

DISS. ETH Nr. 21782

# **Festkörpersynthese bei reduzierten Temperaturen**

—

## **über einen Sol-Gel-Prozess zur Darstellung von Nitriden und Oxidnitriden und über die Verwendung metallischer Fluxe zur Herstellung hochschmelzender Carbide**

Abhandlung zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN der ETH ZÜRICH

(Dr. sc. ETH Zürich)

vorgelegt von

Martin Robert Kotyrba

Master of Science ETH in Chemie

geboren am 03.08.1982

deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Reinhard Nesper, Referent

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, Korreferent

2014

## Zusammenfassung

Die Stoffklassen der Nitride und Carbide sind sowohl für die Grundlagenforschung als auch die Technik wichtige Forschungsbereiche, die bei weitem nicht hinreichend erschlossen sind, obwohl es zahlreiche Anwendungen für sie gibt, z.B. als keramische und metallisch-leitende Werkstoffe mit hoher Beanspruchbarkeit wegen ihrer grossen physikalischen und chemischen Stabilitäten. Sie sind zwar Teil umfangreicher Forschungen, wie etwa neuer Nitrid-basierter Halbleiter für die LED-Technologie oder Werkstoffen mit speziellen Eigenschaften (MAX-Phasen, Hartmetalle, Beschichtungen). Die Beschränkung der Carbide als Legierungsbestandteile wird zunehmend durch das Erschliessen neuer Verbindungen überwunden. Eine wichtige Voraussetzung für die Explorierung dieser Stoffklassen ist ein erweiterter variantenreicher Zugang durch verbesserte oder neue Synthesewege.

Zentraler Aspekt ist daher sowohl die Darstellung neuer Verbindungen, als auch die Anpassung ihrer Morphologien für diverse Verwendungen durch geeignete Synthesemethoden.

Die Darstellung von Nitriden über Sol-Gel-Prozesse gibt nicht nur die Möglichkeit zur Beeinflussung der Morphologie und damit für Folgeprodukte wie Fasern, Beschichtungen, Aero- und Xerogele als auch glasartige Materialien, sondern erschliesst überhaupt erst Temperaturbereiche, in denen wenig stabile bzw. metastabile Phasen überleben können. Solche Prozesse sind bisher nicht in befriedigendem Mass zugänglich.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Entwicklung und der Konstruktion einer Experimentalapparatur zur Darstellung von (ternären) Übergangsmetallamiden und -imiden in Form eines Sol-Gel-Prozesses und dem weiteren Kondensationsverlauf zu den entsprechenden Übergangsmetallnitriden hin. Der Entwicklung der Apparatur wird ein Syntheschema zugrunde gelegt, welches ein möglichst breites Spektrum an synthetisierbaren Verbindungen abdeckt. Die Übergangsmetallamide und -imide werden über Metathesereaktionen mit Alkalimetallamiden erhalten. Viele der binären Metallamide zeigen ein amphoterer Verhalten in flüssigem Ammoniak, was die Darstellung ternärer Amide ermöglicht.

Die Metallamide lassen sich unter Abbau von als Amid und Imid gebundenen Ammoniak zu den Nitriden thermolysieren. Der Abbau findet dabei teilweise bereits bei Temperaturen des flüssigen Ammoniak statt und ist bis auf wenige Ausnahmen bei Temperaturen  $< 500\text{ °C}$  bereits vollständig. Die Abgabe des Ammoniak ist nur unter sehr hohen Gleichgewichtsdrücken im Bereich mehrerer hundert Mpa reversibel und kann daher auch in flüssigem Ammoniak bei erhöhten Temperaturen ausgeführt werden. Dies erlaubt die Darstellung von Nitriden in einem Synthesedurchgang. Die Verwendung von sauerstoffhaltigen Übergangsmetall-Präkursoren zur Amidsynthese erlaubt auch die Darstellung von (polynären) Oxidnitriden.

An den beispielhaft ausgewählten Systemen **K-Co(III)-NH<sub>x</sub>** und **K-V(IV/V)-O-NH<sub>x</sub>** konnte der Sol-Gel-Prozess für ein ternäres Amid/Imid- und quaternäres Oxidamid/nitrid-System gezeigt und damit die Funktionsfähigkeit der Syntheseapparatur und des verbundenen Synthesekonzeptes belegt werden. Die Produkte konnten als Xerogele erhalten werden. Die ursprüngliche Grösse der Sol-Partikel dürfte im System K-V(IV/V)-O-NH<sub>x</sub> im nanoskopischen Bereich liegen.

Die Charakterisation der Produkte zeigte, dass zumindest im System K-V(IV/V)-O-NH<sub>x</sub> bereits bei Raumtemperatur Nitrido- nebst Amid/Imidfunktionen vorliegen. Der anschliessende thermische Abbau führte zu einem System mit zunehmend geringerem H/N-Verhältnis. Die vollständige Abgabe des Wasserstoffs führte schliesslich zur Bildung von VN. Die Thermolyse geht einher mit einer

Schrumpfung und Verdichtung des Produktes, wobei die Morphologie bis zur Zersetzungstemperatur erhalten bleibt.

Die Thermolyse von  $K\text{-Co(III)-NH}_x$  ergab einen Abbau des enthaltenen Stickstoffs und letztlich durch Reduktion sehr aktives, elementares Cobalt, dass im Verlauf weiteren Erhitzens und bei starker Gasentwicklung ein sog. „geschäumtes“ Metall ergab. Dieses Material wurde in Form eines in sich zusammenhängenden Körpers mit Poren im (Sub-)Mikrometerbereich erhalten.

Die Verwendung des hier vorgestellten Sol-Gel-Verfahrens ist nicht auf Systeme mit Alkalimetallen beschränkt. Grundsätzlich kann auch eine Ko-Fällung von zwei oder mehreren Metallamiden bei geeigneten Reaktionsbedingungen ohne Alkalimetall-Verbindung erhalten werden.

Im Rahmen der Darstellung geeigneter Übergangsmetall-Präkursoren wurden Kristalle der beiden Verbindungen  $K_2VO(NCS)_4 \cdot 5H_2O$  (*C2/c* (Nr. 15);  $a = 35.188(8)$ ,  $b = 6.7525(15)$ ,  $c = 16.309(4)$ ,  $\beta = 112.523(5)$ ) sowie  $K_5VO(NCS)_4VO(NCS)_5 \cdot 7H_2O$  (*P-1* (Nr. 2);  $a = 10.7372(15)$ ,  $b = 12.9926(19)$ ,  $c = 13.914(2)$ ,  $\alpha = 97.550(3)$ ,  $\beta = 91.047(3)$ ,  $\gamma = 103.092(3)$ ) erhalten und ihre Strukturen bestimmt.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Verwendung von Fluxsystemen zur Darstellung neuer ternärer Carbide resp. Carbido-Aluminide im System **Y-Al-C** unter Verwendung von Lithium- und Magnesiumschmelzen. Es wurden vier neue Verbindungen gefasst, charakterisiert und ihre Kristallstrukturen bestimmt, die den früheren Untersuchungen dieses (technologisch interessanten) Phasensystems entgangen waren:

$Y_2Al_2C_3$  (*R-3m* (Nr. 166);  $a = 3.5106(2)$ ,  $c = 27.086(3)$ ,  $\gamma = 120$ ),  $Y_3AlC_3$  (*Pmma* (Nr. 51);  $a = 7.0256(11)$ ,  $b = 3.5647(6)$ ,  $c = 9.9585(16)$ ),  $YAIC$  (*Cmcm* (Nr. 63);  $a = 3.4063(19)$ ,  $b = 11.374(6)$ ,  $c = 5.037(3)$ ) und  $Y_5Al_3C_4$  (*P4/mbm* (Nr. 127);  $a = 10.8439(16)$ ,  $c = 3.5236(7)$ ). Alle vier Verbindungen treten in neuen eigenen Strukturtypen auf.

Die Produktbildung zeigt eine Abhängigkeit vom verwendeten Flux, was sich im Auftreten unterschiedlicher Phasen bei ansonsten vergleichbaren Synthese-Bedingungen äusserte. Die Verwendung von Lithium und Magnesium als Fluxe führte zu keinem nennenswerten Einbau dieser in die gefundenen Carbido-Aluminid-Phasen.

Die charakterisierten Verbindungen zeigen äusserst interessante Formen der chemischen Bindung, die vor allem für die Al-C-Wechselwirkungen mittels Analyse durch die Elektronenlokalisierungsfunktion erfasst wurden. In YAIC wurde eine neuartige Multielektronen-Multizentren-Bindung gefunden.

## Abstract

Nitrides and carbides provide important operating areas for academic research as well as technological application. Their use as ceramic and conducting materials with high capacity to withstand stresses are part of extensive research, for example as new Nitride-based semiconductors for LED-technology or composite materials with tailored properties for both applications as metal and ceramics (MAX phases, hard metals, coatings). Limitation of carbides to alloy components is thereby overcome by new compounds. An important prerequisite for the exploration of these classes here is the access through improved or new versatile synthetic routes.

Therefore central aspect is both the preparation of new compounds, as well as adapting their morphologies to the applications by suitable synthetic methods.

The preparation of nitrides by a sol-gel derived process would make it possible to influence the morphology and thus permit subsequent products such as fibers, coatings, aero- and xerogels as well as glassy materials. In addition this would allow for lower temperatures giving access to thermodynamic less or metastable compounds. However, such a process is not yet fully meeting the demands.

The first part of the present work is dedicated to the development and construction of an experimental setup for the synthesis of (ternary) transition metal amides and imides carried out as sol-gel process and the further condensation to the corresponding transition metal nitrides. The development of the experimental apparatus is based on a synthesis scheme, which covers a broad spectrum of said compounds. The transition metal amides and imides are obtained via metathesis reactions with alkali metal amides. Many of the binary metal amides exhibit amphoteric behavior in liquid ammonia, thus allowing the preparation of ternary amides.

The metal amides can be thermolysed to the nitrides with degradation of as amide and imide bound ammonia. The release of ammonia already begins in the temperature range of liquid ammonia and is with few exceptions completed at temperatures  $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The reversible equilibrium of the ammonia gas evolution is only at very high pressures in the range of several hundred Mpa reversible. The decomposition can therefore also be carried out in liquid ammonia at elevated temperatures. This allows the nitride preparation to be carried out in one synthesis step.

The use of oxygen-containing transition metal precursors for the amide synthesis also allows for the preparation of (quaternary) oxynitrides.

The in general very low solubilities of the metal amides serve as the basis for the synthesis in the form of a sol-gel derived process.

Based on the selected systems **K-Co(III)-NH<sub>x</sub>** and **K-V(IV/V)-O-NH<sub>x</sub>** the synthesis in terms of a sol-gel process for a ternary amide/imide- and a quaternary oxyamide/nitride-system was shown. Thus the function of the experimental apparatus and the associated synthesis concept is evident. The products were obtained as xerogels. Original size of the sol particles in the system K-V(IV/V)-O-NH<sub>x</sub> are in the nanoscopic range.

The characterisation of the products showed that at least in the system K-V(IV/V)-O-NH<sub>x</sub> nitrido- and amide/imide functions were present together already at room temperature. The following thermal degradation resulted in a system with increasingly lower H/N-ratio; the full removal of hydrogen lead finally to VN as a byproduct. Thermolysis lead to shrinkage with consolidation, the morphology is thereby preserved up to the decomposition temperature.

Thermolysis of K-Co(III)-NH<sub>x</sub> showed nitrogen gas evolution with reduction of the cobalt, leading

finally to elemental cobalt in practical in practical pure form. The strong evolution of gas during thermolysis supports a formation of metallic foam with a self-coherent body having pores in the (sub-)micrometer range.

The application is not limited to systems with alkali metals. In principle a co-precipitation of two or more metal amides under suitable reaction conditions can be obtained without alkali metal presence in the product.

By using the corresponding transition metal precursors and unique synthetic strategy two new compounds were obtained and characterized:  $\mathbf{K}_2\mathbf{VO}(\mathbf{NCS})_4 \cdot 5\mathbf{H}_2\mathbf{O}$  (*C2/c* (No. 15);  $a = 35.188(8)$ ,  $b = 6.7525(15)$ ,  $c = 16.309(4)$ ,  $\beta = 112.523(5)$ ) and  $\mathbf{K}_5\mathbf{VO}(\mathbf{NCS})_4\mathbf{VO}(\mathbf{NCS})_5 \cdot 7\mathbf{H}_2\mathbf{O}$  (*P-1* (Nr. 2);  $a = 10.7372(15)$ ,  $b = 12.9926(19)$ ,  $c = 13.914(2)$ ,  $\alpha = 97.550(3)$ ,  $\beta = 91.047(3)$ ,  $\gamma = 103.092(3)$ ).

The second part of the thesis is dedicated to the synthesis of new ternary carbides based on flux-systems, especially carbido-aluminides in the system **Y-Al-C**. Four new compounds were obtained and characterised by the reinvestigation of this (technologically interesting) phase system:  $\mathbf{Y}_2\mathbf{Al}_2\mathbf{C}_3$  (*R-3m* (No. 166);  $a = 3.5106(2)$ ,  $c = 27.086(3)$ ,  $\gamma = 120$ ),  $\mathbf{Y}_3\mathbf{AlC}_3$  (*Pmma* (No. 51);  $a = 7.0256(11)$ ,  $b = 3.5647(6)$ ,  $c = 9.9585(16)$ ),  $\mathbf{YAIC}$  (*Cmcm* (No. 63);  $a = 3.4063(19)$ ,  $b = 11.374(6)$ ,  $c = 5.037(3)$ ) und  $\mathbf{Y}_5\mathbf{Al}_3\mathbf{C}_4$  (*P4/mbm* (No. 127);  $a = 10.8439(16)$ ,  $c = 3.5236(7)$ ). All four compounds represent new types of structures.

The product formation is strongly dependent of the applied flux, which manifested itself in occurrence of different phases with otherwise comparable conditions. No significant incorporation or impurities caused by the flux components was observed in the carbido-aluminide phases. The characterized compounds show interesting combinations of the chemical bonding. The analysis of YAIC with the electron localization function revealed a multi-center multi-electron bond.