

Festkörperchemie 2010

Wolfgang G. Bessler, Tom Nilges

Grundlagenorientierte Strukturchemie, Funktionalisierung und Modellierung auf allen Größenskalen, anwendungsbezogene Forschung in den Energiewissenschaften – die Festkörperchemie bietet ein breites Spektrum an Ideen und Ansätzen von grundlegenden Aspekten bis hin zur anwendungsorientierten Lösung der Energieprobleme in der Zukunft.

Festkörperstrukturen und -Synthesen

Neues von Kohlenstoff, Stickstoff und den Chalkogenen

◆ Pseudohalogenide wie Carbodiimide vereinen die Kohlenstoff- und Stickstoffchemie. Das erste Übergangsmetall (III) -carbodiimid $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ kristallisiert isostrukturell zum antiferromagnetischen Cr_2O_3 , ist jedoch erstaunlicherweise ferromagnetisch. Dieses magnetische Verhalten wurde experimentell und durch quantenchemische Rechnungen nachgewiesen. Die Elektronenstruktur von grünem $\text{Cr}_2(\text{NCN})_3$ ähnelt stark der des Cr_2O_3 und zeigt die Charakteristika sowohl eines Ladungstransfer- als auch eines Mott-Hubbard-Isolators.¹⁾

Ausscheidungen im Nanometer- oder Mikrometerbereich, zum Beispiel die Ausscheidung von halbleitenden oder metallischen Phasen in Halbleitern, können zu drastischen Magnetwiderständen führen. Mit $\text{Ag}_3\text{Au}_{1,1}\text{Te}_3$ wurde ein System beschrieben, das schon mit wenigen, relativ großen metallischen Ausscheidungen einen linearen Magnetwiderstand bildet.²⁾ Telluride sind von gesteigertem Interesse, da sie besondere Redox Eigenschaften

besitzen, die sich in einem Trend zur Bildung von Polyanionen manifestieren.

In $\text{Se}_{10}[\text{Bi}_4\text{Cl}_{14}]$ wurde durch eine klassische Ampullensynthese aus Selen- und Bismuthalogenid ein kationischer $[\text{Se}_{10}]^{2+}$ -Cluster stabilisiert.³⁾ Die Verbindung baut sich aus einem Bismuthalogenidkoordinationspolymer und den Selen-Clustern auf.

Der rasante Fortschritt der Strukturbestimmungsmethoden erhöht die Komplexität der zu beschreibenden Strukturen immer mehr. Um diese Aspekte prägnant und einfach zu vermitteln, ist Kreativität gefragt: Mit einer anschaulichen Strukturmathematik werden im Fall von $\text{Nd}_7\text{O}_5\text{Cl}_3[\text{SeO}_3]_4$ komplexe Baueinheiten wie eine eindimensionale unendliche $([\text{O}_4\text{Nd}_7]^{13+})$ -Doppelkette dargestellt (Abbildung 1), was sehr zum Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen beiträgt.⁴⁾

Elementares und Molekulares

◆ In einer einfachen Sinterreaktion lässt sich $4H\text{-Ge}$ (Abbildung 2) aus dem Precursor $\text{Li}_7\text{Ge}_{12}$ und metastabilem *allo-Ge* herstellen.⁵⁾ $4H\text{-Ge}$ ist ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke von 0,16 eV bei Raumtemperatur. Oberhalb von 400 °C zersetzt es sich zu diamantartigem $\alpha\text{-Ge}$.

Metallorganische Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, MOFs) bestehen aus einem anorganischen Linker und organischen Spacer-Molekülen. Dehnen et al. haben eine elegante Synthese von Chalkogenidometallaten⁶⁾ entwickelt, bei denen ein hoher Anteil an anorganischen Molekülen vorliegt. Der Linkerpart kommt in diesem Fall den organischen Molekülen zu und stellt damit das MOF-Konzept auf den Kopf. Ein weites Feld zur Synthese neuartiger organisch-anorganischer Hybridmaterialien wurde hier eröffnet.

Kohlenstoffzentrierte Wolframhalogenid-Cluster sind Gegenstand aktueller Forschung. Eine neuentwickelte Syntheseroute liefert einen Zugang zu $\text{W}_6\text{CCL}_{15}$.⁷⁾ Diese Spezies fügt der Reihe von $\text{W}_6\text{CCL}_{18-x}$ -Clustern ($x = 0, 2$) den Vertreter mit $x = 3$ hinzu. Planare Fe_6 -Cluster mit kovalent gebundenem Eisen lassen sich mit Carbidionen und einem weiteren isolierten C-Atom in $(\text{RE})_{15}\text{Fe}_8\text{C}_{25}$ (mit RE = Y, Dy, Ho, Er) stabilisieren. Eisen liegt hier in niedriger Oxidationsstufe vor und besitzt geringe Effektivladungen zwischen -0,1 und 0,2.⁸⁾

Erstmals gelang mit $([\text{Bi}_9]^{3+})_2$ $[\text{Sn}_7\text{Br}_{24}]$ die Synthese und der eindeutige strukturelle Nachweis eines C_{4v} -symmetrischen $[\text{Bi}_9]^{3+}$ -Zintl-Ions (Abbildung 3). Die kontroverse Diskussion zum strukturellen Auf-

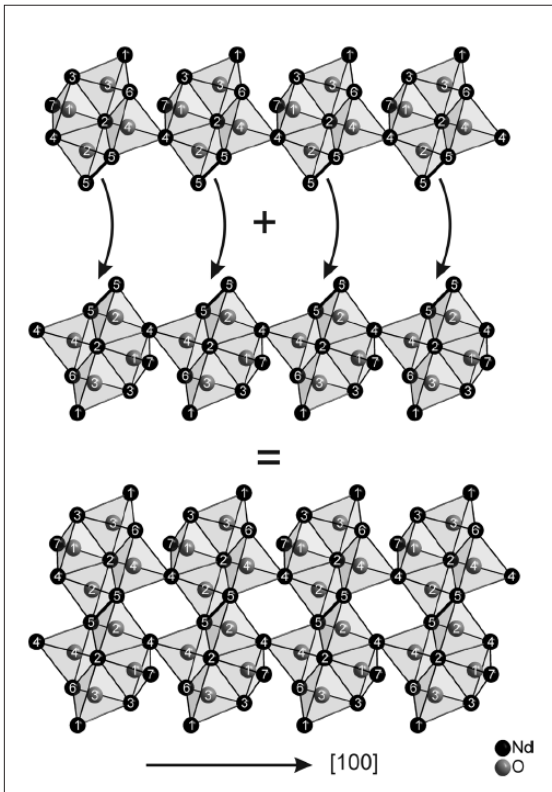


Abb. 1. Formalismus zur Ableitung von eindimensional unendlichen $[(O_4Nd_7)^{3+}]$ -Doppelketten aus einfachen Baueinheiten in $Nd_7O_5Cl_3[SeO_3]_4$.⁴⁾

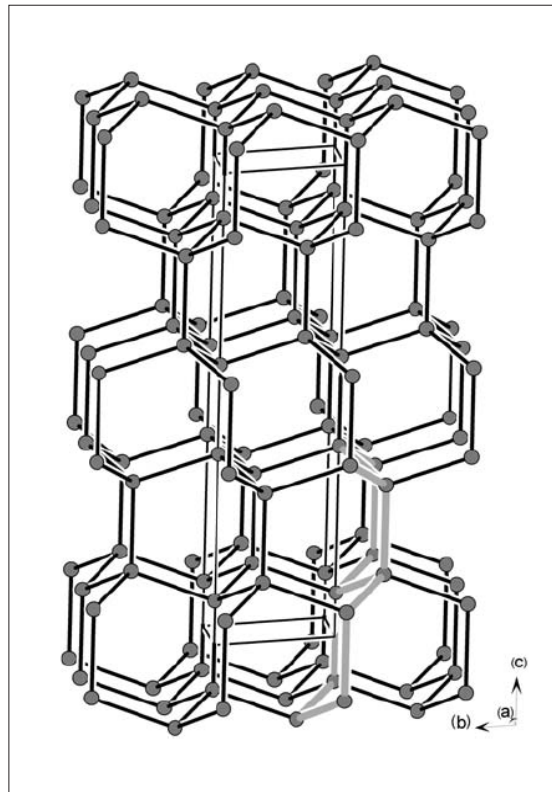


Abb. 2. Struktur von halbleitendem 4H-Ge.⁵⁾

bau von isoelektronischen $[E_9]^{4-}$ -Clustern gemäß der Wadeschen Regel, bei denen zwischen einem C_{4v} -symmetrischen *nido*-Cluster und einem D_{3h} -symmetrischen *closo*-Cluster differenziert werden muss, wurde hier eindeutig zugunsten des regelkonformen *nido*-Clusters entschieden.⁹⁾ Im $[Si_9]^{4-}$ -Cluster in $Rb_4Si_9(NH_3)_5$ ¹⁰⁾ wird hingegen eine leichte Verzerrung von der C_{4v} -Symmetrie beobachtet. In der gleichen Arbeit wurde erstmals von $[Si_4]^{4-}$ berichtet, das aus flüssigem Stickstoff synthetisiert wurde. Cu koordiniert zwei der Flächen des resultierenden Tetraeders.

Unter Druck

◆ Synthesen unter extremen Bedingungen, etwa hohem Druck, führen oft zu Verbindungen mit interessanten strukturellen Eigenschaften. Unter Druck lassen sich zum Beispiel die Koordinationszahlen in komplexen Ionen variieren. In der Borchemie sind in einfacher Weise Koordinationszahlen zwischen drei (in $RE_5(BO_3)_2F_9$ mit RE = Er, Yb bei etwa 3 GPa) oder vier einstellbar.¹¹⁾ Drucklose Syntheserouten führen hingegen eher zu klassischen Koordinationszahlen wie bei $Eu_5(BO_3)_3F$.¹²⁾

Die Jagd nach hohen Koordinationszahlen beim Phosphor geht mit BeP_2N_4 in eine neue Runde. Bei 1500 °C und 5 GPa entstand BeP_2N_4 im Phenakit-Strukturtyp (Be_2SiO_4 -Typ; CN(P) = 4). Dichtefunktional-Rechnungen sagen eine Phasenumwandlung in den Spinelltyp mit

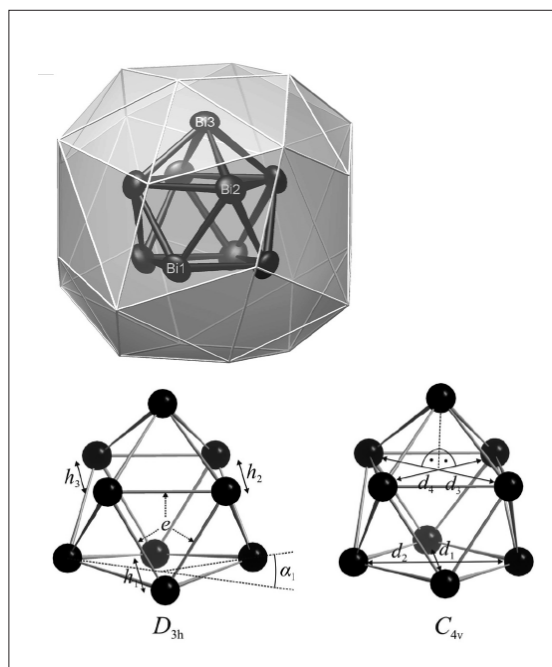


Abb. 3. C_{4v} -symmetrisches Bi_9^{5+} -Polykation umgeben von 24 Br^- in $(Bi_9)_2[Sn_7Br_{24}]$. Vergleich eines D_{3h} -symmetrischen *closo*- und eines C_{4v} -symmetrischen *nido*-Clusters.⁹⁾

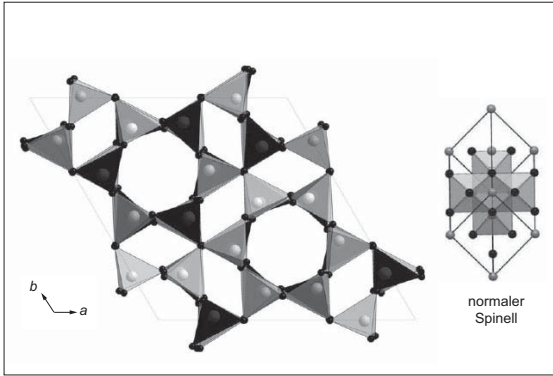


Abb. 4. Strukturausschnitte von BeP_2N_4 im realisierten Phenakrit (links) und hypothetischen Spinel-Strukturtyp (rechts).¹³⁾

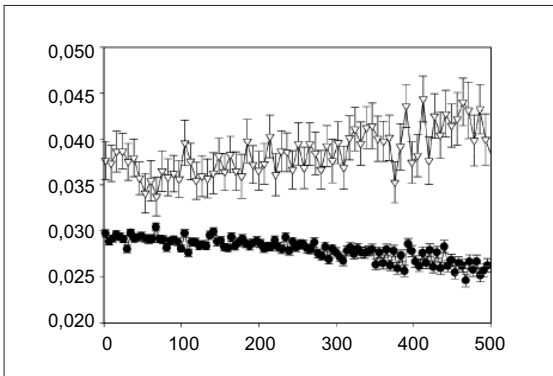


Abb. 5. Auftragung der fraktionellen H1/D1-Koordinaten gegen die Temperatur in K für $\text{BaH}_2/\text{BaD}_2$ (Offene Dreiecke/gefüllte Kreise).¹⁵⁾

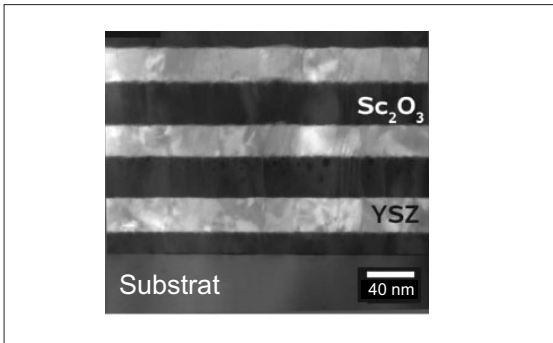


Abb. 6. Schichtstruktur von ionenleitendem YSZ und nichtleitendem Sc_2O_3 . Diese Probe besteht aus insgesamt 100 durch gepulste Laserdeposition präparierten Schichtpaaren.¹⁶⁾

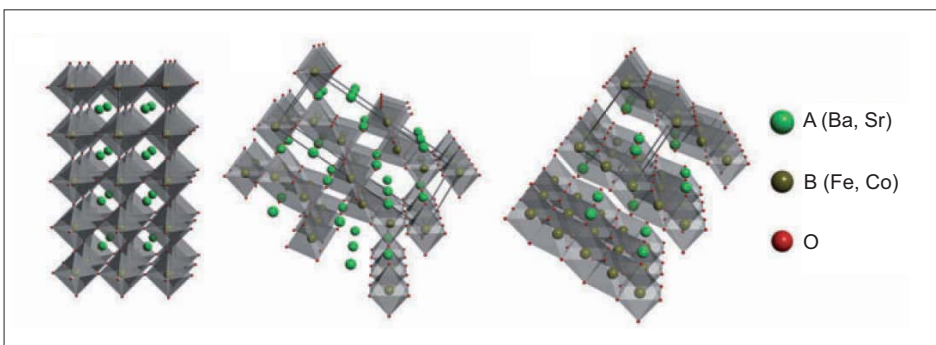


Abb. 7. Verschiedene Perowskitstrukturen des Systems $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ (BSCF). Links: kubisch, Mitte und rechts: hexagonal.¹⁷⁾

6-fach koordiniertem P bei 24 GPa voraus. Die hypothetische Spinellphase sollte dann eine ähnliche Härte wie Korund oder $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ aufweisen (Abbildung 4).¹³⁾

Methodisches

◆ Beugungsmethoden sind seit jeher das grundlegende Handwerkzeug des Festkörperchemikers. Trotz einer mehr als 100-jährigen Geschichte dieser Methoden gibt es immer noch Neuentwicklungen. Mit der Kombination der Maximum-Entropie- und der Charge-Flipping-Methode hat sich kürzlich eine weite Tür zur Ab-initio-Untersuchung von Fehlordnungsphänomenen in pulverförmigen Proben aufgetan.¹⁴⁾ Es wurde gezeigt, dass sich die Strukturen von $\alpha\text{-Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$ und $\alpha\text{-Rb}_2\text{CO}_3$, inklusive Fehlordnungsphänomenen und nichtharmonischer Auslenkungsparameter, aus einer Maximum-Entropie-Rechnung extrahieren lassen.

Untersuchungen an Erdalkalimetallhydriden und ihren deuterierten Homologen zeigten, dass mit heutigen Messmethoden und -möglichkeiten eine Deuterierung von Verbindungen nicht mehr zwingend notwendig ist, um qualitativ hochwertige Neutronenstrukturbestimmungen durchzuführen.¹⁵⁾ Es wurden sogar signifikante Isotopeneffekte in den Gitter- und Lageparametern nachgewiesen, welche die Möglichkeit einer falschen Interpretation der Strukturdaten bei komplexen Phasen nach einem H-D-Austausch zeigt (Abbildung 5).

Schnelles und Schichtartiges

Sauerstoffionenleiter

◆ Die klassische Keramik, die Oxidionen (O^{2-}) leitet, ist yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (YSZ, $\text{Y}_x\text{ZrO}_{2-x/2}$), die Nernst-Masse. Dieses Material ist bis heute Gegenstand von Forschungsaktivitäten. So fasziniert die Frage, ob die Ionenleitfähigkeit durch Einbringen von Spannungen gezielt zu beeinflussen ist. Schichtel et al. präparierten alternierende kohärente YSZ- Sc_2O_3 -Dünnschicht-Systeme mit individuellen Schichtdicken zwischen 8 und 250 nm (Abbildung 6). Mit zunehmender Dichte der Grenzfläche nimmt die Leitfähigkeit des YSZ ab. Dies wird auf die kompressive Spannung aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von YSZ und Sc_2O_3 zurückgeführt.¹⁶⁾

Gemischtleitende Festkörper für Oxidionen und Elektronen (O^{2-}/e^-) bieten günstige funktionelle Eigenschaften für Membranen und Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Gemischtleitung wird bei einer Reihe von Oxiden der Perowskitstruktur ABO_3 beobachtet. Eine außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit weist das Perowskit $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-d}$ (BSCF) auf. Die gewünschte kubische Form ist allerdings nicht über den gesamten Ba-Sr-Co-Fe-Stöchiometriebereich (x, y) stabil, sondern zerfällt in eine kubische (Sr,Fe)-angereicherte und eine hexagonale (Ba,Co)-angereicherte Perowskitform (Abbildung 7). Die Phasenumwandlung gehorcht einer Johnson-Mehl-Avrami-Kinetik.¹⁷⁾ Ein weiteres gemischtleitendes Perowskit ist $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-d}$ (LSM). An diesem Material wurden Reaktionswege und Kinetik des Sauerstoffeinbaus mit dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen analysiert. Konzentration und Mobilität von Oberflächenleerstellen spielen hierbei eine entscheidende Rolle.¹⁸⁾

Lithiumionenleiter

◆ Schnelle Lithiumionenleiter sind Schlüsselverbindungen bei der Suche nach neuen Materialien für elektrochemische Energiespeicher [s. Trendbericht Physikalische Chemie, S. 291]. Solche Verbindungen zu optimieren, setzt ein umfassendes Wissen über die strukturellen Aspekte und bevorzugten Diffusionswege voraus. Eine kombinierte molekulardynamische und spektroskopische Untersuchung (MD-Simulationen, NMR- und Impedanz-Spektroskopie) an dimorphem $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$, einem Vertreter der Stoffklasse der Lithium-Argyrodite, zeigt eindrucksvoll, wie eine solche Charakterisierung realisierbar ist.¹⁹⁾ Die MD-Simulationen lieferten Informationen über lokale Ionenmobilitäten, Aktivierungsenergien und Leitfähigkeiten, die in Verbindung mit den NMR- und Leitfähigkeitsdaten ein konsistentes Bild ergeben. So ließen sich bevorzugte Pfade innerhalb der Anionenteilstruktur identifizieren, die bei tiefen Temperaturen nur lokale Sprünge der Li-Ionen erlauben, und bei höheren Temperaturen zu einer dreidimensionalen Beweglichkeit der Ionen beitragen. Während die Argyrodite oft scharf definierte Ordnungs-Fehlorderungsübergänge der Kationen zeigen, ist dieser Aspekt bei Li_8SeN_2 und Li_8TeN_2 nicht zu beobachten.²⁰⁾ NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten hier auf eine kontinuierliche Lithiumionendynamik ohne abrupte Strukturänderung hin.

Wie wichtig der Einfluss von Korngrenzen auf die Ionenleitfähigkeit ist, wurde anhand des ternären Fluorids BaLiF_3 gezeigt. Diese Verbindung ist eine der wenigen Beispiele für eine inverse Perowskit-Struktur (Abbildung 8). Durch high-energy ball milling hergestelltes nanokristallines Material zeigt eine um bis zu vier Größenordnungen höhere Ionenleitfähigkeit als konventionell hergestellte mikrokristalline Proben. Die Transporteigenschaften des Materials waren darüber hinaus durch thermische Behandlung gezielt einstellbar.²¹⁾

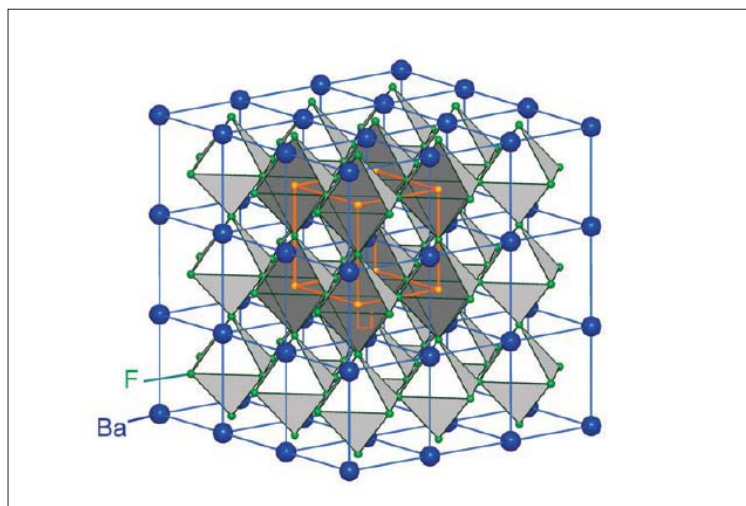


Abb. 8. Die kubische Anti-Perowskitstruktur von BaLiF_3 . Blau: Ba^{2+} , Orange: Li^+ , grün: F^- .²¹⁾

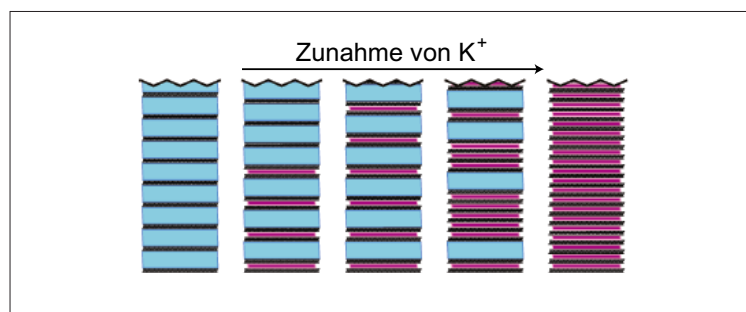


Abb. 9. Mechanismus zum Austausch von Na^+ -Ionen durch K^+ -Ionen in einem Na-Fluorhectorit. Links: Na-Fluorhectorit, Mitte: geordnete Zwischenphase mit wechselnder Abfolge von Schichten und rechts: vollständig ausgetauschter K-Fluorhectorit.²²⁾

Alkalimetallionenleiter

◆ Der Mechanismus von Austauschreaktionen in den Schichtzwischenräumen steht bei der Untersuchung der Ionendynamik in schichtartig aufgebauten Verbindungen zunehmend im Fokus. An einem Na-Fluorhectorit wurde anhand einer Austauschreaktion mit Kaliumionen ein Mechanismus beschrieben, der die Bildung von geordneten Wechselschichten der Alkalimetallionen neben homoatomaren Schichten deutet und erklärt (Abbildung 9).²²⁾ Dieser an Schichtsilicaten entdeckte Mechanismus scheint universell gültig zu sein, wenn bei einer heteroatomaren Probe das sterisch anspruchsvollere Ion nicht in der Lage ist, die mittlere Ladungsdichte einer Monolage ausreichend zu kompensieren und so eine Bildung von gemischtbesetzten Schichten in der Nachbarschaft erzwingt.

Stickstoffionenleiter

◆ Stickstoffionenleitende Festkörper sind interessant für Stickstoffsensoren oder die elektrochemische Ammoniaksynthese. Ein Übersichtsartikel fasst die in den letzten Jahren durchgeführten präparativen, diagnostischen und theoretischen Grundlagenuntersuchungen zu Metalloxidnitriden zusammen.²³⁾

Dabei wurden drei verschiedene Verbindungsklassen als N-Ionenleiter identifiziert. Zirkonoxidnitride (z.B. $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$) sind die ersten bekannten Materialien mit hoher Stickstoffionenmobilität. Tantaloxidnitride (z.B. TaON) sind eine ähnliche Verbindungsklasse mit höherem N/O-Verhältnis. Käfigverbindungen wie Mayenit ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) können gezielt mit N dotiert werden und sind dann ein N^{3-}/e^- Gemischtleiter. →

Vom Festkörper zur Funktion

Supraleiter

◆ Ordnungs-Fehlordnungsphänomene und Fehlordnung wurden kürzlich in supraleitendem $\text{FeSe}_{0,44}\text{Te}_{0,56}$ beobachtet,²⁴⁾ die in quantenchemischen Rechnungen zu den physikalischen Eigenschaften nicht berücksichtigt wurden. Es zeigte sich, dass die Supraleitfähigkeit stabil gegenüber struktureller Fehlordnung und Substitution von Se gegen Te ist. An FeSe wurde eine mikroskopische Beschreibung des Metall-Isolator-Übergangs basierend auf LDA+DMFT-Rechnungen durchgeführt.²⁵⁾ Multiorbitalkorrelationen und selektive Lokalisierung von d_{xy} - und d_{yz} -Orbitalen sind eng mit diesem Übergang verbunden.

Quasi-eindimensionale Supraleitfähigkeit wurde an Carbiden beobachtet.²⁶⁾ Eine Peierls-artige Wechselwirkung innerhalb der Co-Teilstruktur von Sc_3CoC_4 war bei tiefen Temperaturen als notwendige Eigenschaft dieser Verbindung nachweisbar. Die entsprechenden Nickel- und Eisenverbindungen hingegen zeigen keine solche Peierls-artige Wechselwirkung und damit auch keine Supraleitfähigkeit.

Alte und neue Aktivmaterialien für Lithiumbatterien

◆ Kohlenstoff bleibt eine stetige Quelle für Innovationen: Nicht nur die Physik, wie die Vergabe des Nobel-Preises für die Entdeckung von Graphen zeigt, sondern auch die Festkörperchemie konnte dazu beitragen. Rollt man Graphen auf, erhält man Kohlenstoffnanoröhren. Eine elegante Methode zur Synthese dieser Röhren basiert auf der Koverdampfung von Graphit und eines Ni-Katalysators im Hochfrequenzofen.²⁷⁾ Aus Graphenoxid als Templat lassen sich eine Reihe von unterschiedlichen mesoporösen Nanoschichten darstellen, die in Form von mesoporösem Kohlenstoff sehr gute Li-Interkalationseigenschaften besitzen. Stabile Kapazitäten von 770 mAhg^{-1} nach 30 Interkalationszyklen deuten das Potenzial dieser Materialien an (Abbildung 10).²⁸⁾

Neben Kohlenstoff in unterschiedlichen Modifikationen werden zunehmend Legierungen und intermetallische Verbindungen als Aktivmaterialien für die negative Elektrode von Lithiumbatterien erforscht, darunter Silicide und Stannide. Ein Vertreter der letzteren Klasse ist die ternäre Verbindung $\text{Li}_{2+x}\text{AuSn}_2$. Zwar wurde eine vergleichsweise geringe spezifische Kapazität von nur

etwa 60 mAhg^{-1} beobachtet, jedoch weist das Material eine sehr hohe Lithiummobilität auf. Der Grund dafür ist die dreidimensionale kanalartige Kristallstruktur, die schnelle Transportwege für Lithiumatome bereitstellt (Abbildung 11).²⁹⁾

Ein viel versprechendes Material für die positive Elektrode ist das Redoxpaar $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$, das inzwischen in Hochleistungszellen kommerziell eingesetzt wird. Grundlegende Aspekte von Phasenumwandlung und Li^+/e^- -Leitfähigkeit sind jedoch bisher nur unzureichend verstanden. Durch kombinierte Elektronenenergieverlustspektroskopie und dichtefunktionalthoretische Simulationen wurde gezeigt, dass die Extraktion von Li aus LiFePO_4 die elektronische Struktur stark ändert.³⁰⁾

Die beschriebenen Aktivmaterialien sind in ihrer Kapazität dahingehend eingeschränkt, dass der Ladungstransfer nur eine einzelne Oxidationsstufe umfasst (Li/Li^+ bzw. $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$). Erheblich erhöhte Kapazitäten erwartet man für Konversionsmaterialien, also für Materialien, die mehrere reversible Redoxstufen durchschreiten. Am Beispiel des Eisenfluorids ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_3 + 3 \text{Li}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{LiF} + \text{Fe}^0$) wurde eine stabile Zyklierung über 200 Zyklen bei einer Kapazität von 280 mAhg^{-1} realisiert.

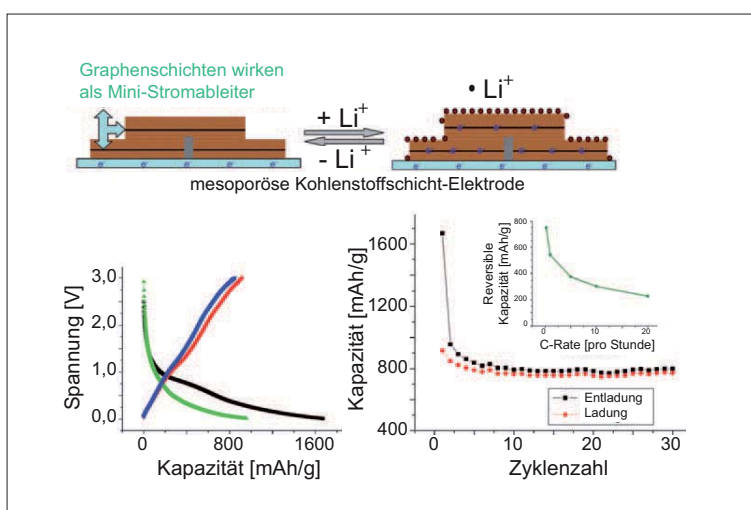


Abb. 10. Zellaufbau und elektrochemische Eigenschaften von mesoporösen Kohlenstoffschichten.²⁸⁾

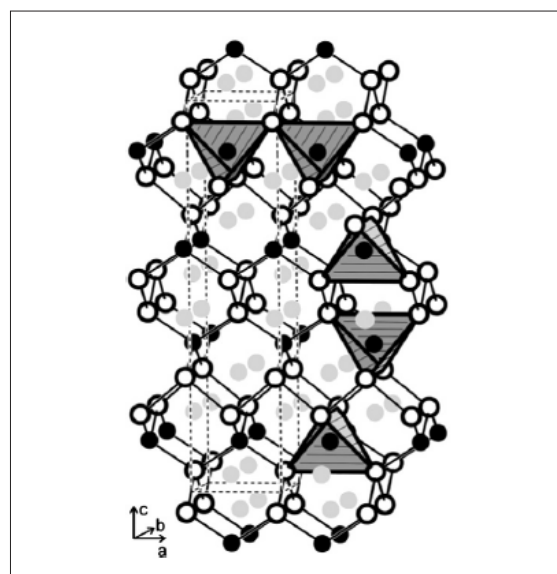


Abb. 11. Kristallstruktur von tetragonalem Li_2AuSn_2 . Die Lithiumatome (grau) besetzen die hexagonalen Kanäle, die vom dreidimensionalen AuSn_2 -Netzwerk gebildet werden.²⁹⁾

Schlüssel für diesen Erfolg ist die strukturelle Einbettung des Materials in mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung 12). Elegant: Die Synthese gelingt durch einfache Pyrolyse einer Mischung von Ferrocen und LiF.³¹⁾

Gasspeicherung in Festkörpern

◆ Neben der elektrochemischen Energiespeicherung in Festkörpern ist die direkte chemische Speicherung von Gasen in der Energietechnik erwünscht. Auch hier zeigt sich Kohlenstoff universell einsetzbar. So wurden hochporöse Kohlenstoffe mit geordneter Mesostruktur aus Siliziumcarbiden hergestellt (carbide-derived carbon, CDC). Diese Materialien können große Mengen an Kohlenwasserstoffen speichern: Kapazitäten von 18 Gew.-% für Methan und 47 Gew.-% für *n*-Butan sind möglich.³²⁾

Das komplexe Metallhydrid NaAlH_4 kann als Wasserstoffspeicher dienen. Die Umsetzung zu NaH , Al und H_2 ermöglicht eine hohe Speicherkapazität von 5,5 Gew.-%. Um die Kinetik und Reversibilität zu erhöhen, können nanoskalige NaAlH_4 -Kohlenstoffkomposite eingesetzt werden.³³⁾ Diese zeigen einen direkten Umsatz ohne den im makroskopischen Material beobachteten Verlauf über das Intermediat Na_3AlH_6 (Abbildung 13).

Die Phasen wechseln

◆ Phasenwechselverbindungen sind wichtige Materialien zur Datenspeicherung. Im System Ge-Sb sind eine Reihe von Verbindungen bekannt, wovon $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ ein Vertreter mit schneller Kristallisationsrate ist.³⁴⁾ Zur Homogenisierung des Materials muss deutlich über die eutektische Temperatur von 903 K erhitzt werden, was sich positiv auf die Eigenschaften auswirkt und Clusterbildung verhindert.

In einer Untersuchung an GeSbTe-Bulk-Materialien,³⁵⁾ die ein wesentlicher Bestandteil heutiger Bluray-Disks sind, deutet sich eine Stabilisierung von metastabilen Phasen durch Stresseffekte an. Diese beruhen auf Zwillingsbildung und ani-

sotroper Verzerrung. Durch inneren Druck und mechanische Spannungen werden metastabile ungeordnete Phasen gegenüber den thermodynamisch stabilen geordneten Phasen, im Bulk und auch in Dünnschichtfilmen, bevorzugt stabilisiert.

Klein und funktionell

◆ Nanoskalige Materialien entwickeln sich zunehmend zu einem wichtigen Entwicklungszweig der Industrie. Die Breite der Entwicklungen ist mannigfaltig und erstreckt sich

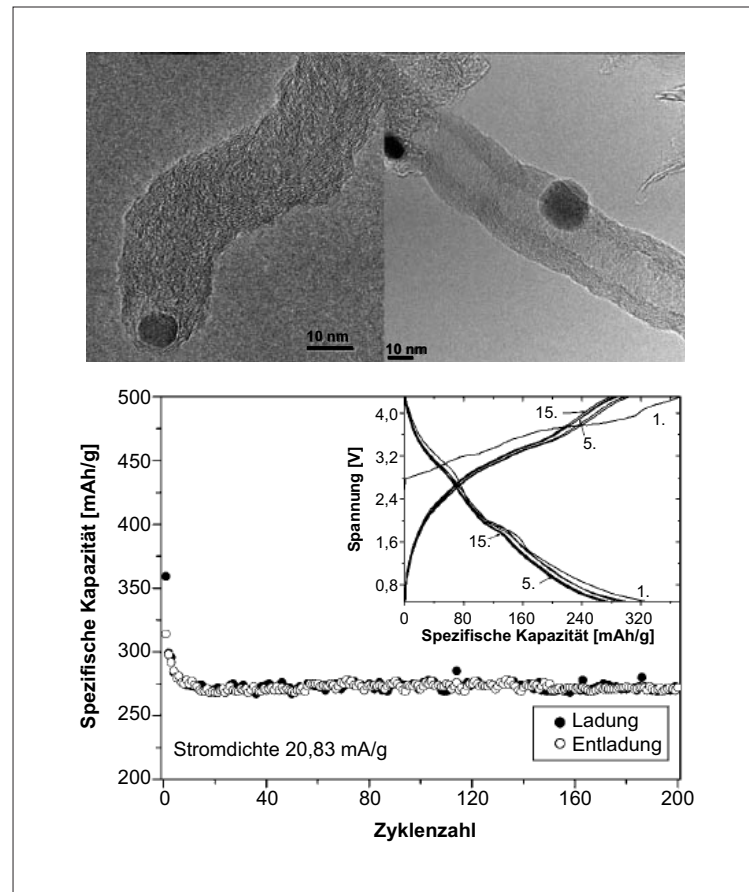


Abb. 12. Oben: TEM-Charakterisierung von eisenreichen Nanopartikeln in einer tubularen Graphitstruktur (links) und einer vielwandigen Kohlenstoffnanoröhre (rechts). Unten: Zyklusstabilität des Materials.³¹⁾

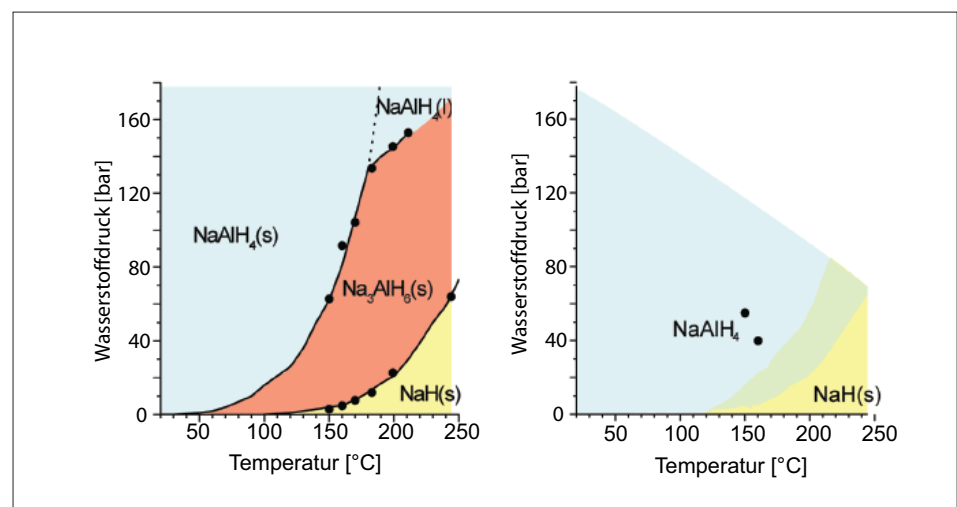


Abb. 13. Phasendiagramm für die Wasserstoffspeicherung im komplexen Hydrid NaAlH_4 . Links: Bulkmaterial, rechts: nanoskaliges Material.³³⁾

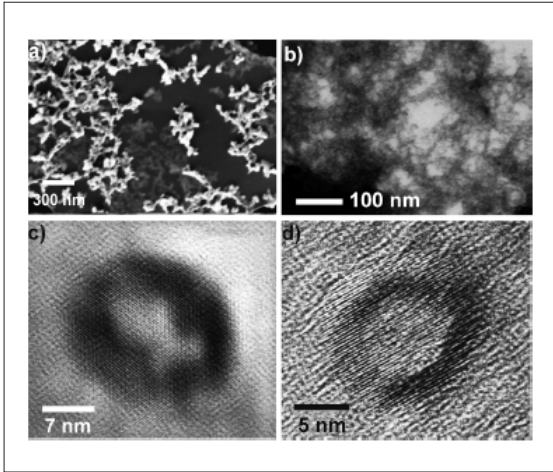


Abb. 14. SEM-, STEM- und HRTEM-Aufnahmen von SnO₂-Hohlkugeln. Nach Tauchbeschichtung aus ethanolischer Suspension auf Al₂O₃-Trägern dienen diese Hohlkugeln zur Detektion von Kohlenmonoxid durch Spannungsabfallmessungen.³⁶⁾

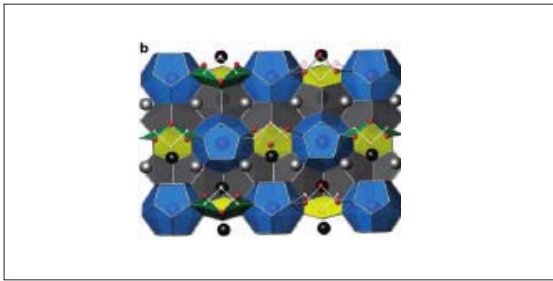


Abb. 15. Kristallstruktur von BaGe₅, Blick entlang [010].³⁹⁾

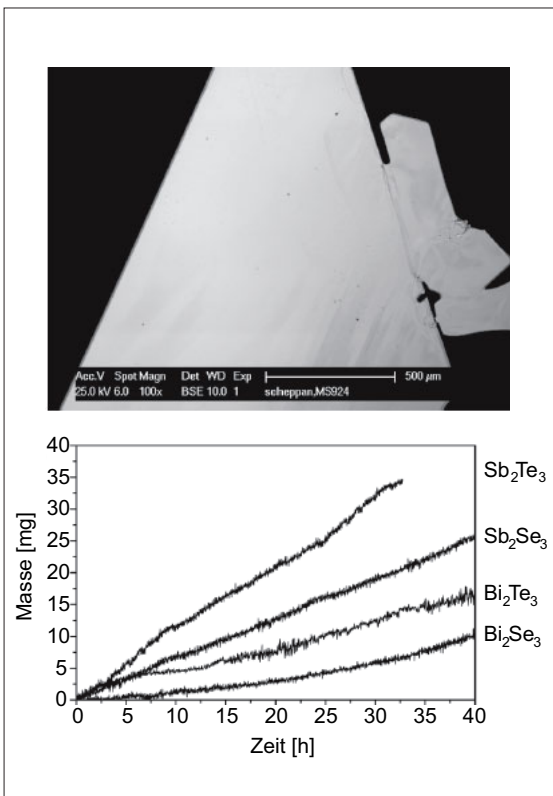


Abb. 16. Durch Transportreaktion dargestellter Bi₂Te₃-Einkristall und Transportraten der untersuchten Chalkogenide.⁴⁰⁾

von der Chemie über die Physik bis zu den Materialwissenschaften.

Auf einem gewöhnlichen Sensorsubstrat abgeschiedene, 10 bis 25 nm große SnO₂-Hohlkugeln wurden eingesetzt, um CO zu detektieren (Abbildung 14).³⁶⁾ Die Hohlkugeln lassen sich zur Effizienzsteigerung mit Additiven modifizieren und bringen aufgrund ihrer Form einen zusätzlichen Freiheitsgrad für diesen Prozess mit.

Wechselwirkungen im Bereich von wenigen Atomlängen sind entscheidend für die Modifizierung des Seebeck-Koeffizienten und wurden bei hochmobilen Silberionen in der polymorphen Verbindung Ag₅Te₂Cl nachgewiesen.³⁷⁾ Damit steht zur Steigerung der thermoelektrischen Eigenschaften neben den klassischen Stellschrauben Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit nun auch der Seebeck-Koeffizient zur Verfügung.

Thermoelektrika lassen sich durch nanoskalige Inhomogenitäten optimieren. Milde Reaktionsbedingungen sind zur Generierung vorteilhaft. Durch Elektronenbeugungstomographie wurde im System Zn-Sb eine bisher unbekannte pseudo-hexagonale Phase Zn_{1,4}Sb neben dem klassischen Thermoelektrikum Zn_{3,9-4}Sb₃ charakterisiert.³⁸⁾

Clathrate sind eine wichtige Klasse von potenziellen Thermoelektrika, die ohne das seltene Element Tellur auskommen. Mit BaGe₅ (Abbildung 15) wurde ein neues intermetallisches Typ-I-Clathrat entdeckt,³⁹⁾ dass aufgrund seiner kom-

plexen Struktur und einer ersten, viel versprechenden physikochemischen Charakterisierung ein interessantes thermochemisches Verhalten erwarten lässt.

Thermodynamische Modellrechnungen zum Gasphasentransport und die Untersuchungen von Gasphasenreaktionen sind wirksame und wichtige Instrumente zur Vorhersage und Planung von Synthesen. Klassische thermoelektrische Verbindungen wie die Antimon- und Bismut-Chalkogenide (Abbildung 16) lassen sich mit diesen Methoden in hoher Reinheit und Qualität durch Iodtransport darstellen.⁴⁰⁾ Um solche Synthesen erfolgreich durchzuführen, ist es essenziell, die idealen Synthesetemperaturen und Transportmittelmengen zu berechnen.

Die Nano- und Mikrostruktur beeinflusst auch die Eigenschaften von Festkörperelektroden entscheidend. So wurde die beobachtete Hysterese in der Zellspannung bei der Zyklierung von LiFePO₄/FePO₄ in Lithiumionen-Batterien auf Phasenwechselprozesse auf der Nanopartikelskala zurückgeführt⁴¹⁾: Eine halbvolle Batterie besteht aus jeweils gleich vielen vollen und leeren Nanopartikeln (Abbildung 17, Szenario 2). Die Sauerstoffelektrode in neuen, hochenergetischen Lithium-Luft-Batterien muss eine komplexe Gas-Fest-Flüssig-Mehrphasenreaktion reversibel ermöglichen: 2 Li⁺ (flüssiger Elektrolyt) + O₂ (Gas) + 2 e⁻ (feste Elektrode) → Li₂O (festes Produkt). Mit kohlenstoffträger-

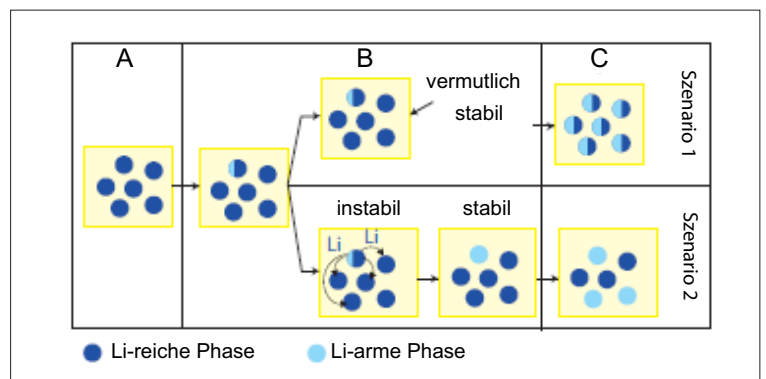


Abb. 17. Verhalten eines Mehrpartikelsystems des Phasenwechselmaterials LiFePO₄/FePO₄.⁴¹⁾ Szenario 2 führt zur makroskopisch beobachteten Hysterese bei diesem Batteriematerial.

ten PtAu-Nanopartikeln ließ sich ein Energiewirkungsgrad von 77% erreichen.⁴²⁾ Eine Gas-Fest-Fest-Mehrphasenreaktion ist auch die Grundlage von Kompositanoden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle. Hier wurden durch gezielte, modellhafte Mikrostrukturierung die chemisch-mechanistischen Prozesse im System $H_2, H_2O/Ni/YSZ$ im Detail aufgeklärt.⁴³⁾

Tom Nilges studierte Chemie an den Universitäten Aberdeen, Schottland, und Siegen, wo er im Bereich Festkörperchemie promovierte. 2001 ging er an die Universität Regensburg, um mit der Habilitation zu beginnen. Im Herbst 2004 folgte er einer Einladung der Universität Münster, am dortigen SFB 458 seine Arbeiten an Ionenleitern und Thermoelktrika fortzusetzen. Nach einer Professurvertretung in Münster und einer Gastprofessur an der Universität Bordeaux, Frankreich, wurde er im Zuge der Initiative zur Elektromobilität, in Verbindung mit dem Elitestudiengang Advanced Materials Science des Elitenetzwerks Bayern, an die Technische Universität München berufen. Hier wird er sich mit Fragen zur Energiekonvertierung und -speicherung aus den Bereichen Thermoelktrika, Elektrodenmaterialien für Lithium-Batterien und Festkörperionenleiter befassen, um neue Materialien und Synthesekonzepte für Energieanwendungen zu entwickeln und zu optimieren.



Wolfgang G. Bessler studierte Chemie an den Universitäten Freiburg, Montpellier und Heidelberg und promovierte 2003 bei Jürgen Wolfrum nach Auslandsaufenthalten an der Stanford University. Anschließend wechselte er zu Jürgen Warnatz an das Interdisziplinäre Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg, wo er sich 2008 habilitierte. Seit 2008 ist er Gruppenleiter am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart und Privatdozent an der Universität Stuttgart. Seit Februar 2010 leitet er eine Helmholtz-Hochschul-Nachwuchsgruppe an DLR und Universität Stuttgart. Die Gruppe beschäftigt sich mit der Modellierung, Simulation und in-situ Diagnostik von Festoxidbrennstoffzellen, Polymermembranbrennstoffzellen sowie Lithiumbatterien.



Literatur

- 1) X. Tang, H. Xiang, X. Liu, M. Speldrich, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* 2010, 122, 4846–4850.
- 2) L. Kienle, V. Duppel, G. Lembke, B. Mogwitz, J. Janek, M. von Kreutzbruck, A. Simon, *Solid State Sci.* 2010, 12, 1770–1778.
- 3) J. Beck, S. Eck, Z. Anorg. Allg. Chem. 2010, 636, 1910–1912.
- 4) S. Zitzer, T. Scheid, Z. Anorg. Allg. Chem. 2010, 636, 1286–1292.
- 5) F. Kiefer, V. Hluchyy, A. J. Karttunen, T. F. Fässler, C. Gold, E.-W. Scheidt, W. Scherer, J. Nyléna, U. Häussermann, J. Mater. Chem. 2010, 20, 1780–1786.
- 6) Z. H. Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2848–2849.
- 7) M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 5986–5991.
- 8) B. Davaasuren, H. Borrhmann, E. Dashjav, G. Kreiner, M. Widom, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Kniep, *Angew. Chem.* 2010, 122, 5824–5828.
- 9) B. Wahl, M. Ruck, Z. Anorg. Allg. Chem. 2010, 337–342.
- 10) M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, Thomas Fässler, *Angew. Chem.* 2010, 122, 6761–6765.
- 11) A. Haberer, R. Kaindl, J. Konzett, R. Glaum, H. Huppertz, Z. Anorg. Allg. Chem. 2010, 636, 1326–1332.
- 12) K. Kazmierczak, H. A. Höpfe, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 2678–2681.
- 13) F. J. Pucher, S. R. Römer, F. W. Karau, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 7208–7214.
- 14) A. Samy, R. E. Dinnebie, S. van Smaalen, M. Jansen, *Acta Cryst.* 2010, B66, 184–195.
- 15) V. P. Ting, P. F. Henry, H. Kohlmann, C. C. Wilson, M. T. Weller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 2083–2088.
- 16) N. Schichtel, C. Korte, D. Hesse, N. Zakharov, B. Butz, D. Gerthsen, J. Janek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 14596–14608.
- 17) D. M. Mueller, R. A. De Souza, T. E. Weirich, D. Roehrens, J. Mayer, M. Martin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 10320–10328.
- 18) Y. A. Mastrikov, R. Merkle, E. Heifets, E. A. Kotomin, J. Maier, *J. Phys. Chem. C.* 2010, 114, 3017–3027.
- 19) O. Pecher, S.-T. Kong, T. Goebel, V. Nickel, K. Weichert, C. Reiner, H.-J. Deiseroth, J. Maier, F. Haarmann, D. Zahn, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 8347–8354.
- 20) D. Bräunling, O. Pecher, D. M. Trots, A. Senyshyn, D. A. Zherebtsov, F. Haarmann, R. Niewa, Z. Anorg. Allg. Chem. 2010, 636, 936–946.
- 21) A. Düvel, M. Wilkening, R. Ueckere, S. Wegner, V. Sepelak, P. Heitjans, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 11251–11262.
- 22) M. W. Möller, D. Hirsemann, F. Haarmann, J. Senker, J. Breu, *Chem. Mater.* 2010, 22, 186–189.
- 23) M. Lerch, J. Janek, K. D. Becker, S. Berendts, H. Boysen, T. Bredow, R. Dronskowski, S. G. Ebbinghaus, M. Kilo, M. W. Lurney, M. Martin, C. Reimann, C. Schweda, I. Valov, H.-D. Wiemhöfer, *Progress in Solid State Chemistry* 2009, 37, 81–131.
- 24) M. Tegel, C. Löhnert, D. Johrendt, *Solid State Commun.* 2010, 150, 383–385.
- 25) L. Craco, M. S. Laad, S. Leoni, *EPL* 2010, 91, 27001.
- 26) W. Scherer, C. Hauf, M. Presnitz, E.-W. Scheidt, G. Eickerling, V. Eyert, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, A. Hammerschmidt, C. Vogt, R. Pöttgen, *Angew. Chem.* 2010, 122, 1623–1627.
- 27) A. Müller, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 2010, 636, 677–680.
- 28) S. Yang, X. Feng, L. Wang, K. Tang, J. Maier, K. Müllen, *Angew. Chem.* 2010, 122, 4905–4909.
- 29) P. Sreeraj, N. A. Kaskhedikar, H.-D. Wiemhöfer, J. Maier, R. Pöttgen, *Solid State Ionics* 2010, 181, 59–63.
- 30) M. K. Kinyanjui, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, P. Moreau, F. Boucher, U. Kaiser, *J. Phys. Condens. Matter* 2010, 22, 275501.
- 31) R. Prakash, A. K. Mishra, C. Kübel, T. Scherer, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 1871–1875.
- 32) M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkova, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel, *Carbon* 2010, 48, 3987–3992.
- 33) J. B. Gao, P. Adelhelm, M. H. W. Verkuiljen, C. Rongeat, M. Herrich, P. J. M. van Bentum, O. Gutfleisch, A. P. M. Kentgens, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 4675–4682.
- 34) P. Zalden, C. Bichara, J. van Eijk, C. Braun, W. Bensch, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 2010, 107, 104312.
- 35) M. N. Schneider, P. Urban, A. Leineweber, M. Döblinger, O. Oeckler, *Phys. Rev. B* 2010, 81, 184102.
- 36) F. Gyger, M. Hübner, C. Feldmann, N. Barsan, U. Weimar, *Chem. Mater.* 2010, 22, 4821–4827.
- 37) T. Nilges, O. Osters, M. Bawohl, J.-L. Bobet, B. Chevalier, R. Decourt, R. Wehrich, *Chem. Mater.* 2010, 22, 2946–2954.
- 38) C. S. Birkel, E. Mugnaioli, T. Gorelik, U. Kolb, M. Panthöfer, W. Tremel, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 9881–9889.
- 39) U. Aydemir, L. Akselrud, W. Carrillo-Cabrera, C. Candolfi, N. Oeschler, M. Baitinger, F. Steglich, Y. Grin, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 10984–10985.
- 40) M. Schöneich, M. P. Schmidt, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010, 636, 1810–1816.
- 41) W. Dreyer, J. Jamnik, C. Guhlke, R. Huth, J. Moskon, M. Gabarscek, *Nat. Mat.* 2010, 9, 448–453.
- 42) Y.-C. Lu, Z. Xu, H. A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12170–12171.
- 43) W. G. Bessler, M. Vogler, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Utz, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 13888–13903.