

University of Innsbruck
Department of General, Inorganic and Theoretical Chemistry



Laborprotokoll

**Anorganisch-chemisches Praktikum für
Fortgeschrittene**

Michael Helmut Fill, BSc.
11704837

Betreuung:

Mag. Ingo Widmann, MSc

Dr. Stefan Schwarzmüller

Durchführung:

13.05.2024 - 28.05.2024

Abgabe:

10.6.2024

Abgabe der Korrektur:

23.6.2024

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	4
1.1 Urheberrechtlicher Hinweis	5
2 Methoden	5
2.1 Experimentelle Methoden	5
2.1.1 Multianvil-Hochdruckpresse	5
2.1.2 Probenvorbereitung im Hochdruckverfahren	7
2.1.3 Muffelofen	11
2.1.4 Autoklavenansatz im Konvektionsofen	11
2.1.5 Glasbearbeitung	12
2.1.6 Glovebox	13
2.2 Analytische Methoden	13
2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	13
2.2.2 Einkristallröntgendiffraktometrie	14
2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie	15
3 Hochdruckansätze	17
3.1 IW-165: $\text{GaB}_4\text{O}_6\text{N} : \text{Ti}^{3+}$	17
3.1.1 Experimentelle Durchführung	17
3.1.2 Auswertung	17
3.2 IW-166: $\text{GaB}_4\text{O}_6\text{N}$	19
3.2.1 Experimentelle Durchführung	19
3.2.2 Auswertung	20
3.3 IW-168: $\text{GaB}_4\text{O}_6\text{N}$	20
3.3.1 Experimentelle Durchführung	20
3.3.2 Auswertung	21
3.4 STS-29: CuSb_3Se_5	22
3.4.1 Experimentelle Durchführung	22
3.4.2 Auswertung	23
3.5 STS-92: $\text{Li}_{1.33}\text{MoS}_2$	24

3.5.1	Experimentelle Durchführung	24
3.5.2	Auswertung	25
4	Hochtemperaturansatz	26
4.1	STS-93: CuSb ₃ Se ₅	26
4.1.1	Experimentelle Durchführung	26
4.1.2	Auswertung	26
5	Hydrothermalansätze	27
5.1	Experimentelle Durchführung	27
5.2	Auswertung	29

1 Einleitung

Verschiedene Methoden aus dem Bereich der Festkörperchemie wurden in einem zweiwöchigen Praktikum zur Synthese spezialisierter Feststoffe angewendet. Zum einen wurden Experimente in der Hochdruckpresse bzw. im Hochofen durchgeführt um metastabile Phasen von CuSb₃Se₅, LiMoS₂ und GaB₄O₆N herzustellen. Synthesen unter Hochdruckbedingungen sind vor allem in industriellen Verfahren etabliert, da dort der finanzielle Aufwand für Geräte und Energie durch die massiv erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten ausgeglichen wird. Das seit den Anfängen des 20. Jahrhunderts großtechnisch relevante, nach Fritz Haber und Carl Bosch benannte, Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese ist hierbei wohl eines der bekanntesten und ältesten Beispiele der Hochdruckchemie, bei welchem mit Drücken von bis zu 350 bar und Temperaturen von bis 500 °C gearbeitet wird [1]. Wo heute Syntheseanlagen mit modernen Turbokompressoren ausgestattet sind findet sich im originalen Schema von Fritz Haber eine Umlaufpumpe, also ein stehender einstufiger Hubkolbenverdichter [2]. Ein weiterer Durchbruch im Bereich der Hochdrucksynthese gelang 1954 mit der ersten kommerziell erfolgreichen Synthese eines Diamanten nach dem *High-Pressure High-Temperature* (HPHT) Verfahren, bei welchem Graphit unter Drücken von über 10 GPa und Temperaturen von 2000 °C in Diamant umgewandelt wird. Zur Druckerzeugung wurde hierbei eine Bandpresse eingesetzt, bei der ein Ring aus gehärtetem Stahl auf die Belastungsgrenze gedehnt und um die Probe gewickelt wird [3]. Über die nächsten Jahrzehnte folgten weitere Entwicklungen des HPHT Verfahrens, wie die im Praktikum verwendete Multianvil-Hochdruckpresse oder hocheffiziente Spaltkugelpressen (BARS) [4]. Zusätzlich wurden fünf unterschiedliche Hydrothermalansätze in Autoklaven durchgeführt, bei denen Ammoniumfluorid und Borsäure zusammen mit verschiedenen Aluminium- bzw. Galliumnitraten und -oxiden verwendet wurden. Autoklavenansätze beziehen sich in der anorganischen Chemie vor allem auf Solvothermalysynthesen, wo gelöste Edukte unter Druck und hohen Temperaturen zur Reaktion gebracht werden sollen [5]. Weitere Anwendungsgebiete für Autoklaven sind die großtechnische Überführung von Kautschuk in elastomere Gummis (Vulkanisation)

oder die Herstellung thermoplastischer Kunststoffe wie Polyethylen. Die Analyse der wie beschrieben erhaltenen Produkte erfolgte über Röntgenpulverdiffraktometrie, deren Ergebnisse mit Werten aus der bekannten Literatur und Simulationsdaten verglichen wurden. Zusätzlich wurden neben der Analyse der genannten Ansätze verschiedene Substanzen im Rahmen einer theoretischen Einführung *via* Raster-elektronenmikroskopie untersucht, wobei hierbei keine für dieses Praktikum relevanten Daten extrahiert wurden. Neben den genannten Methoden wurden auch die Grundlagen verschiedener in der anorganischen Chemie relevanter Softwareprogramme erläutert sowie einfache Glasbearbeitungen und Arbeiten in der Glovebox durchgeführt.

1.1 Urheberrechtlicher Hinweis

Alle im Rahmen dieses Protokolls verwendeten Fotos wurden entweder einvernehmlich von Kommilitonen erhalten und in den Bildunterschriften mit dem Urheber gekennzeichnet oder stammen aus eigener Hand.

2 Methoden

2.1 Experimentelle Methoden

2.1.1 Multianvil-Hochdruckpresse

Die verschiedenen Hochdrucksynthesen wurden an der *mavo press* LPR 1000-400/50 Hochdruckpresse, hergestellt durch die Max Voggenreiter GmbH, durchgeführt [6]. Hierbei wird der Druck hydraulisch mittels Öl aufgebaut, welcher uniaxial auf das sogenannte Walker-Type Modul, einem dicken, wasserkühlbaren Stahlgefäß mit 6 Stahlkeilen, übertragen wird. Die Presse und das Walker-Type Modul sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. In diesem Modul wird daraufhin der Druck auf die achtteiligen Wolframcarbidwürfel übertragen, in welchem die Probensubstanz komprimiert wird, wobei darauf geachtet werden muss, das Walker-Type Modul und die Stahlkeile mit isolierender PET-Folie zu ummanteln.



Abbildung 1: *mavo press* LPR 1000-400/50 Hochdruckpresse. Bildurheberin: Sabine Lerch, BSc.

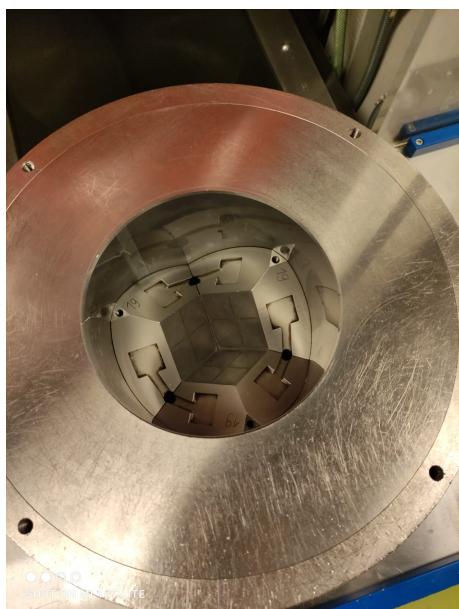


Abbildung 2: Offenes Walker-Type Modul mit den drei unteren der insgesamt sechs Stahlkeile. Bildurheberin: Sabine Lerch, BSc.

2.1.2 Probenvorbereitung im Hochdruckverfahren

Die Proben der Hochdruckansätze wurden in 18/11 bzw. 14/8 Assemblies vorbereitet, wobei die erste Zahl für die Kantenlänge des verwendeten Oktaeders und die zweite für die Kantenlänge der abgeschnittenen Ecken der Wolframcarbid Würfel, jeweils in mm, steht. Die fein gemörserten Precursor werden in einen Tiegel aus hexagonalem Bornitrid gepackt, welcher danach vorsichtig in einen kleinen Graphitofen eingesetzt wird. Dieser wird mit einem Bornitrid-Deckel verschlossen und in einen größeren ZrO_2 Graphitofen verpackt, welcher beidseitig mit MgO -Spacern zur Zentrierung im Oktaeder versehen wird. Dieser Zylinder wird schlussendlich in ein MgO -Oktaeder (5% Cr_2O_3) eingesetzt und an beiden Enden mit leitenden Molybdänplättchen versehen, bevor der gesamte Aufbau im Zentrum der acht Wolframcarbidwürfeln platziert wird. Die Heizung erfolgt elektrisch über die Molybdänplättchen und Graphitöfen, wobei letztere bei Anlegen einer Spannung durch den elektrischen Widerstand von Graphit erhitzt werden. Abbildung 3 zeigt die oben genannten Bauteile für ein 14/8 Assembly, welches sich vom 18/11 Assembly nur durch die geringere Größe und die zwei zusätzlichen MgO Abstandsringe unterscheidet.



Abbildung 3: 14/8 Assembly, welches sich vom 18/11 Assembly nur durch die geringere Größe und die zwei zusätzlichen MgO Abstandsringe unterscheidet.

Bildurheberin: Sabine Lerch, BSc.

Um den Abstand zum Oktader zu wahren und um zu verhindern, dass das Oktaeder zwischen die Würfel gepresst wird, wurden vier der acht Würfel um die Kontaktfläche mit Pyrophilitdichtungen abgeklebt. Zusätzliche Kartonplättchen hinter den Dichtungen sowie Teflonbandbeschichten auf den restlichen vier Würfeln sollen das Ausfließen dieser Dichtungen verhindern bzw. verzögern. Die Würfel werden dann auf allen sechs Seiten von glasfaserverstärkten Kunststoffplatten umgeben, wobei nur die unterste und oberste Platte zur Stromleitung zusätzlich mit einem kleinen Stück Kupferblech versehen werden. Die Abbildungen 4 bis 7 zeigen verschiedene Stufen des Aufbaus, beginnend mit den unteren vier WC-Würfeln bis zum vollständigen Würfel im Walker-Type Modul.



Abbildung 4: 18/11 Assembly mit den unteren vier WC-Würfeln. Zwei der vier Würfel wurden mit Teflonband beklebt, die anderen beiden mit Pyrophilitdichtungen und Karton abgeklebt. Hierbei ist darauf zu achten, den mit dem Molybdänplättchen in Kontakt stehenden Würfel zu markieren.



Abbildung 5: 18/11 Assembly mit sieben der acht WC-Würfel. Der letzte einzusetzende Würfel steht in Kontakt mit dem hier erkennbaren Molybdänplättchen.



Abbildung 6: Vollständiger Würfel bei dem die obere Kupferblechplatte mit dem leitenden Wolframcarbidwürfel in Kontakt steht.

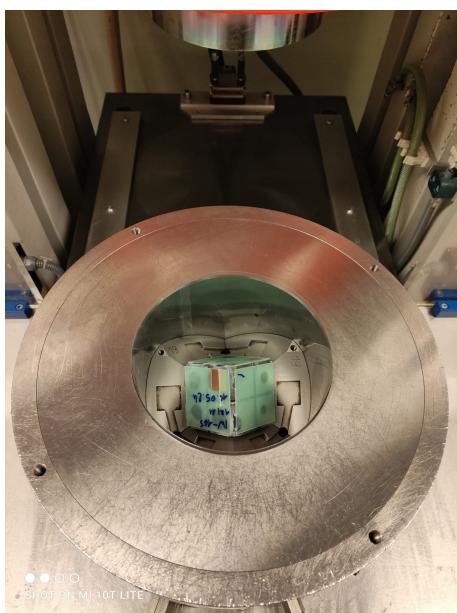


Abbildung 7: Vollständiger Würfel, eingesetzt in die unteren Stahlkeile des Walker-Type Moduls.

2.1.3 Muffelofen

Einer der Ansätze im Laufe des Praktikums wurde im L 5/13 Muffelofen der Firma Nabertherm durchgeführt, zu sehen in Abbildung 8. Dieser besteht aus einem Gehäuse aus Edelstahl und internen Hochofenziegelisolierungen, wobei die Heizelemente direkt im Inneren des Ofens angebracht sind. Dieser Ofen ist in der Lage, eine Maximaltemperatur von 1300 °C zu erreichen, wobei die Temperatur über einen digitalen Regler eingestellt und über einen Thermoelementfühler gemessen wird. [7]



Abbildung 8: Nabertherm L 5/13 Muffelofen.

2.1.4 Autoklavenansatz im Konvektionsofen

Die Hydrothermalansätze wurden in Autoklaven im Konvektionsofen der Firma Thermo Scientific, zu sehen in Abbildung 9, durchgeführt [8]. Nach Einwaage der Precursor und Solvatation in Wasser wurden die Lösungen in die vorher gereinigten Autoklaven gegeben und daraufhin bis zu 24 Stunden in verschiedenen Temperaturbereichen behandelt. Abb. 10 zeigt einen der verwendeten Autoklaven.



Abbildung 9: Konvektionsofen der Firma Thermo Scientific.



Abbildung 10: Einer der für das Hydrothermalverfahren verwendeten Autoklaven.

2.1.5 Glasbearbeitung

Um Nebenreaktionen und Verunreinigungen bei Normaldrucksynthesen zu vermeiden wurden bei manchen Ansätzen die Precursor in Glasampullen gefüllt und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in der Glovebox mit Argon gespült und anschlie-

ßend versiegelt. Hierbei wurde aufgrund der hohen Synthesetemperaturen von bis zu 1000 °C statt dem gängigen und leichter bearbeitbaren Borosilikatglas auf das hochschmelzendere Quarzglas zurückgegriffen. Da Quarzglas jedoch erst bei Temperaturen von ca. 1600 °C schmilzt, mussten die Ampullen mit einem Knallgasbrenner verschmolzen werden, wobei darauf geachtet werden musste, dass die Ampullen nicht zu stark erhitzt wurden, da dies zu einer Verformung und somit zu einem ungleichmäßigen Druckverhältnis führen würde.

2.1.6 Glovebox

Um Reaktionen der gewünschten Produkte mit Luft- und Feuchtigkeit zu vermeiden wurden diese in einer Glovebox unter Argonatmosphäre in der Unilab Glovebox der Firma MBraun aus den Probenoktaedern extrahiert, dargestellt in Abbildung 11.



Abbildung 11: MBraun Unilab (1200/780) Glovebox. Bildurheberin: Sabine Lerch, BSc.

2.2 Analytische Methoden

2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Alle im Praktikum durchgeführten Ansätze wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert, wofür die fein gemörserte Probe entweder zwischen zwei Polyacetatfolien

befestigt wird, oder in einer dünnen Kapillare eingeschlossen wird. Die so präparierte Probe wird im Probenträger befestigt und dann ins STOE Stadi P Pulverdiffraktometer der Firma STOE & Cie GmbH, dargestellt in Abbildung 12, eingesetzt, wo mittels Mo- K_{α} -Strahlung die Analyse erfolgt. [9] Die Detektion der Beugung erfolgt über einen Mythen 1K-Detektor (Dectris) und die so erhaltenen Diffraktogramme konnten an der WinXPOW Software qualitativ ausgewertet werden [10].



Abbildung 12: Stoe Stadi P Pulverdiffraktometer. Bildurheberin: Sabine Lerch, BSc.

2.2.2 Einkristallröntgendiffraktometrie

Zu Übungszwecken wurden am Polarisationsmikroskop über Drehung des Polarisationsfilters Einkristalle isoliert. Da zur Zeit des Praktikums jedoch technische Probleme am D8 Quest Einkristalldiffraktometers der Firma Bruker, dargestellt in Abbildung 13, auftraten, konnten die so präparierten Proben vorerst nicht weiter analysiert werden.

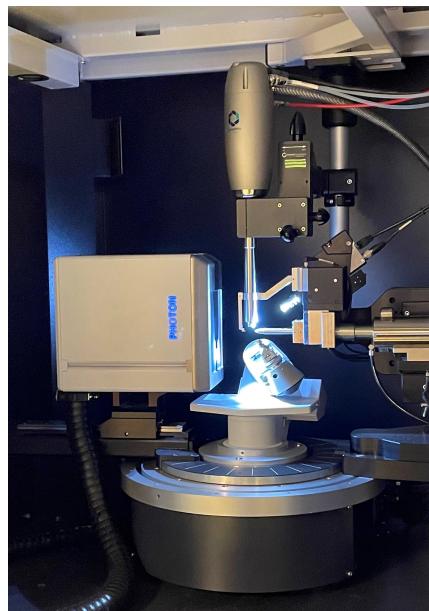


Abbildung 13: Zum Zeitpunkt des Praktikums nicht betriebsfähiges Bruker D8 Quest Einkristalldiffraktometer. Bildurheberin: Sabine Lerch, BSc.

2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie wurden verschiedene Proben im Clara Rasterelektronenmikroskop der Firma TESCAN untersucht. Mittels dieser Methode können in kürzester Zeit hochauflösende Aufnahmen von Oberflächen bis in den Nanometer-bereich aufgenommen werden. Hierbei werden Elektronen auf die Probe geschossen, wobei für die Feststoffanalyse vor allem zwei Arten der Detektion von Bedeutung sind: Sekundärelektronen, welche aus der Probe herausgelöst wurden, erlauben eine hohe topographische Auflösung der Probe. Von der Probe rückgestreute Elektronen hingegen dienen zur chemischen Analyse der Probenmaterialien, da unterschiedliche Stoffe unterschiedliche Rückstrahlemissionen aufweisen und somit in unterschiedlichen Grauwerten dargestellt werden.



Abbildung 14: TESCAN Clara Rasterelektronenmikroskop.



Abbildung 15: REM-Bild eines Wolframdrahtes über Sekundärelektronendetektion (links) und RückstreuElektronendetektion (rechts).

3 Hochdruckansätze

3.1 IW-165: $\text{GaB}_4\text{O}_6\text{N} : \text{Ti}^{3+}$

3.1.1 Experimentelle Durchführung

Die in Tabelle 1 aufgeführten Precursor wurden in einem 18/11 Assembly mit Goldkapsel in der Hochdruckpresse bei 6 GPa und 1000 °C wie im Pressenprogramm in Tabelle 2 aufgeführt behandelt.

Tabelle 1: Precursor Einwaage für den IW-165 Ansatz.

Precursor	Masse (mg)	Stoffmenge (mmol)	Äquivalente
H_3BO_3	36.88	0.6	1
Ga_2O_3	27.61	0.15	0.25
BN	14.49	0.58	0.97
Ti_2O_3	1.77	0.012	0.02

Tabelle 2: Pressenprogramm für den IW-165 Ansatz.

Öldruck (Bar)	Probendruck (GPa)	Heizleistung (%)	Probentemperatur (°C)	Haltezeit (min)
179	6	-	-	200
179	6	48	1000	10
179	6	48	1000	20
179	6	39	700	60
5	-	-	-	720

3.1.2 Auswertung

Die Analyses des schwach violetten Produkts im Pulverdiffraktometer ist in Abbildung 16 dargestellt.

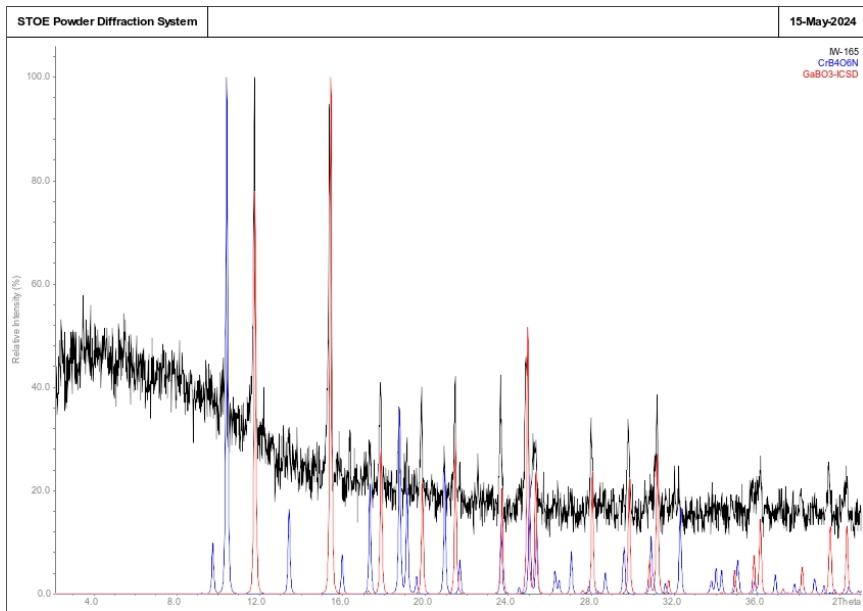


Abbildung 16: Diffraktogramm des IW-165 Ansatzes mit theoretischen Pulverdiffraktogrammen von CrB₄O₆N und GaBO₃.

Als Referenz dient die der Zielstruktur GaB₄O₆N isotype CrB₄O₆N Struktur (blau) [11], wobei viele Reflexe im Diffraktogramm des IW-165 Produkts (schwarz) erkennbar sind. Offensichtlich finden sich im Produkt auch GaBO₃ Nebenprodukte (rot), wie zum Beispiel am intensiven Reflex bei $2\theta = 15.5^\circ$ zu erkennen ist. Nichtsdestotrotz scheint das gewünschte Produkt vorhanden zu sein.

Zusätzlich zur Röntgenpulverdiffraktometrie wurde eine *single grain laser luminescence (SGLL)* Messung der Probe durchgeführt, wobei die Lumineszenz der Probe bei Bestrahlung durch einen Laser gemessen wurde [12]. Abbildung 17 zeigt das so erhaltene Spektrum.

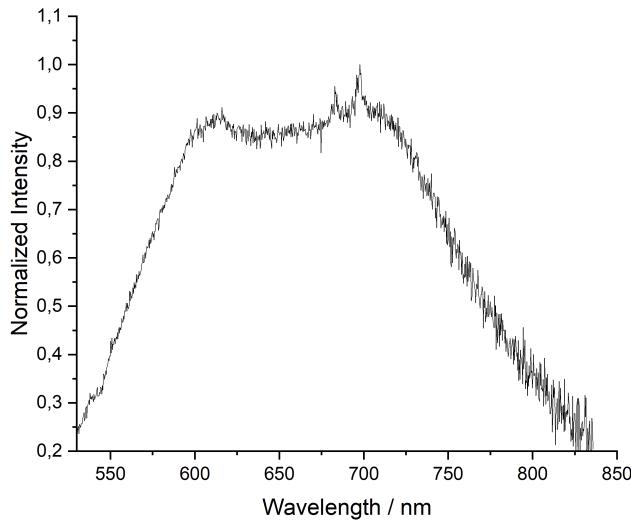


Abbildung 17: SGLL Spektrum des IW-165 Ansatzes.

Trotz markanter Lumineszenz-Peaks im Bereich zwischen 675 und 700 nm können diese nicht eindeutig dem $\text{GaB}_4\text{O}_6\text{N}$ Produkt zugeordnet werden, da wie bereits im Diffraktogramm ersichtlich GaBO_3 Nebenprodukte vorhanden sind. Ein echtes single grain Verfahren, also die Behandlung eines Einzelkorns unter Voraussetzung der mittels Einkristallröntgendiffraktometrie identifizierten Phase, könnte hierbei weitere Aufschlüsse geben.

3.2 IW-166: $\text{GaB}_4\text{O}_6\text{N}$

3.2.1 Experimentelle Durchführung

Die in Tabelle 3 aufgeführten Precursor wurden in einem 14/8 Assembly mit Platinkegel in der Hochdruckpresse bei 9 GPa und 1200 °C wie im Pressenprogramm in Tabelle 4 aufgeführt behandelt. Ziel war eine metastabile Hochdruckphase von $\text{GaB}_4\text{O}_6\text{N}$ mit möglichst wenig GaBO_3 Nebenprodukten zu erhalten.

Tabelle 3: Precursor Einwaage für den IW-166 Ansatz.

Precursor	Masse (mg)	Stoffmenge (mmol)	Äquivalente
H ₃ BO ₃	39.62	0.65	1
Ga ₂ O ₃	24.43	0.13	0.2
BN	15.94	0.64	0.98

Tabelle 4: Pressenprogramm für den IW-166 Ansatz.

Öldruck (Bar)	Probendruck (GPa)	Heizleistung (%)	Probentemperatur (°C)	Haltezeit (min)
235	9	-	-	200
235	9	40	1200	10
235	9	40	1200	20
235	9	32	900	60
5	-	-	-	580

3.2.2 Auswertung

Aufgrund technischer Probleme am Pulverdiffraktometer konnte die Analyse des IW-166 Ansatzes nicht durchgeführt werden.

3.3 IW-168: GaB₄O₆N

3.3.1 Experimentelle Durchführung

Die in Tabelle 5 aufgeführten Precursor wurden in einem 14/8 Assembly mit Platinkegel in der Hochdruckpresse bei 7 GPa und 1100 °C wie im Pressenprogramm in Tabelle 6 aufgeführte behandelt. Ziel war erneut eine metastabile Hochdruckphase von GaB₄O₆N mit möglichst wenig GaBO₃ Nebenprodukten zu erhalten.

Tabelle 5: Precursor Einwaage für den IW-168 Ansatz.

Precursor	Masse (mg)	Stoffmenge (mmol)	Äquivalente
H ₃ BO ₃	39.73	0.64	1
Ga ₂ O ₃	24.44	0.13	0.2
BN	15.87	0.64	1.00

Tabelle 6: Pressenprogramm für den IW-168 Ansatz.

Öldruck (Bar)	Probendruck (GPa)	Heizleistung (%)	Probentemperatur (°C)	Haltezeit (min)
170	7	-	-	180
170	7	37	1100	10
170	7	37	1100	10
5	-	-	-	720

3.3.2 Auswertung

Die Analyses des farblosen Produkts im Pulverdiffraktometer ist in Abbildung 18 dargestellt.

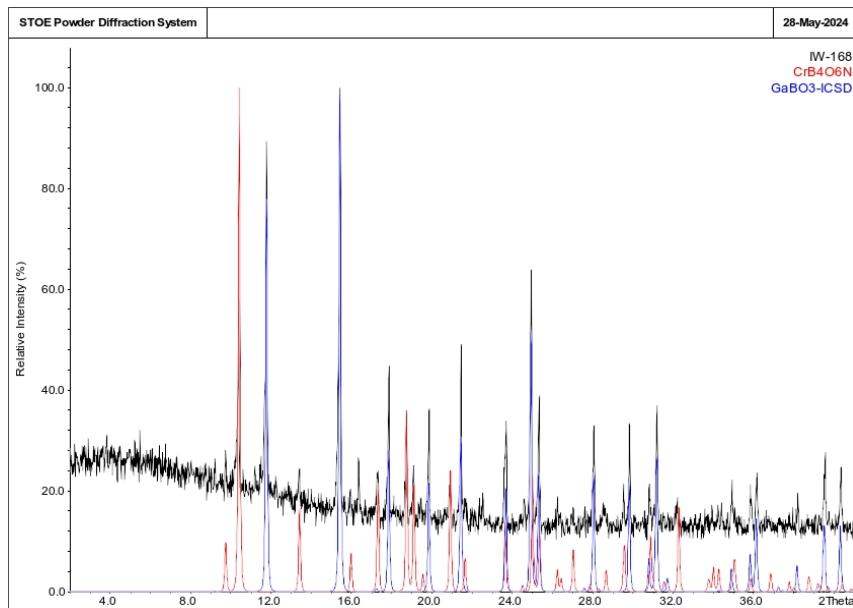


Abbildung 18: Diffraktogramm des IW-168 Ansatzes mit Vergleichswerten.

Als Referenz dient erneut die der Zielstruktur $\text{GaB}_4\text{O}_6\text{N}$ (ICSD 181073) isotype $\text{CrB}_4\text{O}_6\text{N}$ Struktur (rot). Obwohl offensichtlich das gewünschte Produkt entstanden ist, finden sich weiterhin viele Reflexe von GaBO_3 Nebenprodukten (blau) im Diffraktogramm.

3.4 STS-29: CuSb_3Se_5

3.4.1 Experimentelle Durchführung

Ziel dieses Versuchs war die Synthese einer metastabilen CuSb_3Se_5 Hochdruckphase bei einem Druck von 6 GPa, welche in einem vorherigen Ansatz (STS-13) bereits erfolgreich bei 9 GPa hergestellt wurde. Die in Tabelle 7 aufgeführten Precursorelemente wurden dazu unter Argonatmosphäre in einer Quarzampulle versiegelt und im Muffelofen eine Stunde bei 950 °C ausgeheizt und für 15 weitere Stunden gehalten, wonach die Ampulle im Wasserbad gequencht wurde. Die abgekühlte Probe wurde daraufhin in einem 18/11 Assembly, ohne Platinkapsel und im BN-Tiegel, in der Hochdruckpresse bei 6 GPa und 1000 °C wie im Pressenprogramm in Tabelle 8 aufgeführt behandelt.

Tabelle 7: Precursor Einwaage für den STS-29 Ansatz.

Precursor	Masse (mg)	Stoffmenge (mmol)	Äquivalente
Cu	23.15	0.35	1
Sb	133.05	1.09	3.08
Se	143.88	1.82	5.14

Tabelle 8: Pressenprogramm für den STS-29 Ansatz.

Öldruck (Bar)	Probendruck (GPa)	Heizleistung (%)	Probentemperatur (°C)	Haltezeit (min)
180	6	-	-	150
180	6	48	1000	10
180	6	48	1000	20
180	6	5	-	320
5	-	-	-	450

3.4.2 Auswertung

Nach Extraktion des Produkts und Zerkleinerung im Mörser wurde ein Pulverdiffraktogramm in der Kapillare aufgenommen wurde, welches in Abbildung 19 dargestellt ist.

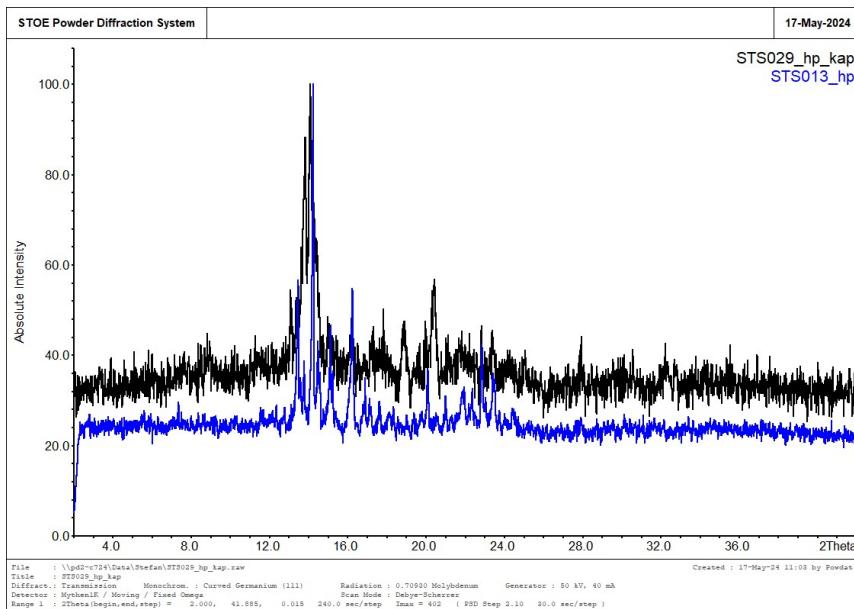


Abbildung 19: Diffraktogramm des STS-29 Ansatzes mit STS-13 als Referenz.

Die im Diffraktogramm des STS-29 Ansatzes (schwarz) erkennbaren Reflexe stimmen in großen Teilen gut mit denen des STS-13 Ansatzes (blau) überein, wobei die zuätzlichen Reflexe auf das Vorhandensein von Nebenprodukten bzw. unerwünschten Phasen schließen lässt. Auch sind die Linien im Spektrum des STS-29

Ansatzes breiter und weniger scharf als die des STS-13 Ansatzes, was auf eine geringere Kristallinität des Produkts hindeutet. Nichtsdestotrotz scheint die gewünschte Hochdruckphase jedoch auch bei einem Druck von 6 GPa zumindest in Teilen synthetisierbar zu sein, der höhere Drück von 9 GPa führt aber zu höherer Kristallinität.

3.5 STS-92: $\text{Li}_{1.33}\text{MoS}_2$

3.5.1 Experimentelle Durchführung

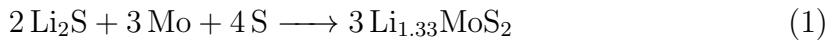
Im Rahmen der Forschung im Bereich der Festkörperbatterien wurde der Ansatz STS-92 zur Synthese von $\text{Li}_{1.33}\text{MoS}_2$ durchgeführt, wobei eine Interkalation von Lithium in die Schichtstruktur von MoS_2 stattfinden sollte. Die in Tabelle 9 aufgeführten Precursorelemente wurden in einem 18/11 Assembly in der Hochdruckpresse bei 8 GPa und 1000 °C wie im Pressenprogramm in Tabelle 10 aufgeführt behandelt. Die erwartete Reaktionsgleichung für die Synthese ist in Gleichung 1 dargestellt.

Tabelle 9: Precursor Einwaage für den STS-92 Ansatz.

Precursor	Masse (mg)	Stoffmenge (mmol)	Äquivalente
Li_2S	54.24	1.18	1
Mo	170.04	1.78	1.51
S	75.76	2.36	2.00

Tabelle 10: Pressenprogramm für den STS-92 Ansatz.

Öldruck (Bar)	Probendruck (GPa)	Heizleistung (%)	Probentemperatur (°C)	Haltezeit (min)
245	8	-	-	205
245	8	48	1000	10
245	8	48	1000	10
245	8	1	-	300
-	-	-	-	615



3.5.2 Auswertung

Die Extraktion des Produkts und Zerkleinerung im Mörser erfolgte in der Glovebox unter Argonatmosphäre bevor das erhaltene Pulver im Pulverdiffraktometer in einer Kapillare analysiert wurde. Das Diffraktogramm des Ansatzes STS-92 ist in Abbildung 20 dargestellt.

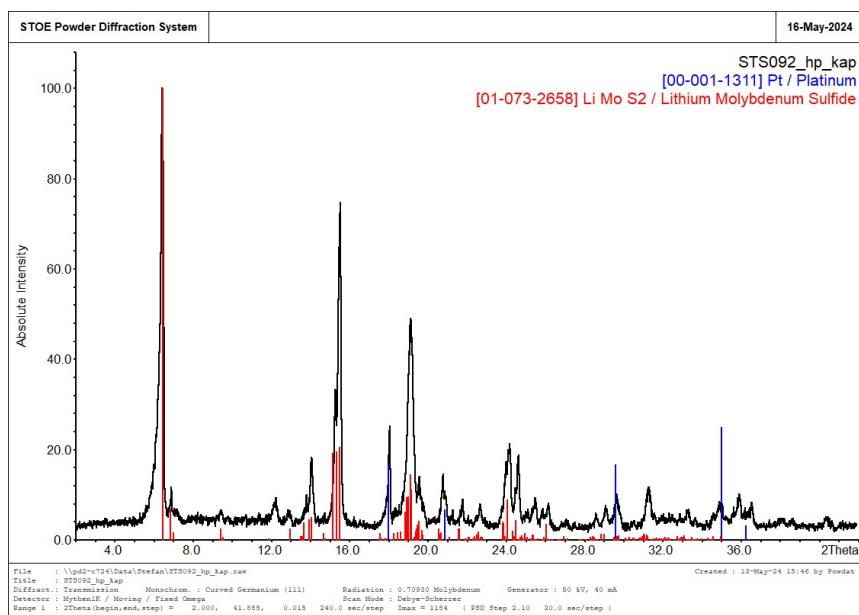


Abbildung 20: Diffraktogramm des STS-92 Ansatzes mit Vergleichswerten.

Aus den Überlappungen des hochauflösenden Diffraktogramms des STS-92 Ansatzes (schwarz) mit den Referenzwerten von LiMoS_2 (rot) lässt sich schließen, dass das gesuchte Produkt in großen Teilen synthetisiert wurde und die gewünschte Interkalation von Lithium in die Schichtstruktur von MoS_2 erfolgt ist. Nichtsdestotrotz sind auch Verunreinigungen erkennbar, die laut Referenzwerten (blau) wohl auf die Platinkapsel zurückzuführen sind.

4 Hochtemperaturansatz

4.1 STS-93: CuSb₃Se₅

4.1.1 Experimentelle Durchführung

In diesem Ansatz wurde die im vorherigen Ansatz STS-29 dem Hochdruckprogramm unterzogene Vorstufe erneut hergestellt. Die in Tabelle 11 aufgeführten Precursor-elemente wurden unter Argonatmosphäre in einer Quarzampulle versiegelt und im Muffelofen eine Stunde bei 990 °C ausgeheizt und für 2 weitere Stunden gehalten, wonach die Ampulle im Wasserbad gequencht wurde.

Tabelle 11: Precursor Einwaage für den STS-93 Hochtemperaturansatz.

Precursor	Masse (mg)	Stoffmenge (mmol)	Äquivalente
Cu	38.63	0.60	1
Sb	221.87	1.82	3.03
Se	239.59	3.03	5.06

4.1.2 Auswertung

Nach Zerkleinerung im Mörser wurde ein Pulverdiffraktogramm in der Kapillare aufgenommen wurde, welches in Abbildung 21 dargestellt ist.

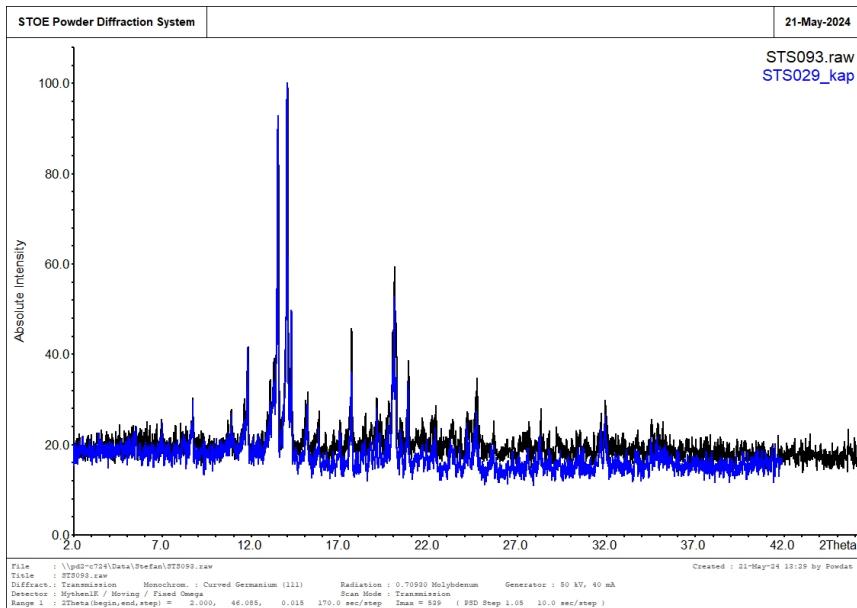


Abbildung 21: Diffraktogramm des STS-93 Hochtemperaturansatzes mit STS-29-Precursor als Referenz.

Aus den fast identischen Reflexen des STS-93 Ansatzes (schwarz) und des STS-29 Ansatzes (blau) lässt sich schließen, dass die gewünschte Vorstufe erwartungsgemäß synthetisiert wurde.

5 Hydrothermalansätze

5.1 Experimentelle Durchführung

Für die Hydrothermalansätze wurden fünf verschiedene Precursor-Gemenge in unterschiedlicher Zusammensetzungen unter wässrigen Bedingungen in Autoklaven gegeben und bei verschiedenen Temperaturen im Konvektionsofen behandelt. Tabelle 12 zeigt die Precursor und Mengen für die Ansätze A bis E.

Tabelle 12: Precursor Einwaage für die Hydrothermalansätze A bis E.

Ansatz	Precursor	Masse (mg)	Stoffmenge (mmol)	Äquivalente
A	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	243.10	0.648	1
	H_3BO_3	154.20	2.493	3.85
	NH_4F	1.19	0.032	0.05
B	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	380.56	1.014	1
	H_3BO_3	16.79	0.272	0.27
	NH_4F	0.63	0.017	0.02
C	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	246.51	0.616	1
	H_3BO_3	152.96	2.474	4.02
	NH_4F	1.80	0.049	0.08
D	Ga_2O_3	81.28	0.433	1
	H_3BO_3	316.14	5.113	11.80
	NH_4F	1.84	0.050	0.12
E	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	313.07	0.783	1
	BN	79.73	3.212	4.10
	NH_4F	1.05	0.028	0.04

Die Temperaturprogramme im Konvektionsofen sind in Tabelle 13 aufgeführt. Zusätzlich dazu wurden die Ansätze B, C, D und E für zwei weiter Stunden ausgeheizt, um etwaiges Restwasser zu entfernen.

Tabelle 13: Temperaturprogramm für die Hydrothermalansätze A bis E.

Programmstufe	T1 (°C)	T2 (°C)	Dauer (h)
1	RT	200	minimal
2	200	200	24
3	200	150	24
4	150	105	24
5	105	RT	24

5.2 Auswertung

Nach der Behandlung im Konvektionsofen wurden die Produkte aus den Autoklavnen extrahiert und im Pulverdiffraktometer analysiert. Die Abbildungen 22-26 zeigen die Diffraktogramme der Ansätze A bis E.

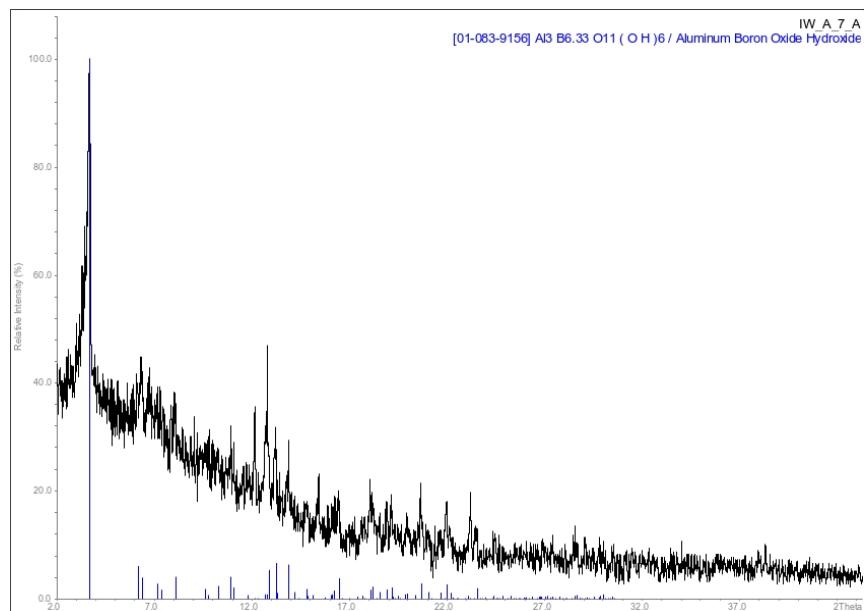


Abbildung 22: Diffraktogramm des Ansatzes A mit Vergleichswerten.

Das Diffraktogramm des Ansatz A lässt auf die Bildung der Vergleichsstruktur mit der Summenformel $\text{Al}_3\text{B}_{6.33}\text{O}_{11}(\text{OH})_6$ schließen, da prominente Reflexe des Produkts (schwarz) gut mit denen der Referenzstruktur (blau) übereinstimmen.

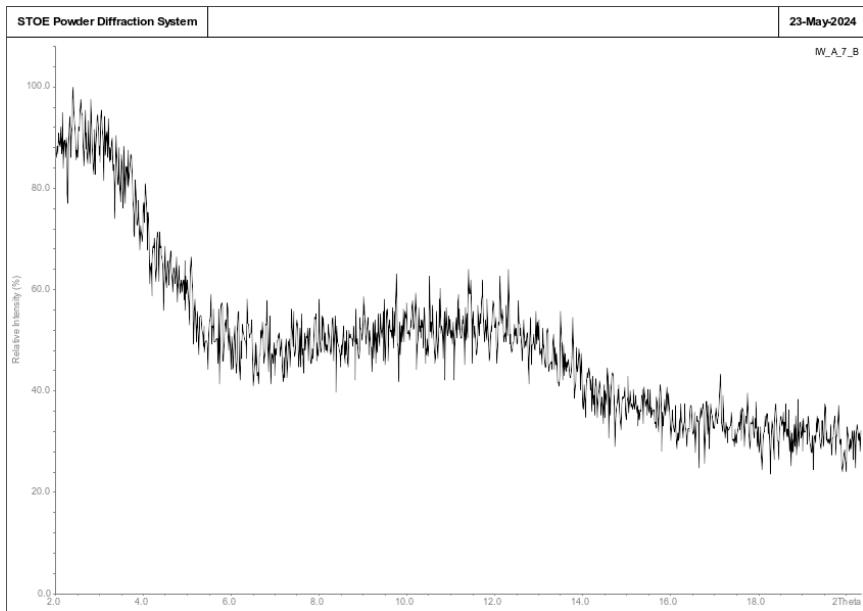


Abbildung 23: Diffraktogramm des Ansatzes B.

Das vermutlich amorphe Produkt des Ansatzes B führte zu einem Diffraktogramm, welches aufgrund starken Rauschens und Untergrunds nicht weiter ausgewertet werden konnte.

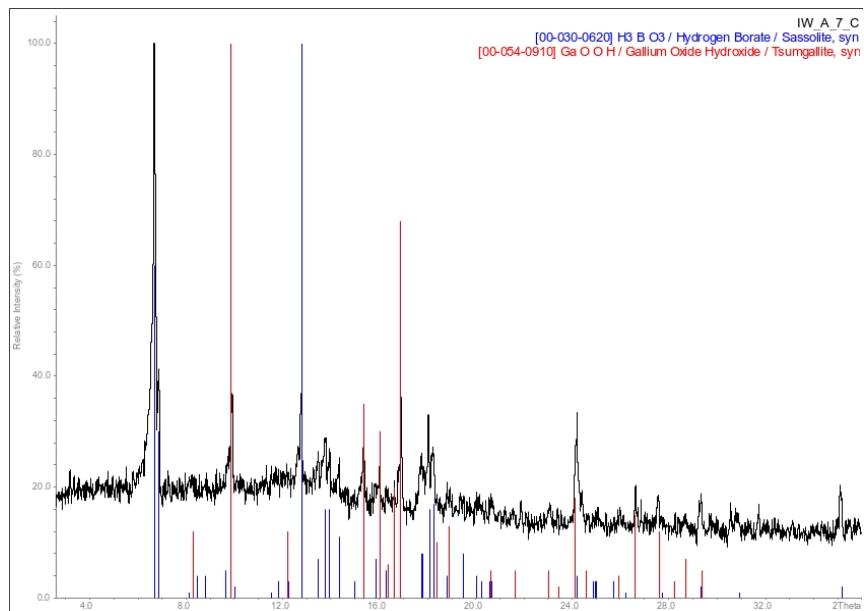


Abbildung 24: Diffraktogramm des Ansatzes C mit Vergleichswerten.

Das Produkt aus Ansatz C zeigt im Diffraktogramm (schwarz) charakteristische Reflexe für sowohl nicht reagierter Borsäure H₃BO₃ (blau) als auch für die der

Referenz mit der Summenformel GaOOH (rot).

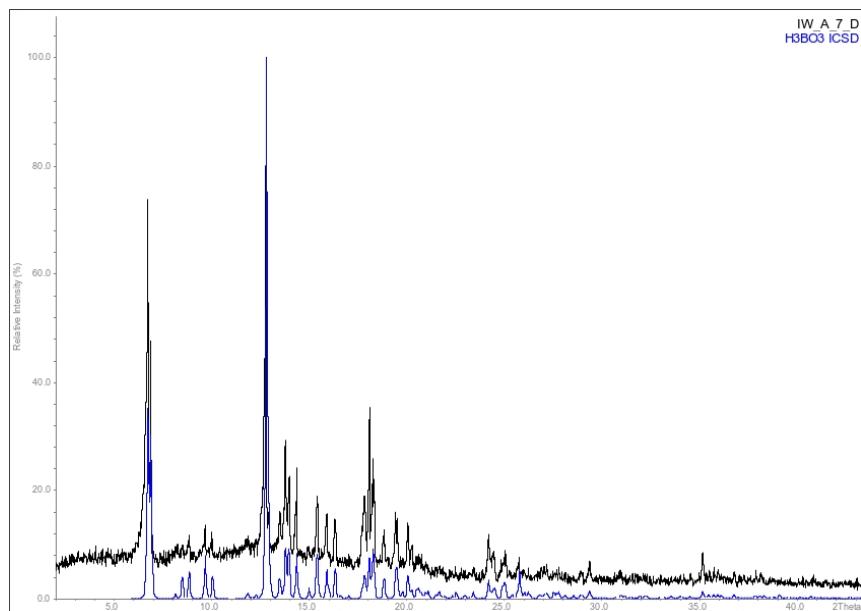


Abbildung 25: Diffraktogramm des Ansatzes D mit Vergleichswerten.

Die starke Präsenz der charakteristischen Borsäure Reflexe (blau) im Diffraktogramm des Ansatzes D (schwarz) lässt auf eine unvollständige Reaktion schließen.

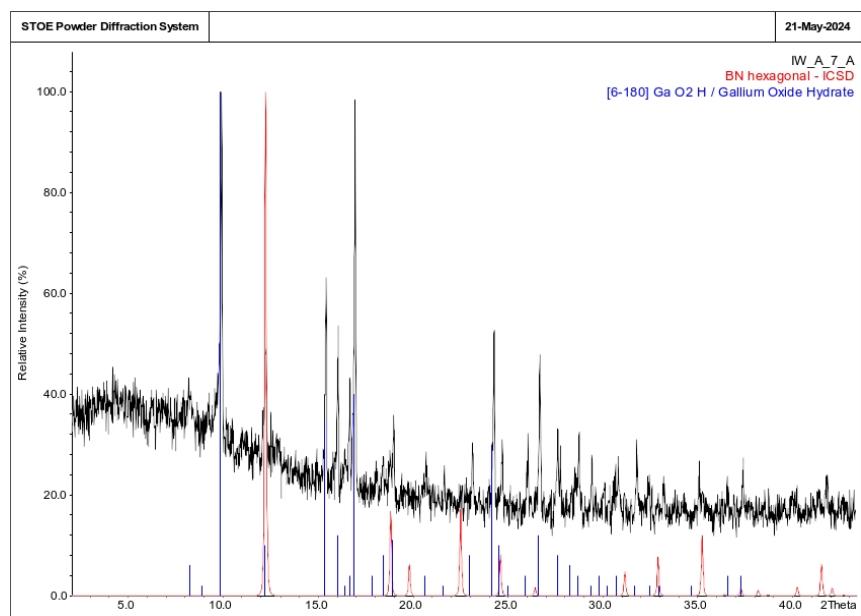


Abbildung 26: Diffraktogramm des Ansatzes E mit Vergleichswerten.

Erneut sind intensive Reflexe unreagierter Ausgangssubstanz, in diesem Fall Bornitrid BN (rot), im Diffraktogramm des Ansatzes E (schwarz) erkennbar. Anders als

im vorherigen Ansatz sind jedoch auch für die Referenzstruktur GaOOH (blau) charakteristischen Peaks deutlich präsent, was auf eine zumindest in Teilen erfolgreiche Reaktion schließen lässt.

Literatur

- [1] Bernhard Timm. 50 Jahre Ammoniak - Synthese. *Chemie Ingenieur Technik*, 35(12):817–823, December 1963.
- [2] Umlaufpumpe — deutsches-chemie-museum.de. <https://www.deutsches-chemie-museum.de/de/umlaufpumpe.html>. Zugriff: 22.06.2024.
- [3] H. Tracy Hall. Ultra-high-pressure, high-temperature apparatus: the “belt”. *Review of Scientific Instruments*, 31(2):125–131, February 1960.
- [4] Reza Abbaschian, Henry Zhu, and Carter Clarke. High pressure–high temperature growth of diamond crystals using split sphere apparatus. *Diamond and Related Materials*, 14(11–12):1916–1919, November 2005.
- [5] Albrecht Rabenau. Die Rolle der Hydrothermalsynthese in der präparativen Chemie. *Angewandte Chemie*, 97(12):1017–1032, December 1985.
- [6] Max Voggenreiter GmbH. mavo press lpr 1000-400/50. <https://www.voggenreiter-gmbh.de/services/laborgeraete/mavo-press-lpr-1000-400-50/>. Zugriff: 04.06.2024.
- [7] Nabertherm GmbH. Laboröfen. https://nabertherm.com/sites/default/files/2022-04/laboratory_german_0.pdf. Zugriff: 04.06.2024.
- [8] Heratherm™ General Protocol Ovens — thermofisher.com. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/51028112?SID=srch-srp-51028112>. Zugriff: 04.06.2024.
- [9] STOE & Cie GmbH. Stoe stadi p. <https://www.stoe.com/product/stoe-stadi-p/>. Zugriff: 04.06.2024.

- [10] STOE & Cie GmbH. Software WinXPOW, Vers. 3.3.1. Darmstadt, Deutschland.
- [11] Birgit Fuchs, Dirk Johrendt, Lkhamsuren Bayarjargal, and Hubert Huppertz. Das erste Hochdruck-Chromoxonitridoborat CrB₄O₆N – ein unerwartetes Bindeglied zur Chemie der Nitridosilikate. *Angewandte Chemie*, 133(40):21972–21977, August 2021.
- [12] G.A.T. Duller, L. B tter Jensen, P. Kohsieck, and A.S. Murray. A high-sensitivity optically stimulated luminescence scanning system for measurement of single sand-sized grains. *Radiation Protection Dosimetry*, 84(1):325–330, August 1999.