_x

Für die Phase, welche bei hohen Drücken und Temperaturen im Autoklaven entsteht, konnte ein Strukturvorschlag gemacht werden. Dabei wurde das Programm Endeavour (s. Kap. 8.19) verwendet. Vorgegeben wurde die Zellmetrik und die Stöchiometrie. Mittels einem „Simulated Annealing“ Modell und den Meßdaten wurden dann einige Strukturvorschläge erhalten. Da zunächst als $C222$ indizierte orthorhombische Zelle keine guten Lösungen ergab, wurde sie zu einer monoklinen Zelle $C2$ abgebaut. Als Stöchiometrie wurde dann K_2Ga_3 vorgeschlagen. Aus einem passablen Strukturvorschlag wurde dann mittels Differenz-Fourier weitere Atompositionen ermittelt. Somit ergab sich die Stöchiometrie KGa . Da der schiefe Winkel der monoklinen Zelle nahe bei 90° lag wurde dann eine translationengleiche Symmetrienerhöhung auf $Amm2$ (Entspricht $\text{Cm}2\text{m}$) durchgeführt. Abb. 69 zeigt das verfeinerte Diffraktogramm dieser Phase.

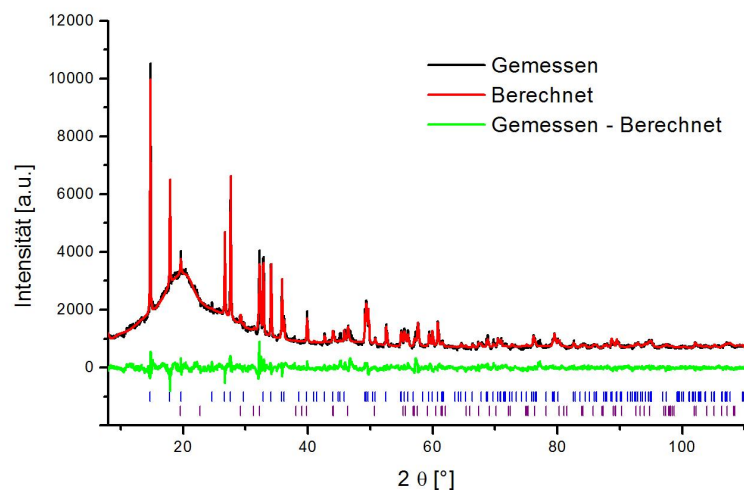


Abbildung 69: Rietveld Verfeinerung des Produktes der Hydrierung von K_2Ga_3 bei hohen Drücken und hohen Temperaturen, KGaH_x . Bragg Marker KGaH_x : blau, hkl Phase $I222$: violett.

Zusätzlich ist eine hkl Phase $I222$ enthalten, welche die übrigen Reflexe hinreichend gut beschreibt. Diese hat die Gitterparameter $a = 7.8222(6) \text{ \AA}$, $b = 5.5542(3) \text{ \AA}$, $c = 3.3156(7) \text{ \AA}$. Die beschriebene Phase hat die Zusammensetzung $\text{K}:\text{Ga} 1:1$, bei unbekanntem Wasserstoffgehalt. Die orthorhombische Restphase müßte eine galliumreichere Zusammensetzung

aufweisen.

Die verfeinerten Strukturparameter von KGaH_x sind in Tab. 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Verfeinerte Atomlagen von KGaH_x .

Atom	Wyckoff Lage	x	y	z
Ga1	2a	0	0	0.0
Ga2	2b	$\frac{1}{2}$	0	0.9096(5)
K1	2a	0	0	0.2949(8)
K2	2b	$\frac{1}{2}$	0	0.5848(8)

Die Gitterparameter von KGaH_x , welches in der Raumgruppe $Amm2$ beschrieben wird, sind $a = 4.5232(2) \text{ \AA}$, $b = 5.4530(2) \text{ \AA}$, $c = 12.0442(4) \text{ \AA}$, $V = 297.07(2) \text{ \AA}^3$. In Abb. 70 ist die Röntgenstruktur dargestellt.

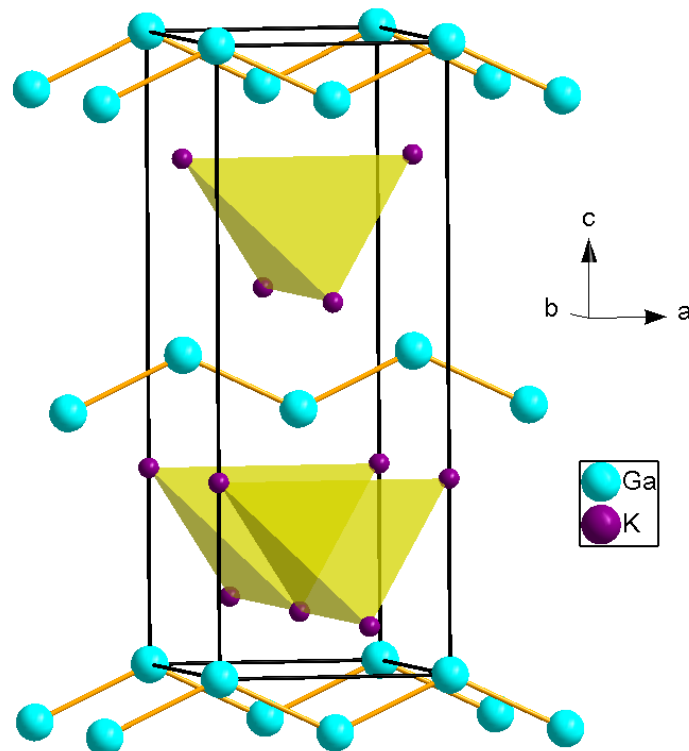


Abbildung 70: Strukturdarstellung der Röntgenstruktur von KGaH_x . Hervorgehoben sind die Galliumketten und die Kaliumtetraeder (gelb).

Die Galliumatome bilden Ketten, innerhalb derer die Ga-Ga-Ga Winkel 128.57° betragen. Die Kaliumatome bilden verzerrte, über alle vier Ecken verknüpfte Tetraeder. Die Abstände der einzelnen Atome sind in Tab. 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Atomabstände in KGaH_x

Atom1	Atom2	Abstand [\AA]	Anzahl dieser Abstände
Ga1	Ga2	2.5084	2
Ga1	K2	3.446	2
Ga1	K1	3.8005	4
Ga1	K1	3.9106	1
Ga2	K1	3.5494	1
Ga2	K1	3.6783	2
Ga2	K2	3.6845	4
K1	K2	4.1592	2
K1	K2	4.3504	4

Der kürzeste K-K Abstand in elementarem Kalium beträgt 4.614 \AA [98], hier beträgt er 4.1592 \AA . Dies könnte ein Hinweis auf eine attraktive Wechselwirkung sein, welche in der Röntgenstruktur noch nicht sichtbar ist, beispielsweise ein Wasserstoffatom oder -Ion im Zentrum des Tetraeders.

Die Position und Menge der Wasserstoffatome können mittels Röntgendaten natürlich nicht bestimmt werden. Aber mögliche Wasserstoffpositionen wurden mittels dem „Simple Repulsion“ Modell simuliert, welches in Endeavour [99] integriert ist. Gibt man ein metallisches Hydrid vor - also bei ungeladenen Metallatomen und ungeladenem Wasserstoff - ist die bevorzugte Position der Wasserstoffatome in den Kaliumtetraedern (Wyckoff Position 2b, $(\frac{1}{2} \ 0 \ 0.1519)$), wie Abb. 71 zeigt. Die Wasserstoffatome sind dabei leicht aus dem Zentrum der Tetraeder gerückt.

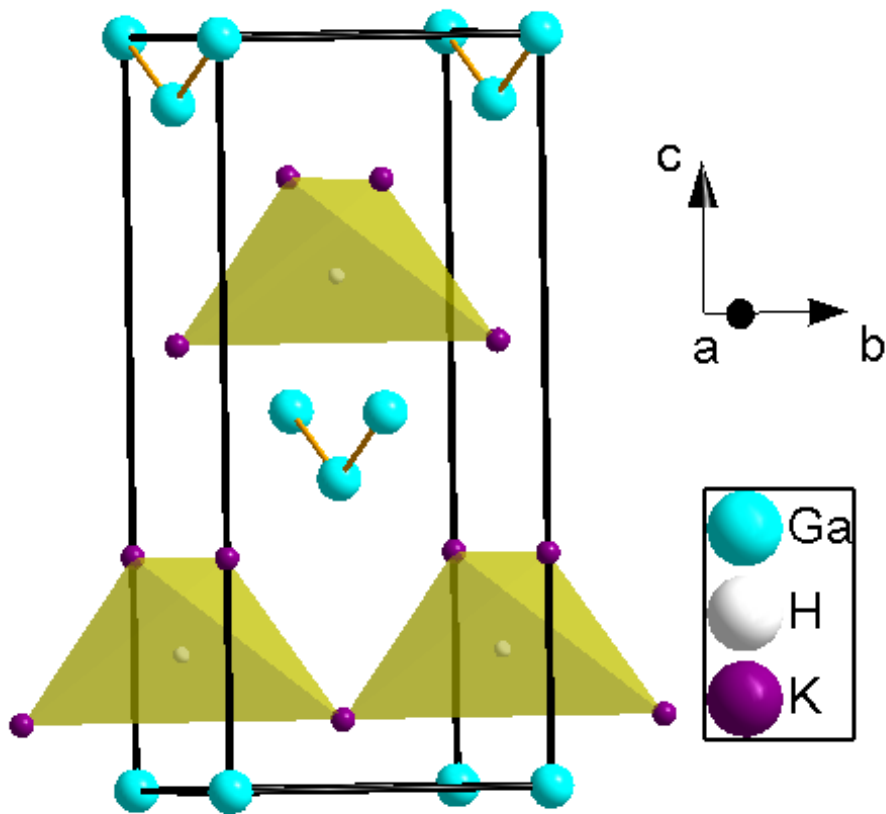


Abbildung 71: Strukturdarstellung von K_2Ga_2H . Wasserstoff in Kaliumtetraedern (gelb).

Es ergäbe sich eine Summenformel K_2Ga_2H , vorausgesetzt alle Tetraeder wären besetzt. Die Abstände H-K1 betragen 2.8409 \AA bzw. H-K2 2.8412 \AA . In $KGaH_4$ liegt der K-H Abstand zwischen 2.858 \AA und 2.895 \AA [73], in KH beträgt der K-H Abstand 2.850 \AA [100]. Bei KH und $KGaH_4$ handelt es sich jedoch eher um salzartige bzw. kovalente Hydride. Daher liegt es nahe, dass weiterer Wasserstoff in der Struktur vorhanden sein muss, wenn man nichtmetallische Bindungsverhältnisse annimmt. In Abb. 72 ist eine Möglichkeit dargestellt:

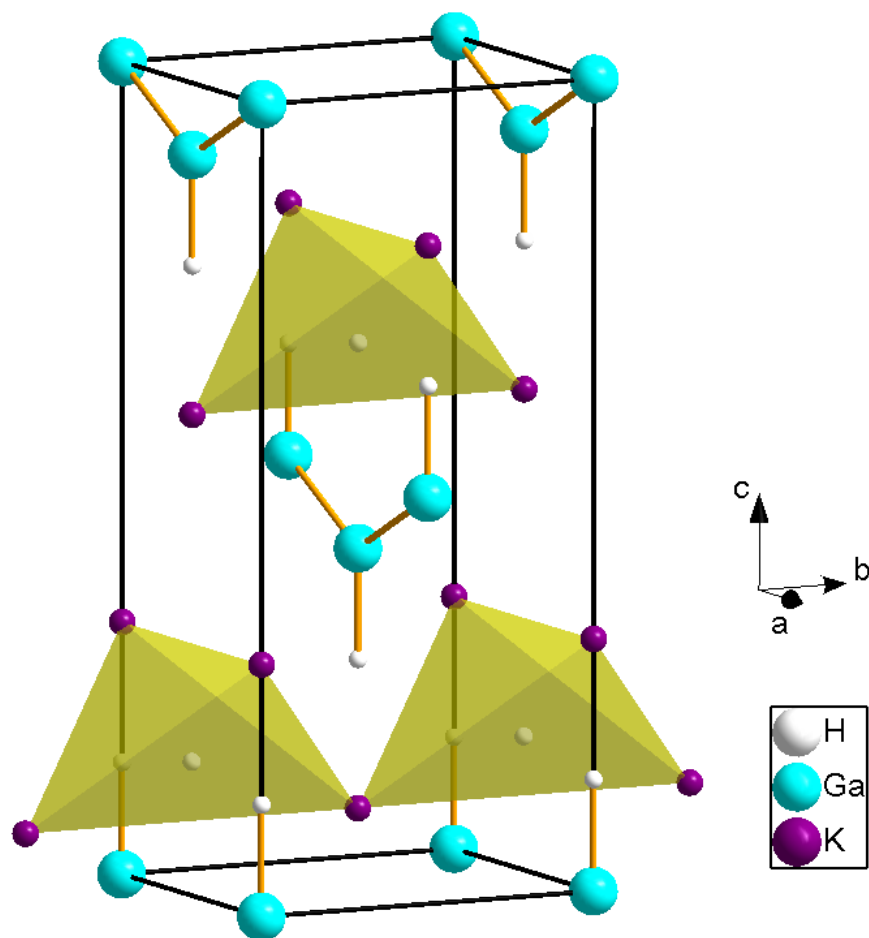


Abbildung 72: Strukturdarstellung von $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{H}_3$. Wasserstoff kovalent an Gallium gebunden und in Kaliumtetraedern.

Hier wurde weiterer Wasserstoff kovalent an Gallium gebundenen hinzugefügt. Ist jedes Galliumatom abgesättigt, erhält man dann eine Verbindung der Formel $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{H}_3$. Der Ga-H2 Abstand beträgt hier 1.645 \AA , der Abstand Ga-H3 beträgt 1.647 \AA . Diese entsprechen ungefähr den bekannten Ga-H Abständen aus Zintl-artigen Verbindungen wie SrGa_2H_2 (1.701 \AA) oder BaGa_2H_2 (1.698 \AA) [101]. Allerdings kommen sich die Wasserstoffatome H1 (im Tetraeder) und H3 relativ nah, der Abstand beträgt nur noch 2.267 \AA . Aber auch beispielsweise in KGaH_4 beträgt der kleinste H-H Abstand nur 2.484 \AA . Die Wasserstoffatome besetzen folgende Lagen: H1 ($\frac{1}{2} 0 0.1519$) H2 ($\frac{1}{2} 0 0.7730$) H3 ($0 0 0.1368$).

Zur elektrischen Neutralität fehlt jedoch immer noch eine Formeleinheit Wasserstoff.

Analog zu RbGaD_2 [102] ist es auch denkbar, dass an jedem Galliumatom zwei Wasserstoffatome gebunden sind und diese somit ein Ethylenanalogon bilden. Abb. 73 zeigt eine mögliche Variante von KGaH_2 auf Basis der Röntgenstruktur.

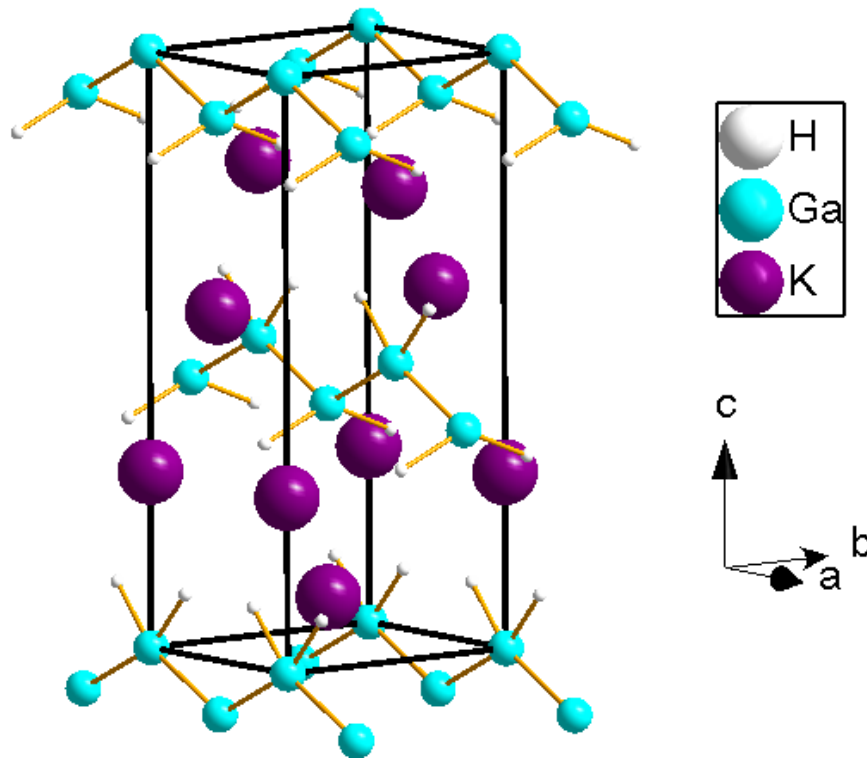


Abbildung 73: Strukturdarstellung von KGaH_2 . Wasserstoff und Gallium bilden Ethylenanalogon.

Hierbei sitzen die Wasserstoffatome auf den Wyckoff Lagen 4c und 4e. Mögliche Atomlagen wären H1 auf $(0.25 \ 0 \ 0.11)$ und H2 auf $(\frac{1}{2} \ 0.21 \ 0.35)$. Der Abstand Ga1-H2 beträgt 1.71 \AA , der Ga2-H1 Abstand 1.74 \AA . In RbGaH_2 gibt es einen großen und einen kleineren Abstand von H1 und H2 an Gallium. Bei KGaH_4 in $Amm2$ ist dies aufgrund der Symmetrie nicht möglich, da beide an Gallium gebundene Wasserstoffatome jeweils zur gleichen Lage gehören. Die H1-Ga2-H1 Winkel betragen 80.9° , die H2-Ga1-H2 Winkel 134.0° . Damit ist vor allem der H1-Ga2-H1 Winkel deutlich spitzer als die Winkel in RbGaH_2 . Die H1-Ga-H2 Winkel betragen dort 145.1° .

Durch die Hydrierung wandelt sich die Clusterverbindung K_2Ga_3 in eine Zintl-artige Verbindung KGaH_x . Die Gallium *closo*-Oktaeder verschwinden, stattdessen findet man

Galliumketten. Diesen Ketten kann man polyanionischen Charakter zuweisen. Wenn die Wasserstoffatome tatsächlich an den Galliumketten kovalent gebunden sind, ergibt sich eine chemische Ähnlichkeit zu beispielsweise SrGa_2H_2 , welches Wasserstoff ebenfalls kovalent an Gallium gebunden aufweist. Die Strukturen unterscheiden sich darin, dass Gallium in SrGa_2H_2 keine isolierten Ketten, sondern graphitartige Schichten aufbaut [101].

Faßt man die Galliumkette als Zintl-artiges Polyanion auf, so käme den Galliumatomen, die dann einem Pseudo-Chalkogenid entsprächen, eine dreifach negative Ladung zu. Auch hier würden also, wie in oben dargestelltem KGaH_2 , pro Galliumatom zwei Wasserstoffatome benötigt werden, um Ladungsneutralität zu gewährleisten.

Letztlich müssen Neutronenpulverexperimente zeigen, wie die genaue Zusammensetzung von KGaH_x ist und wo die Wasserstoffatome sich befinden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Positionen der Schweratome in KGaH_x bestimmt werden konnten. Die Struktur ist orthorhombisch $Amm2$ und besitzt eine polare Achse entlang c . Diese Polarität drückt sich durch die Raumgruppe aus. Da die Tetraeder nicht ideal, sondern in c -Richtung gestaucht sind, sind diese für die Polarität verantwortlich. Wenn zusätzlich, wie in Abb. 71, die Wasserstoffatome nicht mittig in den Tetraedern liegen, kann daraus sogar ein Dipolmoment in c -Richtung resultieren. Die Galliumatome bilden Ketten entlang a , die Kaliumatome eckenverknüpfte Tetraeder.

8 Experimentelle Bedingungen

8.1 Verwendete Chemikalien

In Tab. 18 sind alle in der Arbeit verwendeten Chemikalien, ihre Hersteller und Reinheit aufgeführt.

Tabelle 18: Verwendete Chemikalien.

Name	Hersteller	Reinheit [%]
Aluminium	Alfa Aesar	99.95
Lithium	Merck	Unbekannt
Magnesium	Chempur	99.9
Bor	Alfa Aesar	99.95
Silizium	ChemPur	99.9999
Kalium	ABCR	99.95
Lithiumnitrid	ABCR	99.5
Gallium	ChemPur	99.999
Titan	ChemPur	99.8
Calcium	Alfa Aesar	99.5
Niob	Holdenrieder, Ewagener	
Tantal	Holdenrieder	
Wasserstoff	Praxair	99.9 bzw. 99.999
Deuterium	Air Liquide	99.8 ³
Argon	Praxair	99.996

³ Isotopenreinheit

Niob und Tantal wurden nicht als Reaktionsedukte, sondern als Hülsenmaterial verwendet.

8.2 Differential Scanning Calorimetry mit Druckzelle

Sämtliche DSC Aufnahmen unter Wasserstoffdruck wurden in einer DSC des Modells Q1000 der Firma TA Instruments (vgl. Abb. 74) durchgeführt. Die Besonderheit dieser DSC Einheit besteht in der Druckzelle, welche Messungen unter Gasdrücken bis 70 bar ermöglicht. Die Maximaltemperatur liegt bei ca. 550 °C, die Heizrate im Standardversuch betrug 5 °C/min.



Abbildung 74: Aufnahme der DSC von TA mit Druckzelle

Als Probenbehältnis dienten Aluminium- oder Kupferpfännchen, welche meist im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre verpresst werden mussten, um eine gewisse Dichtigkeit und Luftausschluss zu gewährleisten (s. Abb. 75). Nach Einfüllen der Probe wurde mehrfach mit Wasserstoff gespült und danach der gewünschte Druck eingestellt.



Abbildung 75: Aufnahme der DSC Probengefäße. Von links nach rechts: „Ufo“-Tiegel, Kupfertiegel, Aluminiumtiegel. Unten jeweils verkrampt, oben unverkrampt. 1-Centmünze als Grössenvergleich.

8.3 Autoklaven

Der verwendete Hochdruckautoklav besteht aus Nicrofer, einer korrosionsfesten und wärmebeständigen Hochleistungslegierung. Abb. 76 zeigt den Autoklaven im montierten Zustand:



Abbildung 76: Nicrofer Autoklav

Die Dichtung besteht aus einem Kupferschneidring. Der Autoklav kann theoretisch im kbar Bereich Druck halten und ist bis 600 °C beständig gegenüber Wasserstoff. Die

Probentiegel bestehen aus dem gleichen Material wie der Autoklav.

Mit einem speziell dazu konstruierten Aufsatz mit NiCrNi Thermoelement konnte die in Abb. 77 gezeigte Kalibrierung erstellt werden.

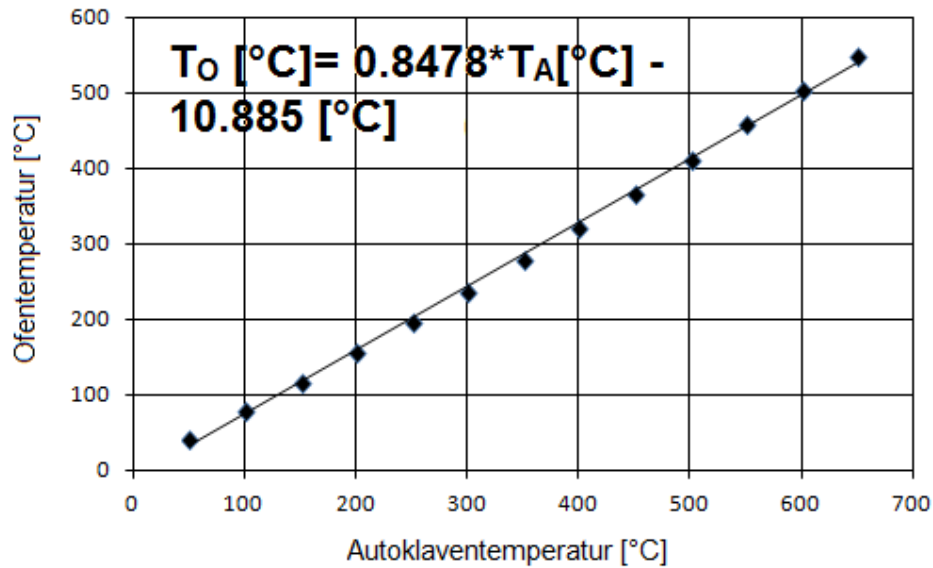


Abbildung 77: Kalibrierung des Nicrofer Autoklaven.

Um dem erhöhten Bedarf an Synthesen unter Hochdruckbedingungen nachzukommen, wurde ein weiterer Autoklav (Abb. 78) entwickelt, der Reaktionen bei folgenden Bedingungen gewährleisten soll: Wasserstoffdruck von bis zu 300 bar, Temperaturen bis 300 °C. Der Autoklav besteht aus V4A Stahl, genauer aus Stahl DIN 1.4571. Die Wandstärke beträgt 10 mm. Die Dichtung besteht aus einem Kupferschneidring.

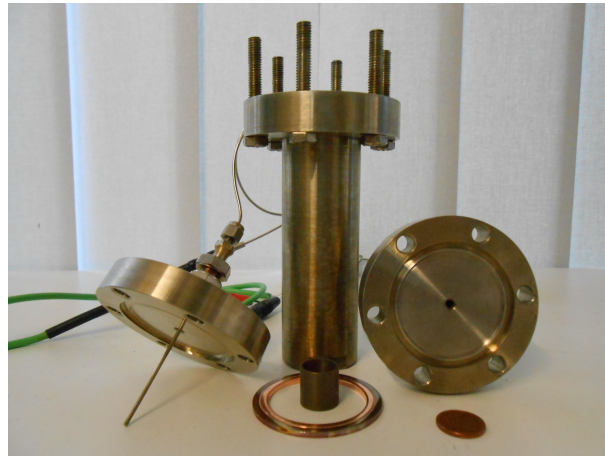


Abbildung 78: Kleiner Autoklav im demontierten Zustand mit Thermoelementaufsatz (links) Dichtung und Probenriegel. 1-Centmünze als Maßstab.

Drucktests mit Argon wurden ausgeführt und zeigten, dass der Autoklav bei 200 bar und bis 350 °C dicht ist. Anschließend wurde der Autoklav mit 140 bar Wasserstoff bei ca. 200 °C erfolgreich auf Dichtigkeit getestet. Weiterhin wurde eine Kalibrierung auf Röhrenofen #2 (Heraeus) vorgenommen, welche in Abb. 79 gezeigt ist.

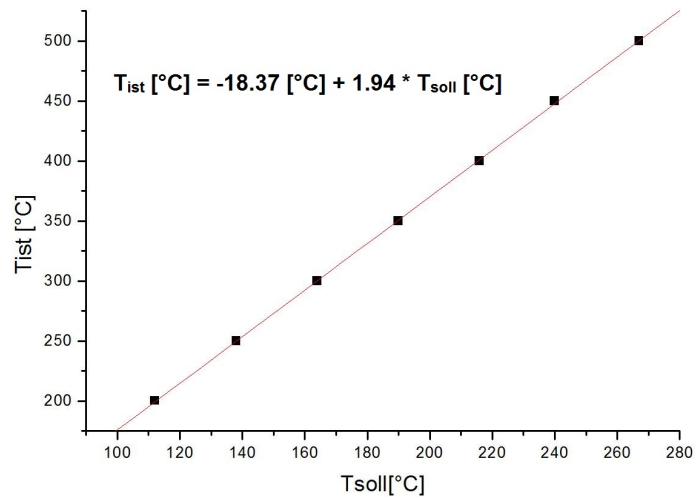


Abbildung 79: Kalibrierung des kleinen Autoklaven auf Röhrenofen #2. T_{ist} entspricht der Temperatur des Röhrenofens, T_{soll} der im Autoklav gemessenen

Um die Kalibrierung durchführen zu können wurde ein spezieller Aufsatz nach Vorbild des Nicrofer Autoklaven gebaut, welcher ebenfalls ein NiCrNi Thermoelement enthält. Bei der Kalibrierung wurde der Autoklav so im Ofenrohr platziert, dass das breite Ende bündig mit dem Rohr abschließt. Außerdem wurde der Ofen leicht gekippt. Die drei gefertigten Reaktionstiegel bestehen ebenfalls aus V4A Stahl.

8.4 Neutronendiffraktion am D20 des Instituts Laue-Langevin (ILL)

Das D20 ist ein Hochflussneutronenpulverdiffraktometer. Gemessen wurde jeweils im 2θ Bereich zwischen 7° und 154° . Um die Wellenlänge zu bestimmen, wird zu Beginn jedes Aufenthalts eine Si Nist640b Standardprobe im Vanadiumzylinder (6mm Durchmesser) vermessen. Die Wellenlänge variiert um $\lambda=186.9\pm 0.1$ pm. Standardproben werden bei Raumtemperatur in Vanadiumzylindern vermessen. Für die *in situ* Untersuchungen wird folgender Versuchsaufbau verwendet:

Das Herzstück, der Probenhalter, besteht aus einem Saphireinkristall wie in Abb. 80 und Abb. 81 gezeigt.



Abbildung 80: Saphireinkristall mit Stahlhalterung, demontiert

Die Saphire sind entweder vollständig oder halb durchbohrt. Letzteres ist kostengüns-

tiger und einfacher mit Probe zu befüllen, da die Bohrtiefe so gewählt wird, dass sich die Probe letztlich auf Höhe des Neutronenstrahls befindet. Zur Unterscheidung der einzelnen Saphire werden diese mit dem Kürzel GlaBa und einer laufenden Nummer versehen. Zwischen den Stahlkappen und dem Saphir muss eine Dichtung platziert werden. Dazu kann Indium verwendet werden, welches aber den Nachteil eines sehr niedrigen Schmelzpunktes mit sich bringt und damit auch die Gefahr der Undichtigkeit der Zelle unter Druck steigt. Alternativ und in dieser Arbeit standardmäßig angewandt wurde eine Dichtung aus handgepresstem Bleidraht.

Der Einkristall wird nach Einfüllen von Probe und Abdichtung in eine selbstgebaute Halterung (s. Abb. 81) eingeschraubt.



(a) Saphireinkristall mit Stahlhalterung, montiert



(b) Probenhalter ILL

Abbildung 81: Saphireinkristall in Halterung und zugehöriger Probenhalter für D20

Mit Hilfe eines sogenannten Omegascans wird dann eine Position gesucht, bei der die Einkristallreflexe im Diffraktogramm so wenig wie möglich stören. Ein Omegascan ist

ein Diffraktogramm der Probe in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Primärstrahl und Probe. Der Probenstisch ist dazu frei drehbar.

Anschließend wird die Gaszufuhr am Ventil der Druckzelle angebracht. Diese ist wiederum über eine Gasförderanlage der Firma Wagner mit den Deuteriumdruckflaschen verbunden. Die Gasförderanlage ermöglicht es, beliebige Drücke schnell und genau einzustellen, zu spülen und Druck bei Bedarf abzulassen, ohne die Experimentierzone betreten zu müssen.

Die Temperatur wird mithilfe eines roten Hochleistungslasers (Laser Nanotechnology) von 2x40 Watt, 808 nm Wellenlänge eingestellt. Der Laser besitzt zwei Optiken. Diese werden einander gegenüber platziert, so dass die 6x20 mm² großen, ovalen Brennflecke die Probe optimal beleuchten. Um die Temperatur messen zu können, wird senkrecht zu den Lasern ein Pyrometer platziert, welches ebenfalls auf die Probe ausgerichtet werden muss.

Die Temperaturanzeige des Pyrometers wurde wie folgt kalibriert: In einen Saphireinkristall wird Palladiumpulver eingefüllt und die Zelle in oben beschriebenen Versuchsaufbau eingesetzt. Dann werden die verschiedenen erreichten Temperaturen mit den Gitterkonstanten des Pd verglichen. Die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstante von Pd wurde bereits von [103] durchgeführt und liegt der Kalibrierung, welche in Abb. 82 gezeigt ist, zugrunde.

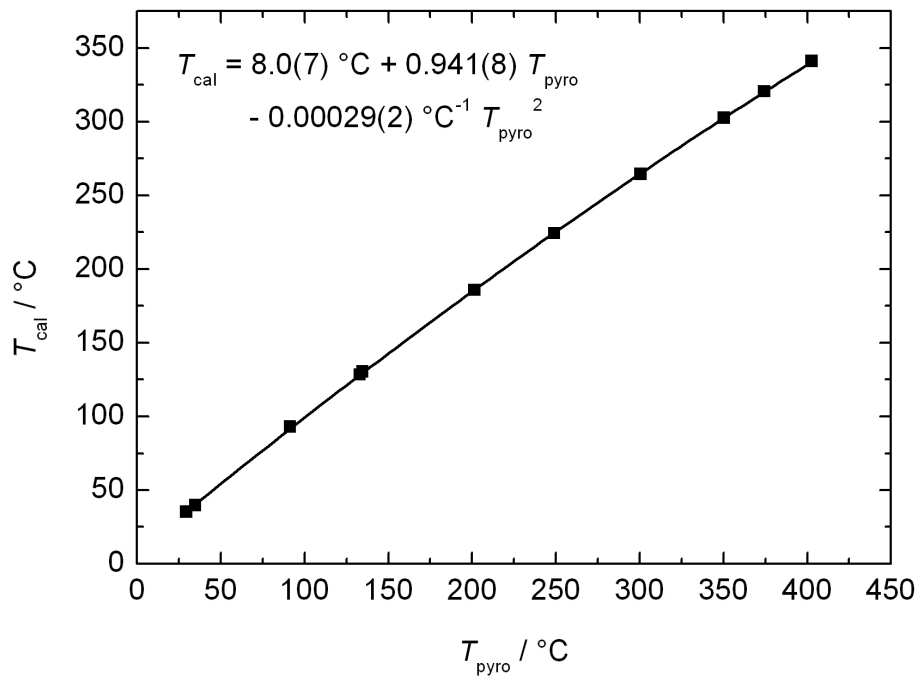


Abbildung 82: Temperaturkalibrierung des Pyrometers für den *in situ* Versuchsaufbau am D20

Tab. 19 enthält die Reaktionsbedingungen aller am ILL durchgeführten *in situ* Neutronenpulverbeugungsexperimente.

Tabelle 19: Reaktionsbedingungen der *in situ* Untersuchungen am ILL

Verbindung	Temperatur[°C]	Druck[bar]	Dauer[h]
LiAlSi	360	80	13
Li ₃ N	271	10	12
LiAl	386	50	96
Li ₃ Al ₂	286	50	11
Li ₉ Al ₄	347	50	12

8.5 Synthese von binären Boriden

Um MgB_2 bzw. CaB_6 zu erhalten, wurden die Elemente im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis gemischt und unter Argonatmosphäre in eine Niobhülse eingeschweißt. Anschließend wurde diese in eine Glasampulle eingeschmolzen, in einen Kammerofen (Nabertherm) überführt und bei 1200°C 84 h lang getempert und langsam abgekühlt. Da die erhaltenen Produkte noch Spuren von Eduktphasen enthielten, wurden sie anschließend nochmals bei 1100°C 72 h lang im Ofen belassen. AlB_2 wurde bei 1100°C 72 h lang getempert. Bei TiB_2 wurden die Elemente stöchiometrisch in einem Molybdäntiegel in einen Induktionsofen eingebracht. Unter starker Hitzeentwicklung (Weißglut) reagieren die Edukte binnen Sekunden zum gewünschten Produkt. LiB wurde erhalten, indem Bor und Lithium in einer Niobhülse bei 400°C 180 h lang getempert wurden. Alle binären und auch ternären (s.u.) Boride zeichnen sich durch extreme Härte aus. Sie sind von grauer bis grauschwarzer Farbe.

8.6 Hydrierversuche von binären Boriden

Es wurden TiB_2 und AlB_2 in die *in situ* DSC eingebracht und bei 50 bar Wasserstoffdruck und 400°C versucht umzusetzen. Bei keiner der vorgenannten Verbindungen kam es zu einer Wärmeentwicklung, so dass anzunehmen ist, dass für eine erfolgreiche Hydrierung wesentlich höhere Drücke und/oder Temperaturen vonnöten sind. Im Autoklaven wurden CaB_6 und MgB_2 bei 100 bar und 300°C und AlB_2 TiB_2 bei 175 bar und 320°C mit Wasserstoff umgesetzt. Die Reaktionsprodukte unterschieden sich optisch nicht von den Edukten. LiB wurde bei 80 bar und 300°C , bei 240 bar und 200°C und bei 200°C und 220 bar Wasserstoffdruck im Autoklaven umgesetzt. Man erhält jeweils ein hellgraues Pulver, welches vergleichsweise gut mörserbar ist. Bei 400°C und 220 bar Wasserstoffdruck erhält man dagegen ein oranges Pulver. Höchstwahrscheinlich hat LiB hierbei mit dem Tiegelmaterial reagiert. Die Phase konnte nicht röntgenographisch identifiziert werden.

8.7 Synthese von ternären Boriden

Aufgrund der Reaktivität von elementarem Aluminium mit Niob wurde versucht, $\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{B}_2$ sowie $\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{B}_2$ mittels Festphasenreaktion aus den entsprechenden binären Boriden herzustellen. Dazu wurden diese bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ im Kammerofen (Nabertherm) 7 Tage lang getempert, vermessen und anschließend neu vermörstert und bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{B}_2$) bzw. $1650\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Al}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{B}_2$) im Hochfrequenzofen einige Stunden erhitzt.

$\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.9}\text{B}_2$ wurde bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 60 h lang im Ofen belassen, anschließend vermörstert und erneut bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ 96 h lang getempert.

8.8 Synthese von LiAl

LiAl wurde stöchiometrisch aus den Elementen hergestellt. Dazu wurden diese in Niobhülsen eingeschweißt und in Glasampullen in Kammer- oder Röhrenöfen (Nabertherm bzw. Hareus) oder direkt im Sublimenofen (Eurotherm) erhitzt. Die Temperaturprogramme wurden variiert. Nahezu phasenreines LiAl erhält man, wenn man über 6 h auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ aufheizt, 48 bis 72 h lang tempert und anschließend langsam abkühlt oder abschreckt. Auch durch wiederholtes Aufmörsern und Tempern steigt die Phasenreinheit, insbesondere um nur eine einzige LiAl Phase zu erhalten. LiAl fällt in großen grauglänzenden Kristallen an, welche zwar hart, aber gut mörserbar sind. Nach dem Mörsern ist das Pulver grau bis grauschwarz. Höhere Temperaturen erhöhen den Fremdphasenanteil, da dann Al_3Nb entsteht. Auch Syntheseveruche mit bis zu 10% Lithiumüberschuss wurden durchgeführt und führen nach obigem Temperaturprogramm zu phasenreinen Produkten.

8.9 Hydrierversuche an LiAl

LiAl wurde in der DSC bei 50 und 30 bar bis jeweils $450\text{ }^\circ\text{C}$ vermessen. Die Heizrate betrug $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, bei 2 h Haltezeit auf $450\text{ }^\circ\text{C}$. Im Autoklaven wurde LiAl bei folgenden Bedingungen belassen (Tab. 20):

Tabelle 20: Hydrierbedingungen LiAl.

Temperatur[°C]	Druck[bar]	Dauer[h]
410	50	48
240	80	72
120	190	96
200	50	4
450	100	168
200	50	4
500	100	168
360	60	72

8.10 Synthese von Li_3Al_2

Die Synthesebedingungen für Li_3Al_2 entsprechen im Prinzip denen von LiAl. Jedoch konnte phasenreines Li_3Al_2 bisher nicht reproduzierbar hergestellt werden. Li_3Al_2 ist gut mörserbar und von grauer Farbe.

8.11 Hydrierversuche an Li_3Al_2

Die Hydrierversuche von Li_3Al_2 im Autoklaven fanden bei folgenden Bedingungen statt (Tab. 21):

Tabelle 21: Hydrierbedingungen Li_3Al_2 .

Temperatur[°C]	Druck[bar]	Dauer[h]
410	50	48
120	190	96
200	50	4
320	80	144
370	80	168

Die Produkte der Hydrierung sind hellgraue Pulver.

8.12 Synthese und Hydrierung von Li_9Al_4

Li_9Al_4 wurde aus den stöchiometrisch eingesetzten Elementen hergestellt - analog zu LiAl - mit folgendem Temperaturprogramm: Den Kammerofen auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ heizen, 72 h halten, dann auf $200\text{ }^\circ\text{C}$ abkühlen und wiederum 48 h lang halten und abschliessend auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Man erhält grosse, grauglänzende Li_9Al_4 Kristalle, welche gut mörserbar sind. Nach dem Mörsern ist das Pulver von grauschwarzer Farbe.

Die Hydrierungsbedingungen sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Hydrierbedingungen Li_9Al_4 .

Temperatur[$^\circ\text{C}$]	Druck[bar]	Dauer[h]
450	100	168
500	100	168
550	80	96

8.13 Synthese von LiAlSi

Die Synthese erfolgte aus den stöchiometrisch vermengten Elementen, wobei Si als Pulver eingesetzt wurde, Li und Al als Metallstücke. Es wurde eine Tantalhülse gewählt, um Reaktionen von Si und Al mit der Hülse zu vermeiden. Diese wurde in eine Glasampulle eingeschmolzen und für 15 min auf $950\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und anschliessend 22 h lang bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ im Kammerofen (Nabertherm) getempert. Diese wurde in eine Glasampulle eingeschmolzen und 48 h lang bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ im Kammerofen/Sublimenofen (Nabertherm) getempert, neu vermörsert und wiederum getempert. Man erhält grauschwarze, gut mörserbare Kristalle. Die Hydrierung von LiAlSi wurde bei 80 bar Wasserstoffdruck und $550\text{ }^\circ\text{C}$ 4 Tage lang im Autoklaven durchgeführt, möglichst nahe an den Literaturbedingungen. Das Produkt der Hydrierung ist optisch vom Edukt nicht zu unterscheiden.

8.14 Synthese von intermetallischen Phasen aus dem System

Li-Ga

Grundsätzlich wurde sich bei den Synthesen am Phasendiagramm von [53] orientiert. LiGa kann bei 750 °C durch Abkühlen aus der Schmelze gewonnen werden, jedoch entstehen so mehrere LiGa Phasen. Phasenreines LiGa erhält man, indem man zunächst bei 800 °C (4 h lang) aufschmilzt und anschließend bei 450 °C 240 h lang tempert. Li₂Ga kann auf gleichem Weg synthetisiert werden.

Die Synthese von Li₃Ga₂ wurde in 2 Schritten - tempert bei 250 °C 8 h, anschließend tempert bei 450 °C 24 h durchgeführt. Sie führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt, sondern zu Li₂Ga und LiGa. Li₂Ga₇ und Li₃Ga₁₄ konnten bisher nicht phasenrein erhalten werden. Durch den niedrigen Zersetzungspunkt der Verbindungen können sie nur bei 230 °C bzw. 70 °C getempert werden. Bei solch niedrigen Temperaturen ist die Mobilität der Atome in einer Phase jedoch zu gering, um die Zielphase auszubilden. Sämtliche synthetisierte Phasen aus dem System Li-Ga sind von grauer Farbe und gut mörserbar.

8.15 Hydrierung von intermetallischen Phasen aus dem Phasensystem Li-Ga

Die Hydrierbedingungen *ex situ* von LiGa bzw Li_{1,1}Ga sind in Tab. 23 aufgeführt

Tabelle 23: Hydrierbedingungen LiGa

Temperatur[°C]	Druck[bar]	Dauer[h]
300	80	72
360	80	72
500	100	168
450	100	168
200	240	48
400	220	168
184	100	30
180	90	24
300	100	72

In Tab. 24 finden sich die Bedingungen, mit denen Li₂Ga mit Wasserstoff im Autoklaven umgesetzt wurde.

Tabelle 24: Hydrierbedingungen Li₂Ga

Temperatur[°C]	Druck[bar]	Dauer[h]
360	80	72
180	90	24

Li₂Ga wurde weiterhin unter 1 bar Argon bei 267 °C 24 h und bei 280 °C 72 h lang im Autoklaven belassen.

8.16 Synthese von intermetallischen Phasen aus dem System

K-Ga

Um KGa_3 und K_2Ga_3 zu erhalten, wurden die Elemente stöchiometrisch in Niobhülsen eingewogen. K_2Ga_3 wurde bei 550°C 112 h lang getempert. KGa_3 wurde bei 760°C 14 h und anschließend bei 500°C 7 Tage lang getempert. Während diese Syntheseroute bei K_2Ga_3 zum Erfolg führte, entsteht bei KGa_3 ein Phasengemisch aus KGa_3 und K_2Ga_3 . Das Reaktionsprodukt der Synthese von K_2Ga_3 ist von grau glänzender Farbe und grobkörnig. Beim Mörsern haften die einzelnen Kristalle stark aneinandern, was ein allzu feines Zerkleinern unmöglich macht.

K_2Ga_3 wurde bei den in Tab. 25 aufgeführten Bedingungen mit Wasserstoff umgesetzt.

Tabelle 25: Hydrierbedingungen K_2Ga_3 .

Temperatur[$^\circ\text{C}$]	Druck[bar]	Dauer[h]
200	100	96
200	240	48
400	220	168
184	100	30
180	90	24
300	80	96

Die Reaktionsprodukte der Hydrierung sind hellgraue Pulver.

8.17 Ramanspektroskopie am MPI Dresden

Da die Spahirdruckzelle prinzipiell nicht nur für Neutronenbeugung sondern auch für IR- oder Ramanspektroskopie geeignet ist, wurde im Oktober 2010 am MPI Dresden erstmals ein Versuch unternommen, an LiBH_4 in der Saphirzelle ein Ramanspektrum aufzunehmen. Der Laser hatte eine Wellenlänge von 630 nm, der Saphir wurde senkrecht zum Laser auf einem (frei beweglichen) Probenstisch fixiert und der Fokus auf die Probe gerichtet. Messzeiten betragen zwischen 6 und 15 Stunden. Einen erheblichen Einfluss auf

die Intensität der Signale hat die Oberfläche des Saphirs: Mit polierter Oberfläche erhält man eine 2-3 mal so hohe Intensität, als mit einem Saphir mit trüber Oberfläche.

8.18 Verwendete Geräte

Röntgenpulveraufnahmen wurden zunächst am Xpert Pro der Firma Panalytical durchgeführt, später am D8 Advance der Firma Bruker. Beide Geräte verwenden Bragg Brentano Geometrie, messen in Reflexion und verfügen über eine Feinfokus Röntgenröhre mit Kupferanode und Strichfokus. Das XPert Pro verwendet eine variable Divergenzblende und hat einen Goniometerradius von 240 mm. Primär- wie sekundärseitig sind Sollerblenden mit Spaltbreiten von 2.55° eingebaut. Sekundärseitig befindet sich ein Nickelfilter und eine variable Streustrahlblende. Der ortsauflösende Detektor ist vom Typ PIXcel, welcher simultan auf 255 Kanälen mit 3.347° Auflösung misst. Das D8 zeigt bessere Auflösung bei ähnlichen Intensitäten und war daher ab Verfügbarkeit die naheliegende Wahl. Das D8 ist mit einem „Linxeye“ Detektor ausgestattet, welcher simultan auf 192 Kanälen messen kann, bei einem Messbereich von 2.9° . Sekundärseitig wurde standardmäßig eine Nickelfolie ($20\ \mu\text{m}$) verwendet. Primär- und sekundärseitig sind Sollerblenden mit 2.3° Spaltbreite vorhanden. Auf beiden Geräten wurde standardmäßig von 7° bis $110^\circ\ 2\theta$ gemessen.

Standardmäßig wurden die luftempfindlichen Proben zwischen zwei Kaptonfolien mit etwas Fett (Apiezonfett, später auch Silikonfett, s.u.) vermischt, um Luftausschluss zu gewährleisten. Der Nachteil dieser Methode ist zum einen, dass die Probe nicht weiter verwendet werden kann, zum anderen, dass der Untergrund durch Folie und Fett relativ hoch ist. Durch Verunreinigungen im Apiezonfett kann man in manchen Diffraktogrammen von Folienpräparaten Artefakte bei 21.5° und $23^\circ\ 2\theta$ beobachten. Gegen Ende der Arbeit standen sogenannte Dome Probenträger zur Verfügung. Dabei handelt es sich um Silizium Einkristalle mit oder ohne Vertiefung, auf/in welche die Probe aufgetragen wird. Zur Versiegelung wird dann ein kuppelförmiger Plastikaufsatz mit Dichtungsring, der Dome, aufgeschraubt. Vorteilhaft bei dieser Messmethode ist die Tatsache, dass die Probe weiterverwendet werden kann. Leider produziert auch dieser Probenträger einen Untergrund, möglicherweise die Plastikkuppel. Von Nachteil ist, dass die Proben nur manuell gemessen werden können und kleinere Umbauten am Diffraktometer erforderlich sind.

An Öfen standen zur Synthese Röhrenöfen von Heraeus, Kammeröfen von Nabertherm, ein Sublimenofen und ein Röhrenofen, beide von Gero, (Regeltechnik: Eurotherm) mit 10 cm Röhrendurchmesser zum Heizen des großen Autoklaven zur Verfügung.

Neutronenpulveraufnahmen wurden allesamt am D20 am ILL aufgenommen. Details des Messaufbaus sind in 8.4 beschrieben.

8.19 Rietveld Analyse und Strukturbestimmung

Rietveld Analysen wurden entweder mit Fullprof [90] oder mit Topas [91] 2.1 bzw. 4.2 durchgeführt. Fullprof wurde vor allem zur Verfeinerung von Neutronenpulverdaten und zur sequentiellen Verfeinerung von *in situ* Neutronenpulverdaten herangezogen. Dabei wurden standardmäßig die Gitterparameter, der Skalenfaktor, Debye Waller Faktoren, Breitenparameter W, U und V (Cagliotti Formel), ein bis zwei Asymmetriefaktoren und die Nullpunktverschiebung verfeinert. Wenn die Datenqualität es zuließ, wurden freie Atomlagen dazugenommen. Als Modellfunktion wurde die Pseudo-Voigt Funktion verwendet, daher wurde auch η , der Mischungsparameter Lorentz-Gauß verfeinert. Der Untergrund wurde mit einem Polynom 3. oder 4. Grades angepasst.

Topas wurde standardmäßig für alle Röntgenpulverdaten verwendet, sowie für diejenigen *in situ* Daten, die sich mit Fullprof nicht stabil verfeinern ließen. Zum Erstellen der Gerätfunktion diente SiNist640b im Falle der Neutronenpulverdaten, LaB₆ und SiNist640d im Fall der Röntgenpulverdiffraktion. Standardmäßig wurden hier Skalenfaktor, Gitterparameter, Kristallitgröße und Verzerrung, Besetzungsfaktoren, freie Lageparameter und Debye Waller Faktoren verfeinert. Bei Röntgenpulverdaten wurde die Höhendejustierung mitverfeinert, bei Neutronenpulverdaten die Nullpunktverschiebung. Der Untergrund wurde je nach Güte mit einem Chebychev Polynom 10. bis 20. Ordnung verfeinert.

Zur Strukturlösung aus Röntgenpulverdaten wurde das Programm Endeavour [99] von Crystal Impact verwendet. Dabei werden mit Hilfe von „Simulated Annealing“ Verfahren Strukturen simuliert und mit den vorhandenen Röntgenpulverdaten abgeglichen. Außerdem kann Endeavour auch ohne Röntgenpulverdaten Strukturen simulieren. In dieser Arbeit wurde lediglich das „Simple Repulsion“ Modell angewandt.

Zur Behandlung der großen Datenmengen, welche am ILL gewonnen wurden, wurde

LAMP (Large Array Manipulation Program) [104] eingesetzt. Auch sämtliche Falschfarbenbilder wurden mithilfe von LAMP dargestellt.

9 Zusammenfassung und Ausblick

AlB_2 , TiB_2 , CaB_6 , MgB_2 und LiB konnten synthetisiert werden. Nur LiB zeigt eine Reaktion mit Wasserstoff und zersetzt sich zu LiH und B .

Im Phasensystem Li-Al-H konnten die Phasen Li_xAl ($0.9 < x < 1.1$), Li_3Al_2 und Li_9Al_4 synthetisiert werden. Durch *ex situ* Hydrierungen hat sich gezeigt, dass all diese Phasen sich letztlich zu LiH und LiAl zersetzen. Im Fall von LiAl nimmt die Gitterkonstante des resultierenden LiAl s gegenüber des Edukts ab. Jede dieser Hydrierung wurde *in situ* mit DSC und Neutronenpulverdiffraktion verfolgt. Dabei wurde entdeckt, dass der Abbau von Li_9Al_4 zu LiAl über Li_2Al erfolgt. Weiterhin konnte der Reaktionsmechanismus der Hydrierung von LiAl geklärt werden. Dabei spielt die Defektstruktur und die damit verbundene Mobilität der Lithiumatome eine herausragende Rolle. Es konnte gezeigt werden, dass im Laufe der Reaktion die thermische Auslenkung aller Atome ansteigt, da die Struktur insgesamt mehr Vakanzen aufweist. Dies beobachtet man sowohl für Lithium- als auch für Aluminiumatome. Die Hydrierung findet topotaktisch an LiAl statt, die NaTi -Struktur bleibt erhalten. Das zur LiD Bildung benötigte Lithium wandert aus den Kristallen heraus an die Oberfläche.

Generell scheint LiH die thermodynamische Senke zu sein, die jedes der betrachteten intermetallischen Systeme anstrebt. Darum ist es, im Bezug auf die Reversibilität der Wasserstoffspeicherung, gegebenenfalls nötig, die Bildung von LiH zu Unterdrücken.

Im Phasensystem Li-Ga-H konnten lediglich zwei Phasen, LiGa bzw. $\text{Li}_{1,1}\text{Ga}$ und Li_2Ga synthetisiert werden. LiGa zeigt gegenüber Wasserstoff genau wie LiAl die Neigung, LiGa Phasen mit kleinerer Gitterkonstante zu bilden. LiH konnte als Zersetzungsprodukt nicht nachgewiesen werden. Li_2Ga dagegen weist ein komplexes Zersetzungsverhalten auf. So begünstigen hohe Temperaturen die Bildung von LiGa , Wasserstoff scheint dieses Reaktionsprodukt ebenfalls zu begünstigen. Unter Inertatmosphäre oder niedriger Temperatur bildet sich dagegen Li_3Ga_2 .

Im Phasensystem K-Ga-H konnte K_2Ga_3 synthetisiert werden. K_2Ga_3 reagiert mit Wasserstoff zu einer bisher unbekannt Phase. Diese wurde tetragonal indiziert, besteht jedoch höchstwahrscheinlich neben KH noch aus mindestens zwei weiteren Phasen.

Bei hohen Temperaturen und hohen Drücken bildet sich aus K_2Ga_3 jedoch eine andere Phase. Diese wurde zunächst orthorhombisch indiziert ($C222$). Bei der anschließenden ab initio Strukturlösung wurde jedoch eine monokline Zelle der Raumgruppe $C2$ gefunden. Durch eine translationengleiche Symmetrieerhöhung wurde daraus die Raumgruppe $Amm2$. Die Struktur hat folgende Gitterparameter: $a= 4.5232(2) \text{ \AA}$, $b= 5.4530(2) \text{ \AA}$, $c= 12.0442(4) \text{ \AA}$, $V= 297.07(2) \text{ \AA}^3$. Folgende Atomlagen wurden gefunden: Ga1 (0 0 0.0) Ga2 ($\frac{1}{2}$ 0 0.9096(5)) K1 (0 0 0.2949(8)) K2 ($\frac{1}{2}$ 0 0.5848(8)). Die Struktur besteht aus Galliumketten entlang der kristallographischen c -Achse und verzerrten, eckenverknüpften Kaliumtetraedern. Entlang der c -Achse weist die Struktur eine Polarität auf, welche von den verzerrten Tetraedern verursacht wird. Weiterhin wurden Vorschläge gemacht, wo sich die Wasserstoffatome in der Struktur befinden könnten. Am wahrscheinlichsten erscheint Wasserstoff in den Kaliumtetraedern und kovalent an Gallium gebunden.

Es wurde ein weiterer Autoklav angefertigt und getestet. Dieser ist für Druckbereiche bis 300 bar und (Innen)Temperaturen bis 300°C geeignet. Er kann in herkömmlichen Röhrenöfen mit Rohren ab 70 mm Durchmesser betrieben werden. Zur Kalibrierung wurde ein Aufsatz mit Thermoelement gebaut.

Am Neutronenpulverdiffraktometer D20 am ILL in Grenoble wurde die Technik zur *in situ* Untersuchung kristalliner Phasen weiter verbessert und auf die oben genannten Stoffsysteme erfolgreich angewandt. Weiterhin wurden die Reaktionen von Li_3N und $LiAlSi$ mit Wasserstoff bzw. Deuterium untersucht. Bei $LiAlSi$ entsteht möglicherweise eine neue Phase, welche nur unter Druck Bestand hat. Die in der Literatur beobachtete Hydridbildung konnte jedoch nicht bestätigt werden. Li_3N reagiert bei hohen Deuteriumdrücken zu LiD und $LiND_2$. Die intermediäre Bildung von Li_2ND kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Das Phasensystem $Li-Al-H$ kann im Hinblick auf seine Hydrieeigenschaften als vollständig untersucht betrachtet werden. $LiAlSi$ könnte unter noch höheren Drücken bzw. Temperaturen mit Wasserstoff umgesetzt werden, jedoch kann man die Erfolgchancen als eher gering einstufen.

Im Phasensystem $Li-Ga-H$ wären *in situ* Experimente interessant, besonders um die Zersetzung von Li_2Ga unter Wasserstoff bzw. unter Inertgas beobachten zu können.

Die Struktur von KGaH_x muss mittels Neutronendiffraktion untersucht werden, um den Wasserstoffgehalt und die Wasserstoffpositionen bestimmen zu können. Um die tetragonal indizierte Struktur lösen zu können, müssen weitere Experimente ausgeführt werden um die beteiligten Phasen leichter identifizieren zu können. Beispielsweise könnte die Hydrierung in einer KH Schmelze durchgeführt werden, um die Bildung von KH zu Unterdrücken. Weiterhin können die Reaktionsdauer, Temperatur und Druck variiert werden.

Insgesamt bietet keines der untersuchten Systeme direkten Zugang zu einem (mobilen) Wasserstoffspeichersystem. Jedoch leistet die Arbeit einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der chemischen Abläufe der Hydrierungen in den vorgestellten Verbindungen.

Literaturverzeichnis

- [1] Wiberg, N., Hollemann, A.; *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; deGruyter, **1995**.
- [2] Kang, J.K., Lee, J.Y., Muller, R.P., Goddard III, W.A.; *Journal of Chemical Physics*; **2004**; *121(21)*; 10623–10633.
- [3] Pendolino, F.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; **2013**; *112*; 1207–1211.
- [4] Chlopek, K., Frommen, C., Léon, A., Zabara, O., Fichtner, M.; *Journal of Materials Chemistry*; **2007**; *17*; 3496–3503.
- [5] Züttel, A.; *Naturwissenschaften*; **2004**; *91*; 157–172.
- [6] Yartis, V., Burnasheva, V.V., Fadeeva, N.V., Solov'ev, S.P., Semenenko, K.N.; *Soviet Physics - Doklady*; **1980**; *25*; 888–890.
- [7] Bououdina, M., Soubeyroux, J.L., Fruchart, D., Rango, P.; *Journal of Alloys and Compounds*; **1997**; *257*; 82–90.
- [8] Dorogova, M., Hirata, T., Filipek, S., Bala, H.; *Journal of Physics: Condensed Matter*; **2002**; *14*; 11151–11156.
- [9] Bulyk, I.I., Panasyuk, V.V., Trostianchyn, A.M.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2004**; *379*; 154–160.
- [10] Takeshita, T.; *Journal of Alloys and Compounds*; **1995**; *231*; 51–59.
- [11] den Broeder, F.J.A., van der Molen, S.J., Kremers, M., Huiberts, J.N., Nagengast, D.G., van Gogh, A.T.M., Huisman, W.H., Koeman, N.J., Dam, B., Rector, J.H., Plota, S., Haaksma, M., Hanzen, R.M.N., Jungblut, R.M., Duine, P.A., Griessen, R.; *Nature (London, U.K.)*; **1998**; *394*; 656–658.
- [12] Kohlmann, H., Gintl, F., Hansen, T., Yvon, K.; *Angewandte Chemie, International Edition*; **1999**; *38(13/14)*; 2029–2032.
- [13] San-Martin, A., Pitre, J.; *Journal of Phase Equilibria*; **1994**; *15*; 62–83.

- [14] Greenwood, N., Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements (2nd ed.)*; Butterworth-Heinemann, **1997**.
- [15] Züttel, A., Rentsch, S., Fischer, P., Wenger, P., Sudan, P., Mauron, P., Emmenegger, C.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2003**; 356/357; 515–520.
- [16] Ehrlich, R., Young II, A., Rice, G., Dvorak, J., Shapiro, P., Smith, H.; *Journal of the American Chemical Society*; **1966**; 88(4); 858.
- [17] Bousquet, J., Bonnetot, B., Claudy, P.; *Bulletin de la Societe Chimique de France*; **1970**; 11; 3839–3845.
- [18] Lu, J., Fang, Z.Z., Sohn, H.Y.; *The Journal of Physical Chemistry B*; **2006**; 110; 14236–14239.
- [19] Kohlmann, H., Kurtzemann, N., Weihrich, R., Hansen, T.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*; **2009**; 635; 2399–2405.
- [20] Kuriyama, K.; *Acta Crystallographica*; **1975**; B31; 1793.
- [21] Kishio, K., Brittain, J.O.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*; **1979**; 40; 933–940.
- [22] Schäfer, H., Eisenmann, B., Müller, W.; *Angewandte Chemie*; **1973**; 17; 742–760.
- [23] Tebbe, K., Von Schnering, H., Rüter, B., G., R.; *Zeitschrift für Naturforschung B*; **1973**; 28; 600–605.
- [24] Puhakainen, K., Boström, M., L.Groy, T., Häussermann, U.; *Journal of Solid State Chemistry*; **2010**; 183; 2528–2533.
- [25] Hansen, D.A., Smith, J.F.; *Acta Crystallographica*; **1968**; B24; 913–918.
- [26] McAlister, A.; *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*; **1982**; 3; 177–183.
- [27] Wang, F., Miller, G.J.; *Inorganic Chemistry*; **2011**; 50; 7625–7636.

- [28] Sugai, H., Tanase, M., Yahagi, M., Ashida, T., Hamanaka, H., Kuriyama, K., Iwamura, K.; *Physical Review B*; **1995**; *52*; 4050–4059.
- [29] Brun, T.O., Jorgensen, J.D., Misawa, M., Rotella, F.J., Susman, S.; *Journal of the Electrochemical Society*; **1982**; *129*; 2509–2512.
- [30] Hall, L., Brun, T., Crabtree, G., Robinson, J., Susman, S., Tokuhito, T.; *Solid State Communications*; **1983**; *48*; 547–549.
- [31] Kuriyama, K., Yahagi, M., Iwamura, K.; *Physical Review B*; **1984**; *29(4)*; 2297–2299.
- [32] Schuster, H., Hinterkeuser, H., Schäfer, W., Will, G.; *Zeitschrift für Naturforschung B*; **1976**; *31*; 1540–1541.
- [33] Dahl, C., Schuster, H.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*; **1993**; *619*; 1629–1632.
- [34] Sklar, N., Post, B.; *Inorganic Chemistry*; **1967**; *6(4)*; 669–671.
- [35] Bulychev, B.M., Verbettskii, V., Semenenko, K.; *Russian Journal of Inorganic Chemistry*; **1977**; *22*; 1611–1613.
- [36] Ravindran, P., Vajestoon, P., Vidya, R., Fjellvag, H., Kjekshus, A.; *Journal of Power Sources*; **2006**; *159*; 88–99.
- [37] Lu, J., Fang, Z.Z.; *The Journal of Physical Chemistry B*; **2005**; *109*; 20830–20834.
- [38] Balema, V., Pecharsky, V., Dennis, K.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2000**; *313*; 69–74.
- [39] Brinks, H., Hauback, B.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2003**; *354*; 143–147.
- [40] Kumar, R.S., Ke, X., Cornelius, A.L., Chen, C.; *Chemical Physics Letters*; **2008**; *460*; 442–446.
- [41] Bogdanovic, B., Schwickardi, M.; *Journal of Alloys and Compounds*; **1997**; *1-9*; 253–254.

- [42] Fu, J., Röntzsch, L., Schmidt, T., Tegel, M., Weißgärber, T., Kieback, B.; *International Journal of Hydrogen Energy*; **2012**; *37*; 13387–13392.
- [43] Liu, S.S., Li, Z.B., Jiao, C.L., Si, X.L., Yang, L.N., Zhang, J., Zhou, H.Y., Huang, F.L., Gabelica, Z., Schick, C., Sun, L.X., Xu, F.; *International Journal of Hydrogen Energy*; **2013**; *38*; 2770–2777.
- [44] Liu, S.S., Sun, L.X., Zhang, Y., Xu, F., Zhang, J., Chu, H.L., Fan, M.Q., Zhang, T., Song, X.Y., Grolier, J.P.; *International Journal of Hydrogen Energy*; **2009**; *34*; 8079–8085.
- [45] Ismail, M., Zhao, Y., Yu, X., Nevirkovets, I., Dou, S.; *International Journal of Hydrogen Energy*; **2011**; *36*; 8327–8334.
- [46] Ismail, M., Zhao, Y., Yu, X., Dou, S.; *International Journal of Hydrogen Energy*; **2010**; *35*; 2361–2367.
- [47] Müller, W., Stöhr, J.; *Zeitschrift für Naturforschung B*; **1977**; *32*; 631–636.
- [48] Stöhr, J., Schäfer, H.; *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*; **1981**; *474*; 221–225.
- [49] P. Eckerlin, M., Rabenau, A.; *Naturwissenschaften*; **1961**; *48*; 143–146.
- [50] Jang, G.E., Curelaru, I., Hentschel, M.; *Solid State Ionics*; **1990**; *42*; 41–46.
- [51] Tillard Charbonnel M.M., Belin C., S.J.; *Europaen Journal of Solid State Inorganic Chemistry*; **1990**; *27*; 759–769.
- [52] Belin, C., Ling, R.G.; *Journal of Solid State Chemistry*; **1982**; *45*; 290–292.
- [53] Okamoto, H.; *Journal of Phase Equilibria*; **1999**; *20*; 92.
- [54] Hamanaka, H., Kaidou, S., Kuriyama, K., Yahagi, M.; *Solid State Ionics*; **1998**; *113*; 69–72.
- [55] Wen, C.J., Huggins, R.A.; *Journal of the Electrochemical Society*; **1981**; *128(8)*; 1636–1641.

- [56] Liu, Z., Qu, X., Huang, B., Li, Z.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2000**; *311*; 256–264.
- [57] Wörle, M., Nesper, R.; *Angewandte Chemie International Edition*; **2000**; *39*; 2349–2353.
- [58] Price, T.E.C., Grant, D.M., Weston, D., Hansen, T., Arnbjerg, L.M., Ravnsbaek, D.B., Jensen, T.R., Walker, G.S.; *Journal of the American Chemical Society*; **2011**; *133*; 13534–13538.
- [59] Luo, C., Wang, H., Sun, T., Zhu, M.; *International Journal of Hydrogen Energy*; **2012**; *37*; 13446–13451.
- [60] Guo, Y.H., Yu, X.B., Gao, L., Xia, G.L., Guo, Z.P., Liu, H.K.; *Energy and Environmental Science*; **2010**; *3*; 464–469.
- [61] Hoang, K., de Walle, C.G.V.; *International Journal of Hydrogen Energy*; **2012**; *37*(7); 5825–5832.
- [62] Chen, R., Wang, X., Xu, L., Li, H., Chen, C., Chen, L., Pan, H.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2011**; *509*; 3481–3485.
- [63] Ohba, N., Miwa, K., Aoki, M., Noritake, T., Towata, S.I., Nakamori, Y., Orimo, S.I., Züttel, A.; *Physical Review B*; **2006**; *74*(7); 075110.
- [64] Orimo, S.I., Nakamori, Y., Ohba, N., Miwa, K., Aoki, M., Towata, S.I.O., Züttel, A.; *Applied Physics Letters*; **2006**; *89*(2); 021920.
- [65] Friedrichs, O., Remhof, A., Hwang, S.J., Züttel, A.; *Chemistry of Materials*; **2010**; *22*; 3265–3268.
- [66] Her, J.H., Yousufuddin, M., Zhou, W., Jalisatgi, S.S., Kulleck, J.G., Zan, J.A., Hwang, S.J., Bowman, R.C., Udovic, T.J.; *Inorganic Chemistry*; **2008**; *47*; 9757–9759.
- [67] Pitt, M.P., Paskevicius, M., Brown, D.H., Sheppard, D.A., Buckley, C.E.; *Journal of the American Chemical Society*; **2013**; *135*; 6930–6941.

- [68] Soulié, J.P., Renaudin, G., Cerný, R., Yvon, K.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2002**; *346*; 200–205.
- [69] Henning, R., Corbett, J.; *Inorganic Chemistry*; **1999**; *38*; 3883–3888.
- [70] Yatsenko, S., Gladyshevskii, E., Chuntunov, K., Yarmolyuk, Y., Grin, Y.; *Soviet Physics - Crystallography (English Translation)*; **1983**; *28*; 479–480.
- [71] Belin, C.; *Acta Crystallographica B*; **1980**; *36*; 1339–1343.
- [72] Okamoto, H.; *Journal of Phase Equilibria*; **1999**; *20*; 91.
- [73] Kovba, L., Gorbunov, V., Gavrichev, K.; *Russian Journal of Inorganic Chemistry*; **1986**; *31*; 148.
- [74] Noritake, T., Nozaki, H., Aoki, M., Towata, S., Kitahara, G., Nakamori, Y., Orimo, S.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2005**; *393*; 264–268.
- [75] Yang, J., Zhou, X., Cai, Q., James, W., Yelon, W.; *Applied Physics Letters*; **2006**; *88*; 041914–1.
- [76] Niewa, R., Zherebtsov, D.; *Zeitschrift für Kristallographie*; **2002**; ; 217–317.
- [77] Schulz, H., Schwarz, K.; *Acta Crystallographica*; **1978**; *34*; 999–1005.
- [78] Beister, H.J., Haag, S., Kniep, R., Sträßner, K., Syassen, K.; *Angewandte Chemie*; **1988**; *100(8)*; 1116–1118.
- [79] Schulz, H., Thiemann, K.; *Acta Crystallographica*; **1979**; *35*; 309–314.
- [80] Chen, P., Xiong, Z., Luo, J., Lin, J., Tan, K.L.; *Nature*; **2002**; *420*; 302–304.
- [81] Y. Nakamori, S.I.O.; *Journal of Alloys and Compounds*; **2004**; *370*; 271–275.
- [82] Bull, D.J., Sorbie, N., Baldissin, G., Moser, D., Telling, M.T.F., Smith, R.I., Gregory, D.H., Ross, D.K.; *Faraday Discussions*; **2011**; *151*; 263–270.
- [83] Bull, D.J., Weidner, E., Shabalina, I.L., Telling, M.T.F., Jewell, C.M., Gregory, D.H., Ross, D.K.; *Chemical Physics*; **2010**; *12*; 2089–2097.

- [84] Orimo, S., Nakamori, Y., Züttel, A.; *Materials Science and Engineering*; **2004**; *B108*; 51–53.
- [85] Becker, J.; *Synthese und Charakterisierung ausgewählter Zintl-Phasen der Gruppen 13 und 14 sowie von deren Hydrierprodukten*; Vertiefungsarbeit; Universität des Saarlandes; **2013**.
- [86] Dronskowski, R.; *Inorganic Chemistry*; **1993**; *32*; 1–9.
- [87] Théry, J., Lejus, A.M., Briancon, D., Collongues, R.; *Bulletin de la Société Chimique de France*; **1961**; ; 973–975.
- [88] Marezio, M.; *Acta Crystallographica*; **1965**; *18*; 481.
- [89] Kunkel, N.; Doktorarbeit, to be published.
- [90] Rodriguez-Carvajal, J.; Fullprof 2 k, Version 5.20.
- [91] Topas, Version 4.2; General profile and structure analysis software for powder diffraction data, User Manual, Bruker AXS, Karlsruhe; **2008**.
- [92] Borgschulte, A., Jones, M.O., Callini, E., Probst, B., Kato, S., Züttel, A., David, W.I.F., ichi Orimo, S.; *Energy and Environmental Science*; **2012**; *5*; 6823–6832.
- [93] McIntyre, G.J., Kohlmann, H., Willis, B.T.M.; to be published.
- [94] Chen, S.C., Tarczón, J.C., Halperin, W.P., Brittain, J.O.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*; **1985**; *46(8)*; 895–904.
- [95] Binnewies, M., Milke, E.; *Thermochemical Data of Elements and Compounds*; Wiley-VCH, **1999**.
- [96] Fasolino, L.G.; *Journal of Chemical and Engineering Data*; **1964**; *9(1)*; 68–71.
- [97] Wen, C.J., Boukamp, B.A., Huggins, R.A., Weppner, W.; *Journal of the Electrochemical Society*; **1979**; *126(12)*; 2258–2266.
- [98] Liu, L.; *Journal of Physical Chemistry of Solids*; **1986**; *47*; 1067–1072.

- [99] Brandenburder, K., Putz, H.; Endeavour 1.7 - Structure Solution from Powder Diffraction, Crystal Impact.
- [100] Zintl, E., Harder, A.; *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Abt. B)*; **1931**; 14; 265.
- [101] Björling, T., Noréus, D., Häussermann, U.; *Journal of the American Chemical Society*; **2006**; 128; 817–824.
- [102] Fahlquist, H., Noréus, D., Callear, S., David, W.I.F., Hauback, B.C.; *Journal of the American Chemical Society*; **2011**; 133; 14574–14577.
- [103] Dutta, B., Dayal, B.; *Physica Status Solidi*; **1963**; 3; 2253–2259.
- [104] LAMP, the Large Array Manipulation Program.
http://www.ill.eu/data_treat/lamp/the-lamp-book/.