

# Festkörperchemie 2013

Im letzten Jahr bewies die Festkörperchemie erneut ihre Vielseitigkeit und lieferte neue Verbindungen und Materialien sowie neue Erkenntnisse als auch Denkanstöße für wissenschaftlichen Fortschritt in einem Umfeld, das interdisziplinärer wird.

◆ Dieser Trendbericht stellt exemplarisch einige herausragende Ergebnisse des Jahres 2013 von Arbeitsgruppen aus der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung vor. Verschiedenste Aspekte im unerschöpflichen Spannungsfeld zwischen Synthese- und Strukturchemie, Eigenschaft und Anwendung von Feststoffen wurden untersucht, wobei in den letzten Jahren die Zusammenarbeit zwischen den klassischen chemischen Disziplinen stärker in den Vordergrund rückte. Die Festkörperchemie verschloss sich diesem Trend nicht und entwickelte sich durch Kooperationen zunehmend über ihr Kerngebiet hinaus.

Die Autorenlisten vieler hier zitierter Arbeiten zeigen, dass die erfolgreiche Bearbeitung von komplexen grundlegenden Fragen und komplizierten Anwendungen besonders gut im Teamwork von Experimentatoren und Theoretikern oder synthetischen und analytischen Gruppen gelingt.

## Chemiker als Bergsteiger: Zu neuen Gipfeln

◆ Warum Chemiker stetig nach neuen Verbindungen suchen, vergleicht Feldmann<sup>1)</sup> mit der Frage an einen Bergsteiger, warum er auf einen neuen Berg will. Doch wie sind die neuen Berge zu erreichen? Klassische Festkörpersynthesen führen häufig zu faszinierenden neuen Strukturen. Oft sind sie jedoch thermodynamisch kontrolliert. Mit ausgefeilten Methoden gelangen auch

am Festkörper immer mehr kinetisch kontrollierte Synthesen. Computermodellierungen auf unterschiedlichen Skalen helfen zunehmend bei der Vorhersage neuer Verbindungen und Strukturen und weisen Wege zu vielen noch unbekanntem thermodynamischen Senken und vielen Nebenminima auf der Energiehyperfläche (Abbildung 1). Darüber hinaus helfen quantenchemische Rechnungen bei der Vorhersage faszinierender, sogar neuer Eigenschaften, die auf den elektronischen Strukturen der Verbindungen beruhen.

## Zintls Geist

◆ Klein und exakt geladen entsprechend der reinen Lehre sind die isolierten Zintlionen  $[\text{Si}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_4]^{4-}$ . Korber, Gschwind und Mitarbeiter<sup>2)</sup> wiesen NMR-spektroskopisch erstmals die nackten Clusteranionen nach kryptandunterstützter Auflösung von  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  bzw.  $\text{K}_6\text{Rb}_5\text{Si}_{17}$  in Lösung nach. Dabei zogen sie zur Interpretation der spektroskopischen Daten quantenchemische Rechnungen heran. Das  $^{29}\text{Si}$ -Signal für das Silicid  $[\text{Si}_4]^{4-}$  ist das am weitesten hochfeldverschobene je gemessene für ein dreifach koordiniertes Si in molekularer Umgebung ( $\delta = -323$  ppm, Abbildung 2). Der experimentelle Beweis wurde erbracht, dass  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  in flüssigem Ammoniak löslich ist und das Stannid  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  darin stabilisiert wird. Die Bildung von  $\text{NH}_2^-$  und  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  bestätigte die Vermutung, dass Lösungsmittelprotonen

Zintlionen oxidieren können.  $[\text{Si}_4]^{4-}$  zersetzt sich in  $\text{NH}_3$  nur langsam, wobei unter anderem  $\text{SiH}_3^-$  entsteht. →

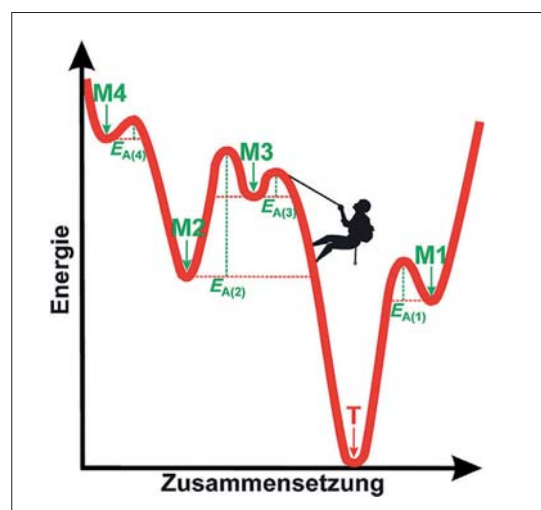


Abb. 1. Energie-Hyperfläche mit Senken.<sup>1)</sup>

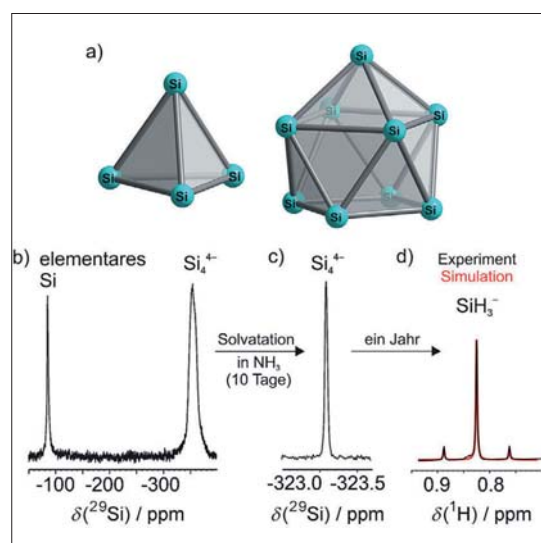


Abb. 2. a) Cluster des  $[\text{Si}_4]^{4-}$  und  $[\text{Si}_9]^{4-}$ , b-d) Detektion von  $[\text{Si}_4]^{4-}$  im Festkörper und in Lösung, sowie des  $\text{SiH}_3^-$  mit  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektroskopie.<sup>2)</sup>

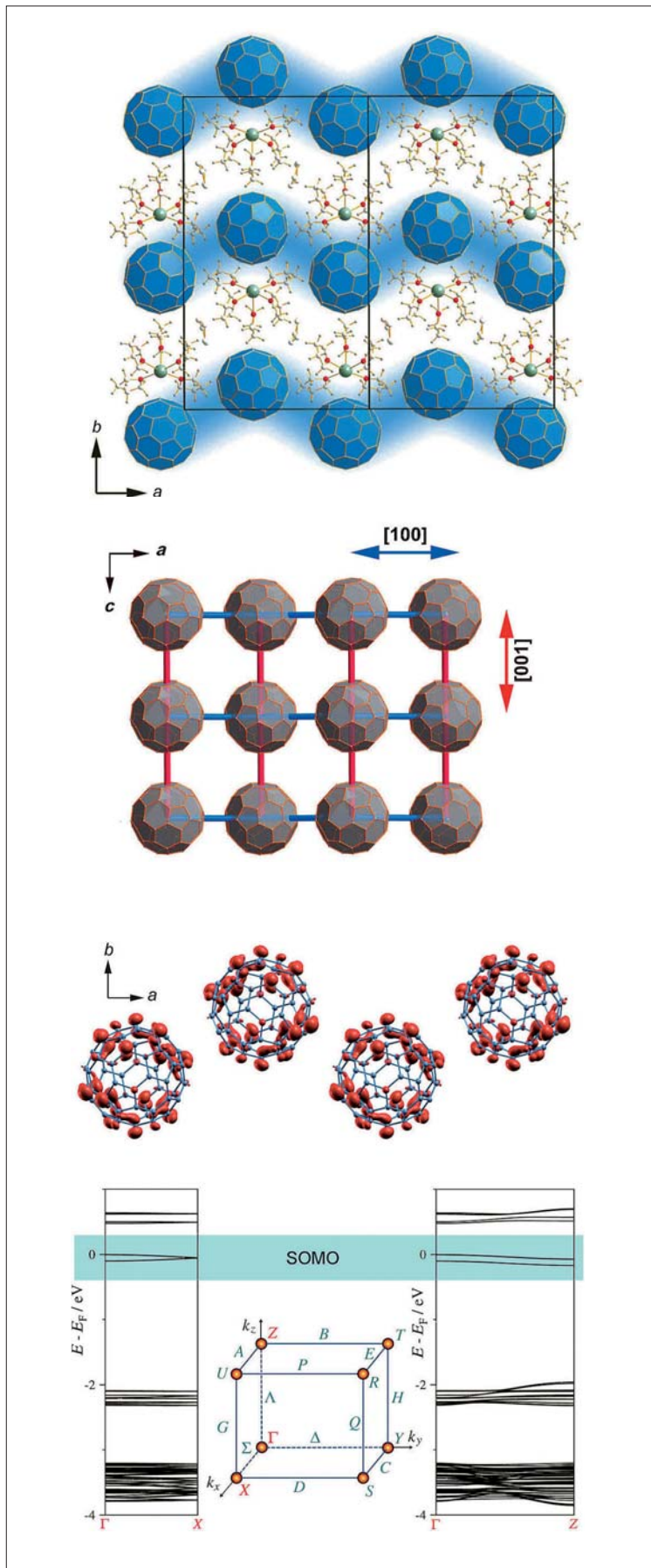


Abb. 3. Fullerid  $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2 \text{THF}$ : projizierte Anordnung in  $a$ - $b$ - und  $a$ - $c$ -Schichten, Somos sowie elektronische Bandstruktur.<sup>5)</sup>

Eigentlich einfach zu zählen sind die Elektronen im Ion  $[\text{C}_2]^{2-}$ . Wie aber sind sie in einem gemischten Acetylid wie  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  verteilt? Ruschewitz und Mitarbeiter<sup>3)</sup> dokumentieren einen Valenz- und Strukturwechsel vom monoklinen  $\text{ThC}_2$  ( $C2/c$  mit  $\text{Yb}^{2+}$ ) zum orthorhombischen  $\text{CaC}_2$ -Typ ( $I4/mmm$  mit  $\text{Yb}^{2+\delta}$ ) in Abhängigkeit von  $x$ . Dazu nutzten sie energieaufgelöste Nahkantenspektroskopie. Ab der Zusammensetzung  $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$  koexistieren beide Strukturen und deuten auf einen weiteren Valenzwechsel bei hohen Temperaturen hin. Nach Neutronenbeugungsdaten verkleinert sich der C-C-Abstand mit zunehmender Temperatur von 127,3 (typisch für  $[\text{C}_2]^{2-}$ ) über 125 pm zu 116 pm. Dies deutet auf eine Änderung der Bindungs- und Ladungssituation der C-C-Einheit hin, wie sie auch für die  $[\text{N}_2]^n$ -Einheit in Diazeniden und Pernitriden ( $n = 2, 3, 4$ ) diskutiert wird.

### Neue Spiele mit Strukturen und Elektronen

◆ Der Ball ist rund. Das gilt auch für Fulleride – nicht aber für ihr jeweiliges SOMO, also das halbbesetzte Molekülorbital des  $[\text{C}_{60}]^-$  in  $\text{KC}_{60}(\text{THF})_5 \cdot 2 \text{THF}$ . Für diese Verbindungen maßen Jansen und Mitarbeiter<sup>4)</sup> eine unerwartete anisotrope Leitfähigkeit. Die  $\text{C}_{60}$ -Moleküle ordnen sich in der orthorhombischen Struktur ( $Pca2_1$ ) unterhalb von 240 K mit längeren Abständen in  $a$ - als in  $c$ -Richtung an (Abbildung 3a und 3b). Dennoch zeigen orientierte ESR-Messungen Leitfähigkeit nur entlang  $a$ . Des Rätsels Lösung liefern quantenchemische Rechnungen, die einen Überlapp der SOMO nur entlang  $a$ , nicht aber entlang  $c$  anzeigen (Abbildung 3c). Unterhalb von 5 K zerstören Dimerisierungen und oberhalb von 240 K Rotationen der Fullerene den entscheidenden SOMO-Überlapp. In beiden Fällen wird die Verbindung vom Metall zum Halbleiter.

Lithium als leichtestes und elektropositives Metall bringt uns zu-

rück zu neuen Li-Siliciden. Eine Verbindung, die nahe am von Klemm postulierten  $\text{Li}_4\text{Si}$  liegt, fand die Gruppe um Fässler:  $\text{Li}_{4,1}\text{Si}$ , das als Hochtemperaturphase von 470 bis 618 °C stabil ist (Raumgruppe  $Cmcm$ ,  $Z = 16$ ).<sup>5)</sup> Als zentrale Bausteine treten Antikuboktaeder ( $\text{Si}@\text{Li}_n$ ,  $n = 12-13$ ) auf, die sich zu einer komplizierten Struktur mit Fehlbesetzung zusammenfügen. Ähnliche Struktur motive finden sich in den zuvor entdeckten  $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$  und  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Sie lassen sich nicht nach Zintl-Klemm beschreiben, die neuen Ergebnisse vervollständigen jedoch das Li-Si-Phasendiagramm. Bedeutung hat dies etwa für künftige Anwendungen in Li-Akkumulatoren.

Isolierte  $\text{Si}^{4-}$ -Ionen neben  $[\text{Si}_4]^{10-}$ -Einheiten koexistieren in der metallischen Zintlphase  $\text{Eu}_{5-x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_9\text{Si}_4$ . Wie die Gruppe um Nesper berichtete,<sup>6)</sup> sorgen die planaren  $\text{Si}_4$ -Einheit für einen außergewöhnlichen Magnetwiderstand. In  $\text{Eu}_{5-x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_9\text{Si}_4$  ist sein Maximum feld- und temperaturabhängig. Zwischen 9 und 100 K wechselt das Vorzeichen – ein Bereich, in dem die Verbindung einen kombinierten lokalisierten und Paul-Paramagnetismus aufweist. Nach Zintl-Klemm ist die Verbindung als  $(\text{Eu}^{2+})_{5+x}(\text{Mg}^{2+})_{18-x}(\text{Si}^{4-})_9$  ( $\text{Si}_4^{10-}$ ) zu formulieren. Die  $\text{Si}_4$ -Einheiten sind ekliptisch gestapelt. Wie die Analyse der elektronischen Struktur (Abbildung 4) zeigt, führt dies zu Überlappungen teilbesetzter Orbitale, die magnetische Kopplungen zwischen den  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen vermitteln.

Goerens und Fokwa rufen in Erinnerung, dass intermetallische Boride  $\text{B}_4$ -Fragmente enthalten, die an Zintlionen erinnern.<sup>7)</sup> Neben pyramidalen treten gewinkelte und planare Anordnungen auf. Im ersten quaternären metallreichen Borid  $\text{V}_{1+x}\text{Nb}_{1-x}\text{IrB}_2$  fanden die Autoren  $\text{B}_4$ -Einheiten in Zickzack-Anordnung des  $\text{Mo}_2\text{IrB}_2$ -Typs. Quantenchemische Analysen mit der Crystal-Orbital-Hamilton-Populations-(COHP)-Methode bestätigen die gleichlangen B-B-Bindungen ( $d_{\text{B-B}} =$

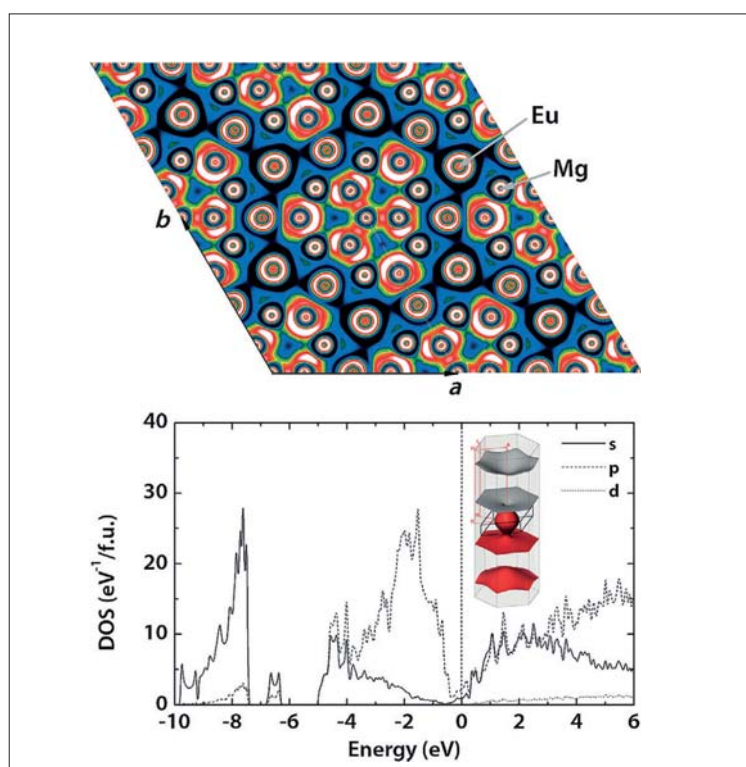


Abb. 4. Strukturausschnitt aus  $\text{Eu}_{5-x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_9\text{Si}_4$ , Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) für einen Schnitt durch die  $a$ - $b$ -Ebene, elektronische Bandstruktur.<sup>6)</sup>

1,85 Å), jedoch auch starke B-Metall-Bindungen und metallischen Charakter mit teilbesetzten Orbitalen.

### Schichtstrukturen mit spannenden elektronischen Eigenschaften

◆ Elektronisch präzise sind auch polykationische Einheiten schwerer Elemente, etwa verknüpfte  $[\text{Sb}_7\text{Te}_8]^{5+}$ -Würfeln von Beck und Mitarbeitern.<sup>8)</sup> War aber zu erwarten, dass an einer Sandwichverbindung aus polykationischen und polyanionischen Einheiten neue elektronische Eigenschaften entdeckt würden? Dies gelang Ruck et al. mit  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  (Abbildung 5a, S. 252). In der Struktur sind  $\text{Bi}_8$ -Würfeln mit Rh besetzt und über Kanten zu Schichten verknüpft.<sup>9)</sup> Eingelagertes Iod vervollständigt die kationischen Schichten  $[(\text{Bi}_4\text{Rh})_3\text{I}]^{2+}$ , die durch polyanionische  $[\text{BiI}_8]^{2-}$ -Einheiten aus  $\text{BiI}_6$ -Oktaedern separiert sind. Zu etwas Besonderem macht  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  die starke Spin-Bahn-Kopplung des Bismuts. Sie öffnet eine Bandlücke von 0,2 eV für das Volumenmaterial. Gleichzeitig ent-

stehen an der Oberfläche Orbitale, die den Spin von Leitungselektronen erhalten. Diese Eigenschaft ist bisher für wenige Verbindungen wie  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und Sandwichstrukturen mit HgSe bekannt.  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  gehört damit zu den ersten ternären topologischen Isolatoren (TI).

Heuslerverbindungen können nicht nur magnetisch, sondern auch halbleitend mit kleinen Bandlücken sein. Felser und Mitarbeiter stellen an verschiedenen Zusammensetzungen Ursache und Bedeutung kleiner Bandlücken für Thermoelektrika wie für TI heraus (Abbildung 5 b).<sup>10)</sup> Die Inversion von s- und p-Orbitalanteilen an den Kanten von Valenz- und Leitungsband ist der entscheidende Effekt der Spin-Bahn-Kopplung, der zur Öffnung von kleinen Bandlücken führt. Zur Identifikation neuer TI wird daher ein systematischer Zugang über die Vorhersagbarkeit aus der Elektronentheorie gewählt. Für eine Reihe von Heuslerverbindungen wird dies gezeigt und durch Substitutionen von schwereren gegen leichte Elemente veranschau-



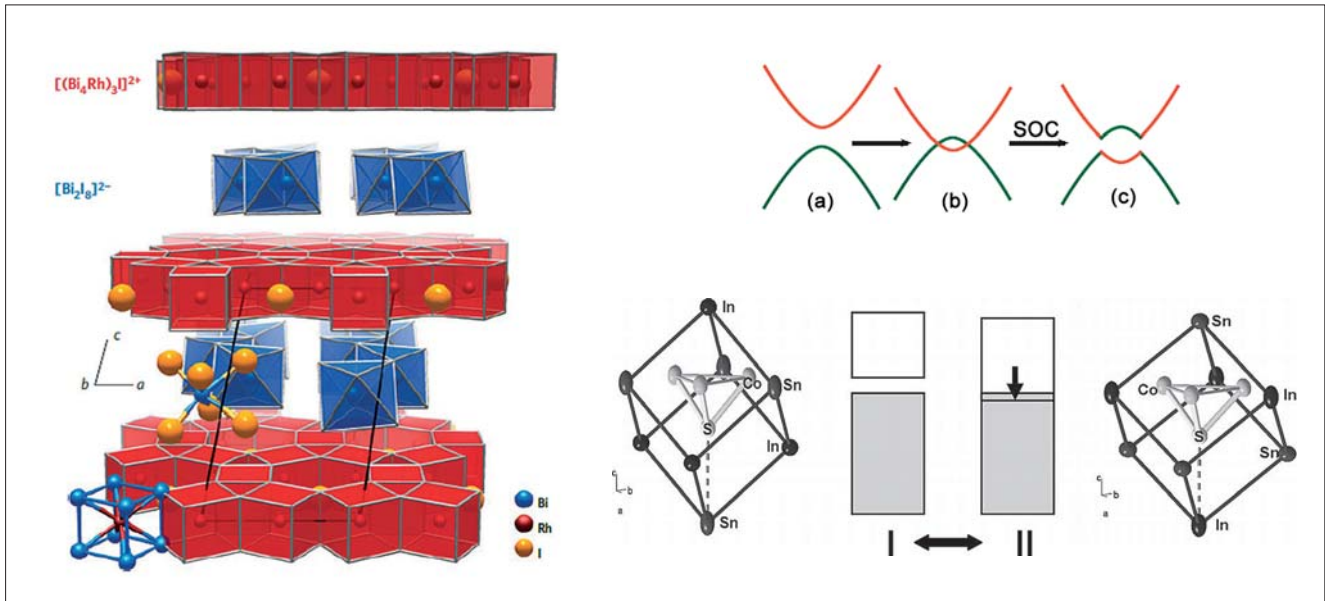


Abb. 5. Links: Struktur des  $\text{Bi}_{1-x}\text{Rh}_3\text{I}_9$  mit polykationischen und anionischen Schichten.<sup>9</sup> Rechts oben: Bandstrukturschema mit Effekt der Spin-Bahnkopplung (SOC) auf  $s$ - und  $p$ -Orbitalanteile in Valenz- und Leitungsband.<sup>10</sup> Rechts unten: Metall-Halbleiter-Übergang in  $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ .<sup>11</sup>

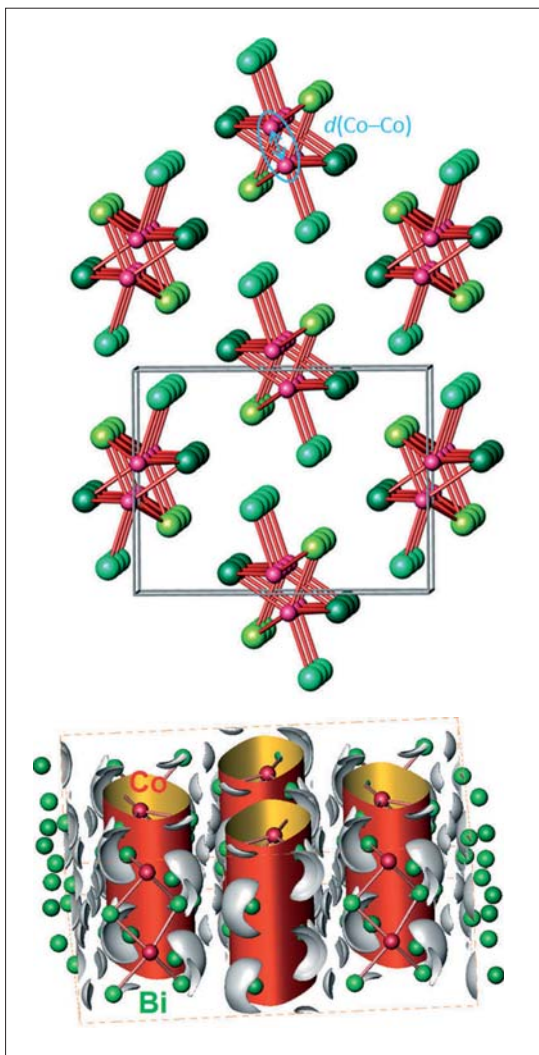


Abb. 6. Struktur des  $\text{CoBi}_3$  mit  $[\text{CoBi}_{6/3}\text{Bi}]$ -Strängen aus überkappten  $\text{CoBi}_7$ -Prismen: Realstruktur und periodische Knotenflächen mit ELI-D-Attraktoren (unten).<sup>12</sup>

licht, etwa für  $\text{ScPtSb}$  und  $\text{PtSbBi}$ . Die Theorie schafft hier die Grundlage für das Experiment, um neue Materialien maßzuschneidern.

Eine kleine Bandlücke führte auch für  $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$  zur Entdeckung thermoelektrischer Eigenschaften (Abbildung 5c). Ob Halbleiter oder Metall, hängt für die hoch anisotrope, trigonale Verbindung von der In-Sn-Ordnung auf zwei kristallographischen Lagen in und zwischen Co-Kagomé-Netzen ab. In Kombination von Röntgenstrukturanalyse,  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektroskopie und DFT-Rechnungen zeigten die Gruppen Wehrich und Pöttgen, dass die halbleitende gegenüber der metallischen Ordnung begünstigt ist.<sup>11</sup> Zusätzliche Elektronen in  $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$  sind im Grundzustand vollständig spinpolarisiert und koppeln über Sn-Atome. Die lokale Anisotropie der Sn-Lagen in  $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$  und  $\text{Sn}_2\text{Co}_3\text{S}_2$  resultiert aus der aufgehobenen Entartung der  $5p_{x,y}$ - und  $5p_z$ -Orbitale und ist zehn mal höherer als in  $\beta\text{-Sn}$ .

## II. bis VII. Hauptgruppe: Neue Verbindungen und Strukturen

◆ Dass Bi mit Co kann, bewiesen Schwarz et al.<sup>12</sup> mit der Synthese von  $\text{CoBi}_3$ . Das Geheimnis der erfolgreichen Synthese liegt in

Druck- (5 bis 10 GPa) und Temperaturbereichen (370 bis 1200 °C), in denen Bi und Co Phasenumwandlungen zeigen. Die exotherme Zersetzung in Co und Bi oberhalb von 500 K unter Normaldruck offenbart den metastabilen Charakter des  $\text{CoBi}_3$ . Röntgenbeugung zufolge liegt nicht die Struktur des leichteren Homologen Skutterudit,  $\text{CoAs}_3$ , sondern des  $\text{NiBi}_3$  vor (Abbildung 6). Nach Analysen der Bindungen im Realraum wird  $\text{CoBi}_3$  über eindimensionale Motive aus Bi-Co-Bindungen zusammengehalten. Fehlender Ladungstransfer zwischen Co und Bi zeigt kein Pnictid, sondern eine intermetallische Verbindung an.

Zurück zu den leichten Elementen: Beryllium kann seinen Bedarf an Elektronen in Adduktverbindungen  $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Be}(\text{ND}_3)_4]\text{Cl}_2$  stillen. Kraus und Mitarbeiter führen ihre Stabilität auf starke Be-N-Bindungen und auf ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zurück.<sup>13</sup> Zur Bestimmung der nichtzentrosymmetrischen Struktur (Raumgruppe  $Pna21$ ) wurden neben Neutronendaten quantenchemische Rechnungen herangezogen.

Gruppe V kann auch gut mit VII, wie die Gruppe um Schleid mit dem Nitrid-Selenid  $\text{Gd}_{23}\text{N}_5\text{Se}_{27}$  do-

kumentierte.<sup>14)</sup> Es entsteht neben  $Gd_3NSe_3$  aus metallischem Gadolinium,  $GdI_3$ ,  $CsN_3$  und Se im Überschuss an CsI als Flussmittel. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls in einer nicht zentrosymmetrischen Struktur ( $Pc$ ) und enthält isolierte Tetraeder  $[NGd_4]^{9+}$  und Bitetraeder  $[N_2Gd_6]^{12+}$  sowie  $Gd^{3+}$  in Fünffachkoordination mit  $N^{3-}$  und  $Se^{2-}$ .

Gold in trigonal-planarer Koordination aus  $P^{3-}$  und  $[P_2]^{4-}$  findet sich im neuen Seltenerd-Phosphid-Oxid  $R_2AuP_2O$ .<sup>15)</sup> Die monokline Struktur enthält kationische Ketten  $[R_2O]^{4+}$  aus kantenverknüpften Oktaedern  $OR_{4/2}$  und polyanionische Einheiten  $[AuP_2]^{4-}$ . Die Phosphide wurden mit  $^{31}P$ -NMR unterschieden. Für  $R = Ce$  ( $T_N = 3$  K) und  $Pr$  ( $T_C = 7$  K) treten antiferromagnetische Ordnungen auf.

Eine neue Polyphosphideinheit  $[P_{26}]$  fanden Nilges und Schmid<sup>16)</sup> durch Polymerisation in festem  $[Cd_3Cu]CuP_{10}$  durch Erhitzen. Die  $P_{10}$ -Käfige zersetzen sich dabei zunächst zu  $P_6$ -Ringen. Diese kondensieren bei  $470$  °C zu den  $P_{26}$ -Einheiten in  $Cd_{15}Cu_{10}P_{46}$ , das sich bei höheren Temperaturen zu  $CuP_2$ ,  $CuP$  und dann zu  $Cu_3P$  ( $705$  °C) umsetzt.

Im Fokus einiger Arbeiten standen neue Kristallstrukturen mit molekularen Einheiten. Binnewies et al. setzten  $As_4S_4$  mit  $I_2$  und  $Br_2$  um und erhielten für die kleinen Moleküle  $PS_2Br$  und  $AsS_2I$  komplett unterschiedliche Strukturen.<sup>17)</sup> Gemessene Stabilitäten der erhaltenen Strukturen stimmen gut mit DFT-Modellierungen zu möglichen konkurrierenden Strukturen überein.

Dem Tetra(diiod)chlorid kamen Meyer, Mudring, Riedel und Mitarbeiter auf die Spur.<sup>18)</sup> Inspiriert von bekannten Polyhalogeniden wie  $I_3^-$  gelang die Synthese des planaren  $[Cl(I_2)_4]^-$  aus  $YI_3$  mit Benzol-15-Krone-5 (b15c5), NaCl, Iod in Methanol unter Iodwasserstoffsäure. Einfacher erhielten die Autoren das Anion als schwarze Platten von  $[(H_5O_2)(I_2b15c5)_2][Cl(I_2)_4]$  aus der Reaktion von  $ICl$ , Iod und

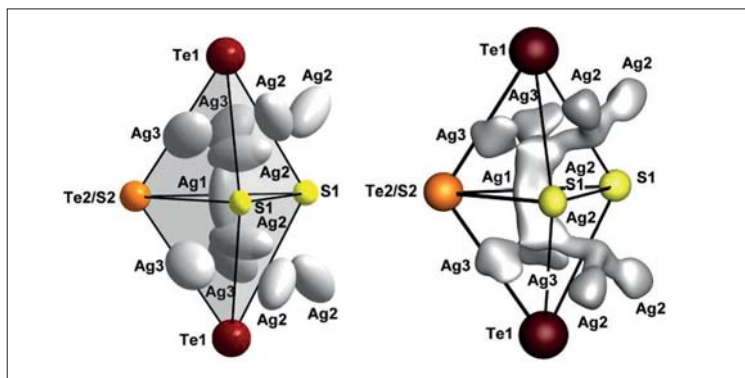


Abb. 7. Doppeltetraeder im Argyrodyt  $Ag_9FeS_{4.1}Te_{1.9}$  in anisotroper Darstellung und Aufenthaltswahrscheinlichkeit ( $j, p, d, f$ ) der  $Ag^+$ -Ionen.<sup>20)</sup>

b15c5 in Methanol. Nach DFT-Rechnungen sind die gefundenen planaren, kreuzförmigen Strukturen der Titel-Ionen um  $22$   $kJ \cdot mol^{-1}$  weniger stabil als hypothetische Tetraederanordnungen. Erst Rechnungen höherer Ordnung (MP2 und höher) zeigten, dass die Struktur aus schwachen Wechselwirkungen und Packungseffekten im Kristall resultiert.

Die Oldenburger Gruppe um Wickleder begeisterte wieder mit neuen Sulfatspezies – dieses Mal mit einem Bis(tetrasulfato)palladato-Anion in  $K_2[Pd(S_4O_{13})]$ .<sup>19)</sup> Das  $Pd^{II}$  folgt darin Lehrbuchregeln und ist entsprechend seiner Elektronenkonfiguration ( $d^8$ ) quadratisch-planar koordiniert ( $d_{Pd-O} = 2,0$  Å). Dabei tritt erstmals ein Tetrasulfat als Brückenligand auf. Die Autoren weisen auf die wenig gewöhnlichen und gefährlichen Darstellungsbedingungen in Oleum bei  $250$  °C hin. DFT-Rechnungen sagen die Bindungsabstände gut vorher und ermöglichen eine genaue Zuordnung von IR- und Ramanpektren.

Eisenhaltig mögen es erstmals Argyrodite.<sup>20)</sup> Wie Pfitzner und Mitarbeiter mitteilten, befinden sich in  $Ag_9FeS_{4.1}Te_{1.9}$  isolierte Tetraeder  $Fe^{III}S_4$  (Abbildung 7). Beim Abkühlen verzerren sie zunächst ( $T < 240$  K). Unterhalb von  $T_N = 22$  K koppeln die High-spin- $Fe^{III}$ -Ionen antiferromagnetisch. In der Tieftemperaturphase ( $Pa\bar{3}$ ) sind alle Atome lokalisiert. In der Raumtemperaturphase ( $Fm\bar{3}m$ ) werden die  $Ag^+$ -Ionen beweglich und füh-

ren zu hoher Ionenleitfähigkeit von  $1,41 \cdot 10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  bei  $468$  K.

$FeS_4$ -Tetraeder sind in den neuen Alkalimetall-Sulfidoferraten  $K_9[Fe^{III}S_4](S_2)S$ ,  $(K/Rb)_6[Fe^{III}_2S_6]$ ,  $Rb_8[Fe^{III}_4S_{10}]$  und  $K_7[Fe^{III}S_2]_5$  über Ecken und Kanten zu Dimeren und längeren Ketten verknüpft (Abbildung 8). Röhr komplettiert damit systematisch die Reihe von Sulfidoferraten.<sup>21)</sup> Besonders das Auftreten gemischter Valenzen und eindimensionaler magnetischer Kopplungen liefert Ansätze für künftige Untersuchungen.

### Modellierung, metastabile Verbindungen und Strukturvorhersage

◆ Eine gute Landkarte und ein guter Kompass führen effektiver zu lohnenden Zielen. In der Festkörperchemie sind diese Ziele metastabile Strukturen und Verbindungen, Landkarte und Kompass sind quantenchemische Rechnungen zu Energiehyperflächen. Die Herausforderungen für die Festkörperchemie sind dabei präzise Berechnungen auch größerer Bereiche der Energiehyperflächen, temperaturabhängige Effekte sowie Diffusion, Nukleation und Phasenumwandlungen mit Übergangspfaden.

Wichtige Grundlagen der Vorhersagbarkeit von Strukturen und relativen Stabilitäten erarbeitete die Gruppe Jansen in den letzten Jahren. Die Möglichkeiten der Strukturvorhersage erweiterten Schön und Mitarbeiter auf Nanocluster, illustriert am Beispiel  $Pd_{12}Pt$ .<sup>22)</sup> Wie bei periodischen Festkörpern wird

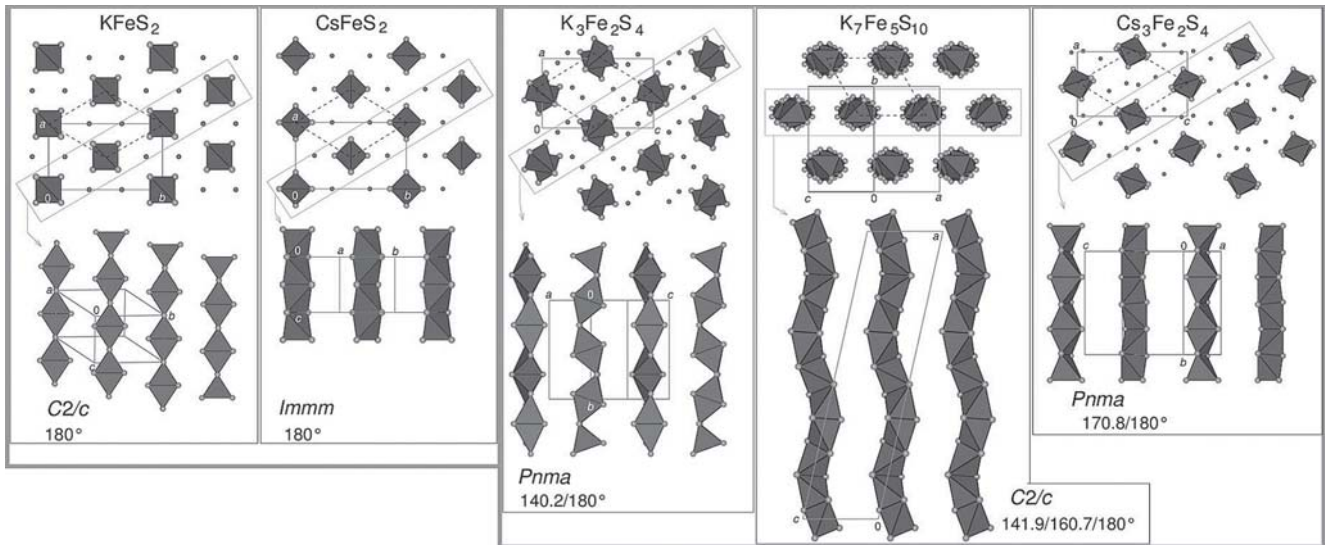


Abb. 8. Kettenanordnungen für die Sulfidoferrate(III)  $K[FeS_2]$  und  $Cs[FeS_2]$  sowie für die gemischtvalenten Sulfidoferrate(II/III)  $K_3[FeS_2]_2$ ,  $K_7[FeS_2]_5$  und  $Cs_3[FeS_2]_2$ .<sup>21)</sup> (hell: S; klein, grau: K/Cs; Polyeder:  $[FeS_4]$ -Tetraeder)

dabei systematisch der Phasenraum gescannt, um durch Berechnung der Bindungsenergie mögliche stabile Phasen zu identifizieren.

Die Bewegung von Atomen beschrieben Drönsowski und sein Team mit voraussetzungsfreien Methoden an GeTe als Modell für Phasenwechselmaterialien (Abbildung 9).<sup>23)</sup> Sie finden für den gekurvten Pfad der Diffusion über eine Tetraederlücke eine niedrigere Diffusionsbarriere (1,55 eV) als für den direkten Weg durch die gemeinsame Kante benachbarter Polyeder (2,4 eV). Zusätzliche benachbarte Defekte stabilisieren einen tetraedrigen Übergangszustand (Abbildung 9 b) und erniedrigen so die Barriere auf unter 1 eV. Sterische Hinderung ist damit die entschei-

dende Barriere der Diffusion. Zusätzliche Elektronen (Dotierung) oder Ad-Atome stabilisieren den Übergangszustand über eine Verschiebung der Fermi-Energie.

Dem Element Germanium widmeten sich Leoni et al. mit der Vorhersage neuer Allotrope aus atomistischen Simulationen.<sup>24)</sup> Demnach befinden sich auf der Energiehyperfläche neue metastabile metallische und halbleitende Strukturen, die auf ihre experimentelle Entdeckung warten und supraleitende Eigenschaften bei hohen Temperaturen versprechen. Zahn et al. präsentierten die Modellierung von Nukleationsmechanismen am Beispiel der geologisch bedeutenden Post-Perowskit-Übergänge des  $MgSiO_3$ .<sup>25)</sup>

Es gab auch neue Anstrengungen, experimentell in die Black Box von Festkörperreaktionen zu blicken. Kohlmann, Niewa und ihre Mitarbeiter entwickelten dazu eine Reaktionszelle, in der sie in situ die Reaktion fest-gasförmig vor allem mit Gasen wie  $N_2$  und  $H_2$  verfolgten.<sup>26)</sup> Sie bauten Druck- und Flusszellen für die Neutronendiffraktometrie. Als exemplarische Beispiele dienten die Nitrierung von Eisen- und Vanadiumspänen, sowie Deuterierungen von Palladium und dem  $H_2$ -Speicher  $LaNi_5$ .

### Materialchemie und angewandte Festkörperchemie

◆ Oft ist es das gemeinsame Interesse an den Anwendungen von

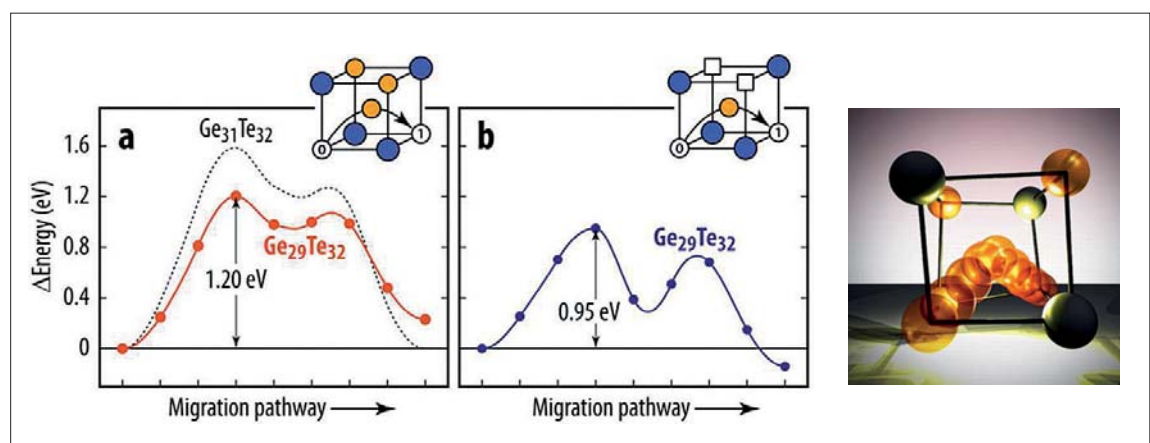


Abb. 9. Energieprofile mit zusätzlichen entfernten (links) und nahen (Mitte) Fehlstellen ergeben die Diffusionspfade durch GeTe (rechts).<sup>23)</sup>



Feststoffen, die zu Kooperationen mit und unter Festkörper- und Materialchemikern führen. Als wohl wichtigster Anwendungsbereich erwies sich in den letzten Jahren die Energieforschung, in der die Festkörperchemie beispielsweise bei Batteriematerialien, Feststoffkatalysatoren oder Leuchtstoffen vertreten ist. Festkörperchemiker liefern hier nicht nur neue Materialien mit erstaunlichen Eigenschaften, sondern zeichnen vielfach auch für den synthetischen und analytischen Sachverstand verantwortlich. Dieser erlaubt Einblicke in die Mechanismen von Festkörperreaktionen und treibt die Entwicklung hin zu maßgeschneiderten und optimierten funktionalen Feststoffen voran.

### Molybdän – spannend als Oxid, Carbid und Nitrid

◆ Dass in der Material- und Festkörperchemie nicht immer nur neue und multinäre Verbindungen für Aufsehen sorgen, zeigte sich im Jahr 2013 am Beispiel Molybdän. So demonstrieren die Arbeiten der Gruppen von Weidenthaler<sup>27)</sup> und Trunschke,<sup>28)</sup> dass auch etablierte binäre Verbindungen noch für neue Einblicke gut sind. Ihre Forschung konzentrierte sich auf die Reaktivität von MoO<sub>3</sub> in der Umsetzung mit NH<sub>3</sub> bzw. CH<sub>4</sub> und deren Steuerung durch Vermahlen oder Dotierung mit Vanadium. Diese Arbeiten zeigen, wie die Mikrostruktur von Feststoffen immer weiter in den Fokus rückt und die Beherrschung von Eigenschaften wie Partikelgröße und -form, Defekten, Dotierung oder Porosität zum Beispiel in der heterogenen Katalyse oder Elektrochemie Impulse setzt.

Komplementär zum zuvor vorgestellten Ansatz mit Neutronenstrahlung führten die Mühlheimer Forscher In-situ-Röntgenpulverdiffraktometrie und umfassende Profilanalysen durch. Damit zeigten sie, dass unter Bedingungen der katalytischen Ammoniakzersetzung bei 800 °C ein hochaktives nano-

Mo<sub>x</sub>N<sub>y</sub> entsteht (Abbildung 10), sofern die Umwandlung über eine intermediäre Molybdänbronze verläuft. Die induzierten Gitterverspannungen sind für die Nanostrukturierung verantwortlich. Eine Reduktion des MoO<sub>3</sub>-Ausgangsmaterials zu MoO<sub>2</sub> vor der Nitridierung führt nicht zu der gewünschten Mikrostruktur, deren Bildung durch Vermahlen des Ausgangsstoffs beschleunigt wird.

Ähnliche Befunde erhielt das Team um Trunschke und Schlögl bei der Untersuchung der Bildung von Mo<sub>2</sub>C aus MoO<sub>3</sub>. Die Autoren untersuchten den Einfluss von Vanadiumzusätzen auf die Festkörperkinetik der Carbidsierung mit CH<sub>4</sub>. Die wichtige Zwischenstufe auf dem Weg zum Carbid ist hier eine defektierte Mo<sup>IV</sup>-Oxid-Spezies. Die Zugabe von Vanadium erhöht die Sauerstoffmobilität des hexagonalen (M,V)O<sub>3</sub> und beschleunigt die reduktive Umsetzung zu diesem Intermediat. Dieses führt zu höheren spezifischen Oberflächen und einer einheitlicheren Porenstruktur als bei Mo<sub>2</sub>C aus reinem MoO<sub>3</sub>.

Anstatt es bei hohen Temperaturen mit Reaktivgasen umzusetzen, strukturieren Sakaushi et al.<sup>29)</sup> dieses Oxid bei niedrigen Temperaturen, um ein papierartiges Material zu erhalten. Aus wässrigen Lösungen von Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O erhielten die Autoren MoO<sub>3</sub> als eindimensionale Fasern. Beim Trocknen von Filmen solcher Fasersuspension bildet sich ein freistehendes und rein anorganisches Oxidpapier (Abbildung 11). In Form eines Kompositmaterials mit Leitruß diente dieses Papier erfolgreich als Anode für den elektrochemischen Umsatz mit Lithium.

Die katalytischen Eigenschaften von Molybdänoxiden beleuchtete die Gruppe um Ressler.<sup>30)</sup> In ihrer Studie der Röntgenabsorptionsspektren untersuchten die Autoren die Rolle der Säure-Base-Chemie des Trägeroxids für die MoO<sub>x</sub>-Dispersion und die katalytischen Eigenschaften von MoO<sub>x</sub>/SBA-15. Nach einer basischen Oberflächen-

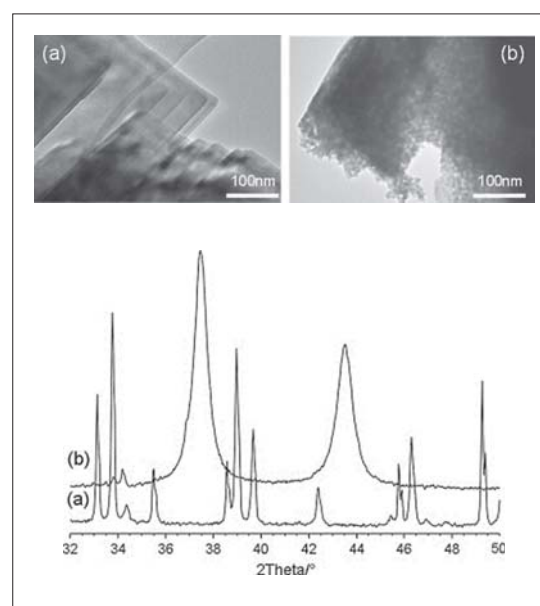


Abb. 10. Phasenumwandlungen bei der Reaktion von MoO<sub>3</sub> (a) mit NH<sub>3</sub> führen zu kubischem nano-Mo<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (b). Die besondere Mikrostruktur dieses Materials ist lokal durch TEM (oben) und integral über eine Profilanalyse der Röntgenreflexe (unten) analysierbar.<sup>27)</sup>

modifizierung mit MgO entstanden – ähnlich wie in alkalischer Lösung – vor allem isolierte tetraedische [MoO<sub>4</sub>]-Einheiten. Dieses Strukturmotiv ist jedoch weniger selektiv zu den Partialoxidationsprodukten als der MgO-freie Katalysator. Dieser Unterschied lässt sich mit der Bildung von verbrückenden Mo-O-Mo-Bindungen in den oligomeren MoO<sub>x</sub>-Spezies auf der reinen SBA-15-Oberfläche erklären, denen eine besondere katalytische Aktivität zugeschrieben wird. →

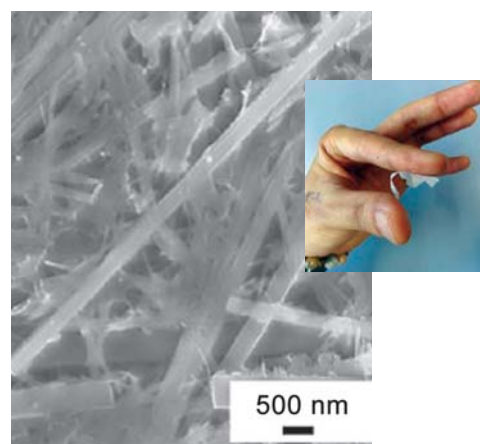


Abb. 11. Rein anorganisches Papier, das aus eindimensionalen MoO<sub>3</sub>-Fasern aufgebaut ist und als Elektrodenmaterial in elektrochemischen Zellen einsetzbar wäre.<sup>29)</sup>

### Strukturierung von Materialien – Generierung von Poren

◆ Die pH-Abhängigkeit der wässrigen Chemie von Molybdän hilft dabei, unterschiedliche Molybdate oder Polyoxometallate (POM) herzustellen. Insbesondere weisen Heteropolyoxometallate des Keggin-Typs eine definierte Größe und negative Ladung auf. Diese Ladung machten sich Lunkenbein et al. aus der Gruppe Breu zu Nutze, um hexagonal geordnete Mesophasen über Coloumb-Wechselwirkungen zwischen einem amphiphilen ionogenen Diblockcopolymer und Molybdophosphorsäure aufzubauen.<sup>31)</sup> Für die volle Funktionalität solcher mesostrukturierter Materialien ist allerdings die kohlenstoffhaltige Matrix zu entfernen. Dabei erwies sich die Konservierung der Mesostruktur als schwierig. Nach zahlreichen Kalzinierungsstudien waren die Autoren in der Lage, durch aggressives Plasmaätzen an dünnen Filmschnitten die Poren unter Beibehalt der Mesostruktur zu öffnen (Abbildung 12), wobei die Wände noch mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff als Kleber ausgekleidet waren.

Die Strukturierung mit Templaten ist inzwischen eine ausgereifte Synthesetechnik und findet vielfältige Anwendung in der Materialchemie. So dienen zum Beispiel geordnete mesoporöse Metalloxide als Sensormaterialien für oxidierende Gase. Verglichen mit dem unstrukturierten Volumenmaterial zeigt mesoporöses  $\text{In}_2\text{O}_3$  unter UV-Bestrahlung bessere Sensoreigenschaften gegenüber  $\text{NO}_2$ . Diese Vorzüge besser zu verstehen, gelang Tiemann und seinen Mitarbeitern.<sup>32)</sup> Der Effekt wird von zwei

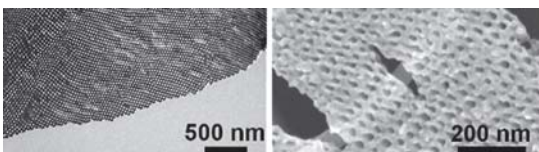


Abb. 12. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von plasma-behandelten geordneten Heteropolyoxometallat-Mesostrukturen: TEM-Mikrografie (links) und REM-Aufnahme (rechts) dünner Schnitte.<sup>31)</sup>

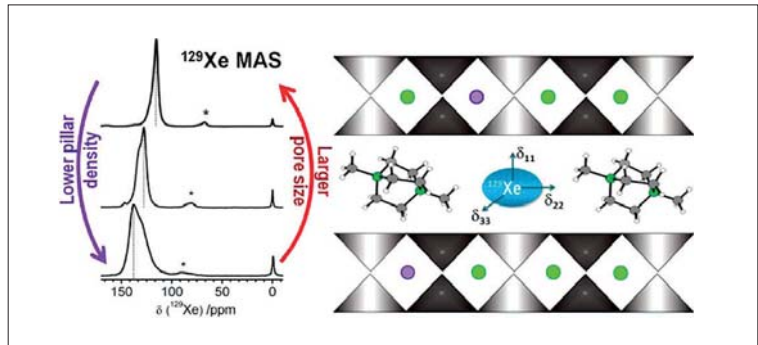


Abb. 13. Festkörper-NMR-Spektren von in verschiedenen porösen Schichtsilikaten adsorbiertem hyperpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$ . Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung und im Signalprofil ergeben sich aus der unterschiedlichen Porosität der Proben.<sup>33)</sup>

sich kompensierenden Auswirkungen der Bestrahlung bestimmt: der Photoreduktion und der Ladungsträgergenerierung. Erstere dominiert bei hohen und letztere bei niedrigen Temperaturen. Das neue Modell erklärt das Abklingen des elektrischen Widerstands während der Belichtung mit UV-Licht, die beschleunigte Reaktion mit oxidierenden Gasen und die schnellere Regeneration des porösen Oxids.

Poröse Materialien werden hauptsächlich mit Physisorptionsmessung analysiert. Eine neue Ergänzung zu dieser Methode ist die Porositätsmessung im NMR-Spektrometer mit hyperpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$  (Abbildung 13). Diese Technik eignet sich insbesondere, um Mikroporen umfassend und genau zu charakterisieren. Die Arbeitsgruppe Senker entwickelte diese Methode nun weiter und stellte ihr Potenzial am Beispiel von Schichtsilikaten vor.<sup>33)</sup> In ihrer Polarisationsapparatur können die Autoren hyperpolarisiertes  $^{129}\text{Xe}$  in hohen Konzentration herstellen und dieses über die Feststoffprobe im Spektrometer leiten. Aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des im Porensystem adsorbierten Edelgases ergeben sich dann Rückschlüsse auf Porengröße, Porengrößenverteilung und Interdiffusivität zwischen Poren verschiedenen Typs und zwischen Kristalliten. Dabei lässt sich präzise zwischen Schichtsilikatproben unterscheiden, in denen die Mikroporenstruktur über die Schichtladung

und die Konzentration von Pillars eingestellt wurde. Die Methode stellt einen neuen Baustein zur Analyse von Porensystemen dar; sie soll für die Analyse von reaktiven Oberflächen weiterentwickelt werden.

### Defekte erwünscht

◆ Abweichungen vom periodischen Ideal sind in vielen kristallinen Materialien allgegenwärtig und tragen wesentlich zu ihren Eigenschaften bei. Allerdings ist diese Chemie im Festkörper oft nur unzureichend verstanden und schwer zu analysieren. Dies ist vor allem bei Studien von Nanomaterialien und deren Chemie bei moderaten Temperaturen ein bedeutender Faktor.

Etwas Licht ins Dunkel der nanokristallinen und nichtstöchiometrischen Oxide brachten Janek und Kollegen,<sup>34)</sup> die Ladungstransport und Redox Eigenschaften von dünnen  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ -Filmen mit geordneten Mesoporen untersuchen. Mit Impedanzspektroskopie wurde der Ladungstransport als Funktion von Zusammensetzung, Sauerstoffpartialdruck und Temperatur untersucht und deutliche Unterschiede zu entsprechenden kompakten Keramiken gefunden. Die Autoren entwickelten anhand ihrer Modellsysteme ein Oberflächenmodell für intrinsische Defekte, das sich von dem bekannten Volumenmodell für Oxide des Fluorittyps unterscheidet (Abbildung 14). So scheint eine Sauerstofffehlstelle in



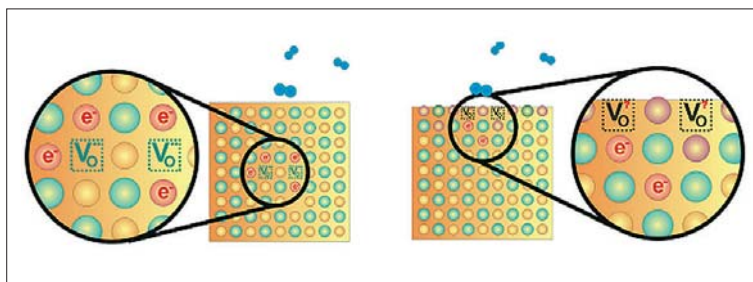


Abb. 14. Unterschiedliche Defektmodelle für Volumen- (links) und oberflächennahe Regionen (rechts) von  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -Mischoxiden konnten durch Leitfähigkeitsmessungen an meso-strukturierten dünnen Filmen erarbeitet werden. Anders als im Volumen führt die Abgabe von Sauerstoff an der Oberfläche zu Fehlstellen mit geringerer Ladung, was durch Unterschiede in der Ladungsverteilung und/oder durch andere Oberflächeneffekte wie der Einbeziehung von OH-Gruppen erklärt werden kann.<sup>34)</sup>

Nähe der Oberfläche nur eine Ladung von etwa +1 bis +1,5 aufzuweisen, während diese im Volumen +2 beträgt.

Die Schwierigkeit, Defektstrukturen gezielt mit den klassischen Röntgenmethoden zu studieren, liegt zum Teil an der geringen Ortsauflösung dieser Methoden. Über einen Meilenstein für die Entwicklung in Richtung eines Röntgenmikroskops mit einer lokalen Auflösung, die diesen Anforderungen eines Tages genügen könnte, berichtete die Gruppe Krebs.<sup>35)</sup> Sie fokussierte einen harten Röntgenstrahl erstmals auf weniger als 5 nm.

Eine für die Charakterisierung von Defekten heute schon ausreichende Ortsauflösung bieten moderne, atomar auflösende Transmissionselektronenmikroskope. Diese Auflösung war hilfreich bei der Untersuchung des metallkatalysierten Wachstums von ZnO-Nanodrähten. Die Gruppe Mader fand einen Wachstumsmechanismus, der von dem bisher angenommenen ab-

weicht.<sup>36)</sup> Zink bildet in kleinen Domänen mit Gold eine Legierung, über der sich ein Zn-Dampfdruck einstellt. In Gegenwart von Sauerstoff bildet sich dann eine ZnO-Au-Grenzfläche (Abbildung 15), von der aus das laterale Wachstum der ZnO-Nanodrähte beginnt.

ZnO und seine Defektchemie spielen nicht nur für optische Anwendungen eine Rolle. Behrens et al.<sup>37)</sup> demonstrierten, dass Defekte in ZnO auch für katalytische Prozesse wichtig sind. NMR und XAFS zeigen, dass hochaktive Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren, wie sie für die Menthanolsynthese aus CO<sub>2</sub> eingesetzt werden, eigentlich als Cu/ZnO:Al geschrieben werden sollten. Die Studie erklärt die Promoterwirkung von 3% Al im ZnO-Gitter, welche die Aktivität um 80% steigert. Grund sind die erhöhte Reduzierbarkeit des defektiven ZnO:Al und die so verbesserten Metall-Träger-Wechselwirkungen unter Reaktionsbedingungen.

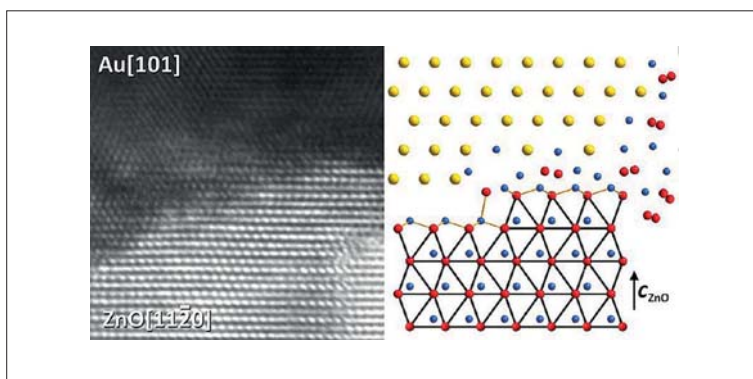


Abb. 15. HRTEM-Bild und atomares Modell einer Au-ZnO-Grenzfläche.<sup>36)</sup>

## Katalysatoren für die Energiewende

◆ Weitere Beispiele für die energierelevante heterogene Katalyse sind Arbeiten aus der photokatalytischen Wasserspaltung. Hierfür müssen die elektronische Struktur, die Defekt- und Oberflächenchemie von Festkörpern zusammenwirken. Dabei soll Licht Elektronen über die Bandlücke eines Halbleiters anregen. Die generierten Ladungsträger reagieren an der Oberfläche der Photokatalysatoren mit Wasser, das durch die Elektronen im Leitungsband zum Wasserstoff reduziert und durch die Löcher im Valenzband zum Sauerstoff oxidiert wird. Da ein funktionales und stabiles Katalysatorsystem für die Gesamtreaktion noch in der Ferne liegt, werden zunächst vor allem die Halbreaktionen mit Opferreaktionen wie Alkoholen untersucht.

Die Teams von Marschall und Wark berichteten über die Sol-Gel-Synthese, Charakterisierung und photokatalytische Aktivität von CsTaWO<sub>6</sub>.<sup>38)</sup> Diese Verbindung kristallisiert in einer Defektvariante des Pyrochlor-Typs und hat eine Bandlücke von 3,6 eV, die sich durch Anionensubstitution einstellen lässt. Gegenüber einer herkömmlichen Festkörpersynthese weist das neue Material eine höhere spezifische Oberfläche auf, die sich durch Vermahlen noch steigern lässt. Die tribochemische Behandlung generiert aber auch Defekte, welche die Leitungselektronen immobilisieren und die Wasserstofffreisetzung unterdrücken. Dies zeigt die wichtige Balance dieser Materialien zwischen hoher Kristallinität und hoher spezifischer Oberfläche.

Einen anderen und metallfreien Weg gingen Lotsch und Kooperationspartner,<sup>39)</sup> welche die Wasserspaltung an 2-D-Triazin-Strukturen testeten. Bereits im sichtbaren Licht entwickelt sich bemerkenswert viel Wasserstoff; die H<sub>2</sub>-Freisetzung liegt auf dem Niveau des aktuellen auf Heptazinen basierenden Spitzenreiters. Das Ausstatten

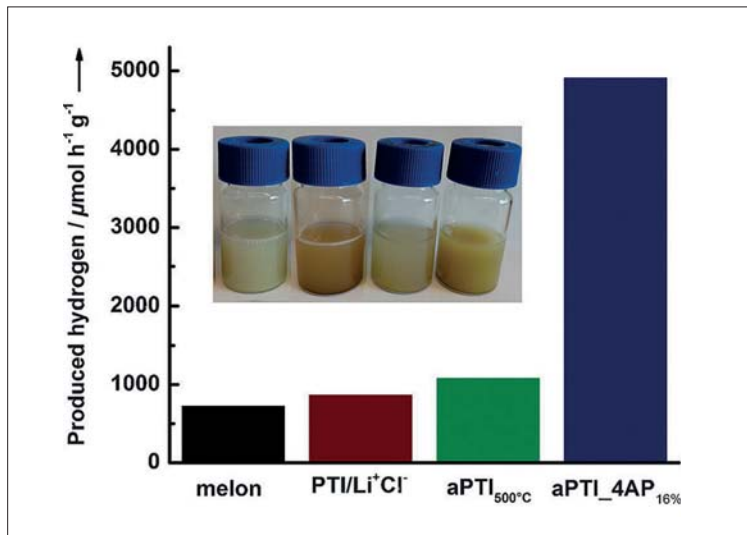


Abb. 16. Photokatalytische Aktivität in der Wasserstoffproduktion von (v. l.) Melon (schwarz), Poly(triazinimid) (PTI/Li<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, braun), amorphes PTI (aPTI<sub>500°C</sub>, grün) und aPTI mit 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin-Dotierung (aPTI\_4AP<sub>16%</sub>).<sup>40)</sup>

der Kohlenstoffnitride mit geringen Mengen 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin erhöht die photokatalytische Aktivität (Abbildung 16). Die Einfachheit der Funktionalisierung dieser CN-Polymere öffnet neue Möglichkeiten in der Entwicklung von Photokatalysatoren für die Nutzbarmachung von Sonnenenergie. Gezielte Funktionalisierung können zum Beispiel die strukturellen und elektronischen Eigenschaften verbessern.

Ein attraktiver Lösungsansatz für die photokatalytische Wasserspal-

tung, der die Materialforschung auch in der näheren Zukunft weiter beschäftigen wird, liegt in der Weiterentwicklung von Kompositmaterialien, in denen oberflächenmodifizierte Halbleiter eine effektive Photonenernte mit einer schnellen Wasserreduktionskatalyse kombinieren. Allerdings gilt es hier und insbesondere auch bei der Wasseroxidationshalbreaktion noch viele grundlegende und praktische Probleme zu lösen, bevor das Fernziel einer stabilen künstlichen Photosynthese Wirklichkeit wird.

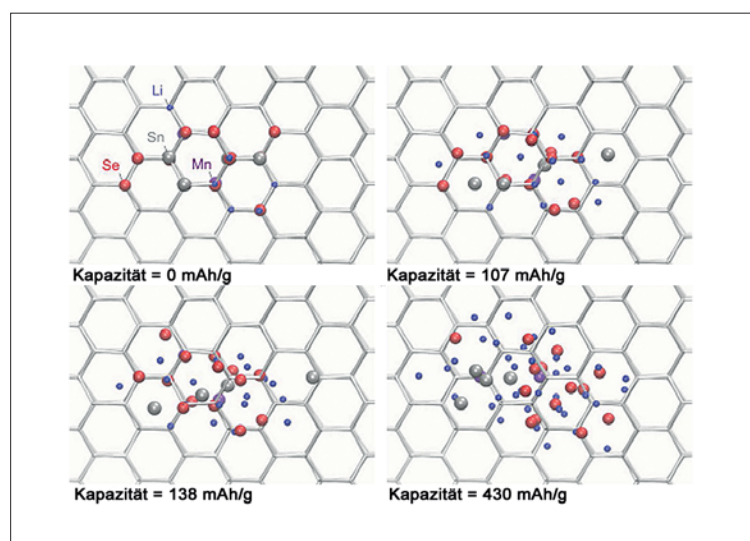


Abb. 17. DFT-Berechnungen der strukturellen Änderung und irreversiblen Amorphisierung der Verbindung  $\text{Li}_4\text{MnSn}_2\text{Se}_7$  beim elektrochemischen Laden mit Lithium. Die Atompositionen sind relativ zur Diamantstruktur der ungeladenen Ausgangsverbindung gezeigt, die als Stabmodell gezeigt ist.<sup>41)</sup>

## Festkörperchemie von Batterien

◆ Die Renaissance der festkörperchemischen Batterieforschung hält an. Für das letzte Jahr belegen eine Vielzahl an Studien den Fortschritt sowohl bei der Suche nach neuen Materialien als auch beim grundlegenden Verständnis der Elektrodenprozesse. Die Festkörperchemie hat dabei eine Schlüsselrolle: Neben den klassischen Wirt-Gast-Reaktionen rücken zunehmend echte Umsetzungsreaktionen der Elektrodenmaterialien in den Fokus.

Bei den Lithiumionenbatterien werden anodenseitig Li-Einlagerungsverbindungen mit einer hohen Li-Speicherkapazität und hoher Zyklenstabilität gesucht. Dehnen und ihr Team stellten zwei neue quarternäre Chalkogenidometallate ( $\text{Li}_4\text{MnGeS}_7$  und  $\text{Li}_4\text{MnSn}_2\text{Se}_7$ ) mit diamantartiger Struktur vor.<sup>40)</sup> Diese weisen gegenüber Graphitanoden eine deutlich höhere Kapazität und verbesserte Stabilität auf. Im Fall des Selenids liegt das an der irreversiblen Bildung einer amorphen Phase, welche die Autoren durch DFT-Berechnungen beschrieben (Abbildung 17). Diese Phase bildet sich beim ersten Laden und weist eine hohe Li-Mobilität auf.

Über wichtige Fortschritte für den experimentellen Zugang zu den reversiblen und irreversiblen chemischen Prozessen in den Elektrodenmaterialien berichteten Bensch und Kooperationspartner.<sup>41)</sup> Die Autoren ließen annähernd das gesamte Methodenarsenal der Strukturforschung auf den Prozess der Li-Aufnahme in nano- $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  los. Die verschiedenen Reaktionsschritte waren so auflösbar, und es zeigte sich, dass nur ein geringer Anteil Lithium in die Spinellstruktur aufgenommen wird und es schnell durch die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  zur Phasensegregation eines Monoxids mit NaCl-Struktur kommt. Bei weiter erhöhter Li-Aufnahme wird dieses Monoxid und nicht das ursprüngliche Spinell umgesetzt.

Auf ein verbessertes Verständnis der Li-Mobilität in Elektroden und

Feststoffelektrolyten zielten unter anderem die Arbeiten von Epp und Wilkening in Kooperation mit Lerch,<sup>42)</sup> Hüger in Zusammenarbeit mit Schmidt<sup>43)</sup> sowie die Ergebnisse von Merkle und Maier ab.<sup>44)</sup> Dabei zeigte Epp et al., wie die Li-Selbstdiffusion innerhalb der Van-der-Waals-Lücken von NbS<sub>2</sub> durch Spin-Gitter-Relaxations-NMR charakterisiert werden kann. Dabei wurden die Sprungraten und Aktivierungsenergien für die Platzwechsel der Li-Atome ermittelt. Frequenzabhängige NMR-Messungen bestätigten die Dimensionalität der Li-Diffusion als zweidimensional und dass eine starke Abhängigkeit der Li-Diffusionsraten von der Homogenität der Li-Verteilung vorliegt.

Hüger und Mitarbeiter wählten einen anderen Ansatz, um Mobilität von Li in nanostrukturierten Materialien zu studieren. Die Autoren stellten LiNbO<sub>3</sub>/Si-Multischichten her, wobei jede zweite der dünnen LiNbO<sub>3</sub>-Schichten mit dem <sup>6</sup>Li-Isotop markiert war (Abbildung 18). Sowohl der chemische als auch der Isotopenkontrast dieser Multischichtprobe ließ sich durch Neutronenreflektometrie als Funktion der Temperbedingungen studieren. Das Verschwinden des letzteren während der Reaktion erlaubt Rückschlüsse auf die Transporteigenschaften von Li bei der Diffusion durch dünne Si-Schichten.

Großes Potenzial wird dem Li-Luft-System zugeschrieben. Dabei reagiert atmosphärischer Sauerstoff an der Kathode und bildet Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, was in der Praxis noch zu Problemen wie der ungenügenden Reversibilität der Elektrodenreaktionen oder zu großen Überspannungen bei der Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung führt. Eine umfassende Defektanalytik von Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lieferten die Gruppe um Merkle.<sup>44)</sup> Die Autoren untersuchten dieses Material mit festkörperelektrochemischen Methoden und präsentierten ein Modell für die Transporteigenschaften. Demnach findet der Ionentransport über Li-Leerstellen statt und ist durch Dotierung stark zu beschleunigen. Die Ionenleitfähigkeit liegt in einem

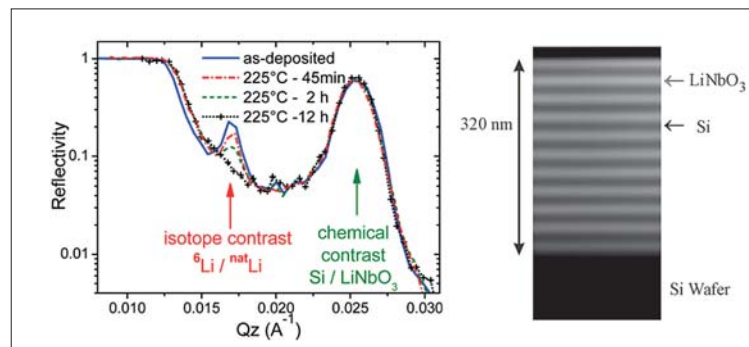


Abb. 18. Neutronenreflektivität einer <sup>6</sup>LiNbO<sub>3</sub>/Si/<sup>7</sup>LiNbO<sub>3</sub>/Si-Multischicht als Funktion der Temperbedingungen. Der Verlust des Isotopenkontrasts zeigt an, dass ein Li-Austausch über die Si-Schichten stattfindet, während die Integrität der Multischicht (der chemische Kontrast) erhalten bleibt.<sup>44)</sup>

ähnlichen Bereich wie bei einigen Anodenmaterialien für Li-Ionenbatterien, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit, der ein Lochleitungsmechanismus zugrunde liegt, deutlich geringer ist. Möglicherweise schränkt dies die Elektrodenreaktionen in Li-Luft-Batterien ein.

#### Rot, grün, blau – effiziente Leuchtstoffe

◆ Bei Energieeffizienz geht es auch um Einsparungen bei der Freisetzung von elektrischer Energie. Ein

Gebiet, bei der die Festkörperchemie auch im letzten Jahr für vielversprechende Ergebnisse sorgte, sind Leuchtstoffe wie Oxonitridosilikate des Typs SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>. Schnick und sein Team stellten ein neues Polymorph von SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> über eine Festkörpersynthese her.<sup>45)</sup> Diese Substanz bildet ein monoklines Gitter und zeichnet sich durch eine alternierende Stapelung von Silikatlamellen bestehend aus kondensierten SiON<sub>3</sub>-Tetraedern und Metallkationen in den Zwischenschichten aus (Abbildung 19). Besonderes in-

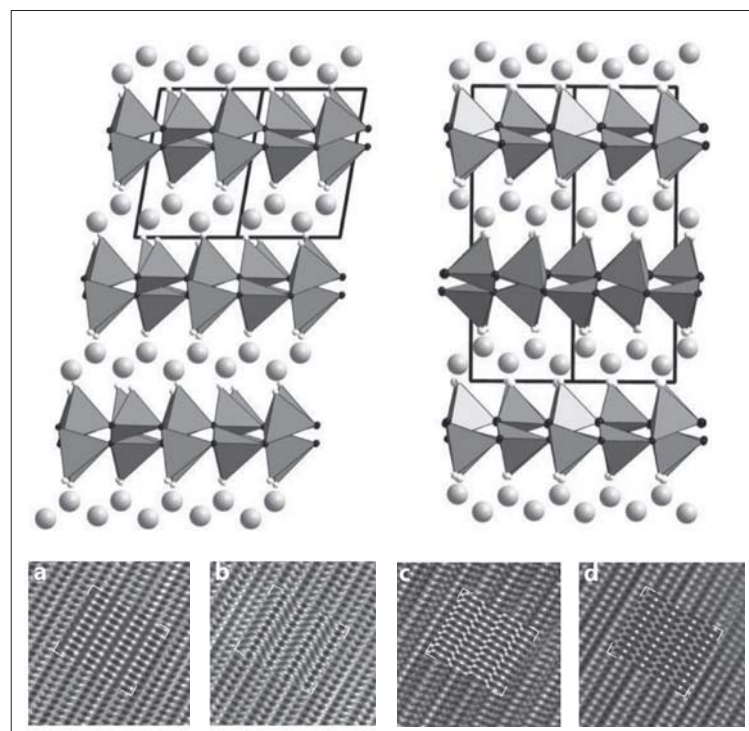


Abb. 19. Oben: Kristallstruktur von triklinem SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (links, Projektion entlang [101]) und monoklinem SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (rechts, Projektion entlang [101]). Unten: HRTEM-Aufnahmen von monoklinen SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>-Kristalliten entlang [101] (a–d).<sup>46)</sup>



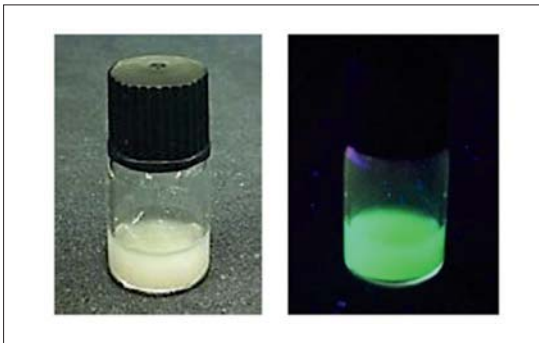


Abb. 20. Ethanolische Suspension von  $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ -Nanopartikeln bei Tages- (links) und UV-Licht (rechts).<sup>47)</sup>

interessant ist dabei die Verdoppelung der Translationsperiode entlang der Stapelrichtung im Vergleich zu seinem triklinen Verwandten. Die emittierte Wellenlänge des neuen Leuchtstoffs betrug 532 nm und liegt somit 5 nm unterhalb der triklinen Modifikation.

Auch Wickleder und ihre Arbeitsgruppe in Siegen berichteten von Fortschritten bei silikatbasierenden Farbstoffen.<sup>46)</sup> Normalerweise entstehen  $Eu^{2+}$ -dotierte Bariumorthosilikate durch Festkörperreaktion mit Kristallitgrößen von einigen Mikrometern. Eine neuartige Verbrennungssynthese verringert diese um drei Größenordnungen und erlaubt zudem verschiedene Dotierungen. Diese decken das Farbspektrum von rot ( $Eu^{3+}$ ) über grün ( $Eu^{2+}$ , Abbildung 20) bis hin zu blau ( $Eu^{3+}$  und tiefe Temperaturen) ab.

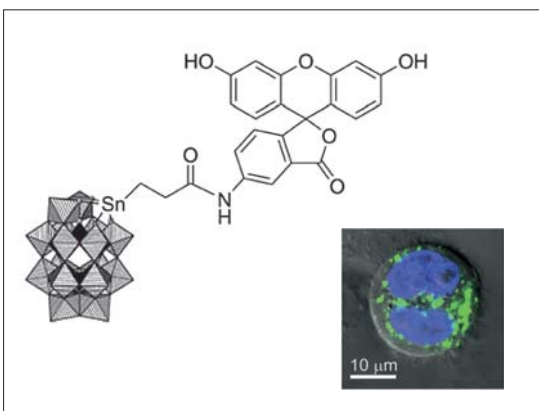


Abb. 21. Lakunäres Wells-Dawson-Polyoxometallat  $TBA_6K[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}\{Sn(CH_2)_2CONHC_{20}H_{11}O_3\}]$  mit Fluoresceinamin. Rechts unten: Zusammgeführte konfokale Mikroskopaufnahme und differenzielles Interferenzkontrastbild einer HeLa-Zelle, versetzt mit  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$   $TBA_6\{P_2W_{17}O_{61}\text{Fluo}\}$  (grün; der Zellkern erscheint blau) während der Zellteilung.<sup>50)</sup>

## Festkörperchemie in Biologie und Medizin

◆ Neben der Energieforschung ist die Schnittstelle zur Biologie und Medizin eine weitere Facette der modernen Festkörperchemie. So berichtete die Gruppe Tremel, dass sich mineralische Strukturen und mechanische Flexibilität keineswegs zwangsläufig ausschließen.<sup>47)</sup> Die Autoren setzten das Protein Silicatein- $\alpha$  synthetisch ein, um ein Protein-Calcit-Hybridmaterial in Nadelform herzustellen. Die Nadeln entstehen durch einen selbstorganisierten Reifungsprozess und bestehen aus vorzugsorientierten und verzwilligten Calcit-Nanokristallen in einer Proteinmatrix. Die nadelförmigen Partikel sind aufgrund ihres hohen Proteinanteils bemerkenswert biegsam.

Über die medizinische Anwendung von Calciumverbindungen berichteten Epple und Mitarbeiter.<sup>48)</sup> Die Autoren untersuchten den Einsatz von DNS-funktionalisierten Calciumphosphat-Nanopartikeln zur Medikamentengabe bei Knochenbrüchen. Die zugesetzte DNS regt durch Transfektion die Zellen in der Umgebung des Bruchs zur Produktion des für Knochenwachstum verantwortlichen Proteins an. Die Calciumphosphatpartikel fungieren dabei nicht nur als biologisch abbaubares Trägermaterial, sondern beschleunigen gleichzeitig durch ihre knochenbildende Aktivität die Heilung.

Auch erhielten Verbindungen der Gruppe 6 Einzug in die Medizin, wie Studien von Patzke und ihrem Team zeigten.<sup>49)</sup> Basierend auf funktionalisierten lakunären Wells-Dawson-Polyoxometallaten (POM,  $K_{10}[\alpha_2-P_2W_{17}O_{61}]$ ), ließ sich über eine Amidbindung Fluorescein anbringen (Abbildung 21). Das hergestellte fluoreszierende Polyoxometallat ist unter physiologisch relevanten pH-Bedingungen löslich und zeigte bis zu einer Konzentration von  $100 \mu\text{g mL}^{-1}$  keine Zytotoxizität an HeLa-Zellen. Die beschriebenen fluoreszierenden POMs

lagern sich entweder statistisch verteilt im gesamten Zytoplasma an oder aggregiert in den Organellen. Zu keiner Zeit und Konzentration wurden die fluoreszierenden POMs im Zellkern gefunden. Dies könnte eine detailliertere Studie zu etwaiger antiviraler und anti-Tumor-Aktivität von POM-basierenden Produkten interessant machen.

Die Gruppe Fröba verband die Fachrichtungen poröse Materialien und Biokatalyse.<sup>50)</sup> Die Autoren synthetisierten mesoporöse und netzförmige Silikatschäume, die sie nutzten, um Enzyme zu immobilisieren. Das Aufbringen des Enzyms G6PDH führt zu effizienten anorganisch-stabilisierten Biokatalysatoren für die Regeneration des Cofaktors NADPH aus  $NADP^+$ . In ihrer Studie zeigten die Autoren, wie sich die Wechselwirkungen zwischen Enzym und Träger durch eine Oberflächenfunktionalisierung der Schäume optimieren lassen, um hohe Beladungen und eine geringe Auslaugung zu erreichen, ohne die katalytische Aktivität zu beeinträchtigen.

## Fazit

◆ Die Ergebnisse der in der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung vertretenen Forschungsgruppen reichten von der klassischen Festkörpersynthese und neuen Kristallstrukturen, über materialchemische Strukturierungsansätze und Untersuchungen von Reaktionsmechanismen bis hin zur Anwendung von Festkörpern und Materialien und zur Weiterentwicklung von analytischen Methoden. An den Veröffentlichungszahlen war zu erkennen, dass bei den Anwendungen das energiebezogene Forschen mehr denn je im Vordergrund stand. Um die komplexen Zusammenhänge zwischen Reaktivität, Struktur, Eigenschaft und letztlich Anwendung auch grundlegend zu verstehen, ist eine enge Zusammenarbeit unter Chemikern notwendig. Das Verschwimmen der Fachgrenzen und die interdisziplinäre Verzahnung

mit anderen Bereichen der Chemie waren auch in diesem Jahr ein anhaltender Trend, den die Autoren durchweg positiv bewerten und in dem die Festkörperforschung ihren Platz gefunden hat und ihr Profil zur Geltung bringt. Sei es über die Komplementarität der vielen Methoden der Struktur- oder über sich ergänzende stoffchemische oder synthetische Kompetenz – die Festkörper- und Materialforscher laden zur Kooperation innerhalb ihrer Gemeinschaft und darüber hinaus ein.

**Malte Behrens**, Jahrgang 1977, ist Gruppenleiter am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin. Er studierte in Kiel Chemie und wurde dort im Jahr 2006 bei Wolfgang Bensch promoviert. Es folgte ein Postdocaufenthalt bei Robert Schlögl in der Abteilung anorganische Chemie des Fritz-Haber-Instituts, wo er seit 2008 die Gruppe Nanostrukturen leitet. Im Jahr 2013 habilitierte er sich an der TU Berlin mit einer Arbeit zur Materialchemie von Feststoffkatalysatoren. Sein Forschungsinteresse gilt Nanomaterialien für die chemische Energiespeicherung. behrens@fhi-berlin.mpg.de



**Thomas Lunkenbein**, Jahrgang 1983, ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin in der Abteilung für anorganische Chemie. Er studierte Chemie an der Universität Bayreuth und promovierte dort am Lehrstuhl von Josef Breu. 2012 wechselte er als Postdoc mit anschließender geplanter Habilitation nach Berlin. Seine Forschungsinteressen umfassen elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätskorrelation von heterogenen Katalysatoren, sowie die Chemie von Polyoxometallaten. lunkenbein@fhi-berlin.mpg.de



**Richard Weihrich**, Jahrgang 1973, ist seit dem Jahr 2004 Arbeitsgruppenleiter im Bereich Festkörper- und Materialchemie am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg. Dort studierte er Chemie (Diplom) und promovierte 2002 in der Arbeitsgruppe von Klaus-Jürgen Ränge. Nach Postdocaufenthalt in Bordeaux (ICMCB) und Paris (GLVT-CNRS) wechselte er zu Arno Pfitzner an die Universität Regensburg, wo er sich 2010 habilitierte. Von 2009 bis 2011 vertrat er eine Professur für anorganische Chemie an der Universität Ulm. Richard.weihrich@ur.de



#### Literatur

- 1) C. Feldmann, *Angew. Chem.* 2013, 125, 7762–7763.
- 2) M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* 2013, 125, 4579–4582.
- 3) P. Link, P. Glatzel, K. Kvashnina, D. M. Trots, R. I. Smith, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 7020–7030.
- 4) A. Kromer, U. Wedig, E. Roduner, M. Jansen, K. Y. Amsharov, *Angew. Chem.* 2013, 125, 12842–12846.
- 5) M. Zeilinger, I. M. Kurylyshyn, U. Häussermann, T. F. Fässler, *Chem. Mater.* 2013, 25, 4623–4632.
- 6) A. Slabon, C. Mensing, C. Kubata, E. Cuervo-Reyes, R. Nesper, *Angew. Chem.* 2013, 125, 2176–2179.
- 7) C. Goerens, B. P. T. Fokwa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, 319–325.
- 8) A. Eich, S. Schlüter, G. Schnakenburg, J. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, 375–383.
- 9) B. Rasche, A. Isaeva, M. Ruck, S. Borisenko, V. Zabolotnyy, B. Büchner, K. Koepf, C. Ortix, M. Richter, J. van den Brink, *Nat. Mater.* 2013, 12, 422–425.
- 10) L. Mächler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, C. Felser, *Phys. Status Solidi RRL* 2013, 7, 91–100.
- 11) J. Rothballe, F. Bachhuber, F. Pielhofer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, R. Weihrich, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 248–255.
- 12) U. Schwarz, S. Tencé, O. Janson, C. Koz, C. Krellner, U. Burkhardt, H. Rosner, F. Steglich, Y. Grin, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10038–10042.
- 13) F. Kraus, S. A. Baer, M. Hoelzel, A. J. Karttunen, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 4184–4190.
- 14) C. M. Schurz, P. Talmon-Gros, F. Lissner, T. Schleid, *Solid State Sci.* 2013, 17, 140–145.
- 15) T. Bartsch, T. Wiegand, J. Ren, H. Eckert, D. Johrendt, O. Niehaus, M. Eul, R. Pöttgen, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 2094–2102.
- 16) M. Bawohl, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* 2013, 52, 11895–11901.
- 17) E. Milke, R. Koppe, M. Binnewies, *Dalton Trans.* 2013, 42, 1417–1426.
- 18) C. Walbaum, M. Richter, U. Sachs, I. Pantenburg, S. Riedel, A.-V. Mudring, G. Meyer, *Angew. Chem.* 2013, 125, 12965–12968.
- 19) J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem.* 2013, 125, 2650–2652.
- 20) D. Frank, B. Gerke, M. Eul, R. Pöttgen, A. Pfitzner, *Chem. Mater.* 2013, 25, 2339–2345.
- 21) M. Schwarz, M. Haas, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, 360–374.
- 22) R. Pacheco-Contreras, D. J. Borbon-Gonzalez, M. Dessens-Felix, L. O. Paz-Borbon, R. L. Johnston, J. C. Schon, M. Jansen, A. Posada-Amarillas, *RSC Advances* 2013, 3, 11571–11579.
- 23) V. L. Deringer, M. Lumeij, R. P. Stoffel, R. Dronskowski, *Chem. Mater.* 2013, 25, 2220–2226.
- 24) D. Selli, I. A. Baburin, R. Martoóák, S. Leoni, *Sci. Rep.* 2013, 3.
- 25) D. Zahn, *Chem. Phys. Lett.* 2013, 573, 5–7.
- 26) M. Widenmeyer, R. Niewa, T. C. Hansen, H. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, 285–295.
- 27) V. Tagliuzucca, K. Schlichte, F. Schüth, C. Weidenthaler, *J. Catal.* 2013, 305, 277–289.
- 28) T. Cotter, B. Frank, W. Zhang, R. Schlögl, A. Trunschke, *Chem. Mater.* 2013, 25, 3124–3136.
- 29) K. Sakaushi, J. Thomas, S. Kaskel, J. Eckert, *Chem. Mater.* 2013, 25, 2557–2563.
- 30) J. Scholz, A. Walter, A. H. P. Hahn, T. Ressler, *Microporous Mesoporous Mater.* 2013, 180, 130–140.
- 31) T. Lunkenbein, M. Kamperman, M. Schieder, S. With, Z. Li, H. Sai, S. Forster, U. Wiesner, J. Breu, *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 6238–6248.
- 32) T. Wagner, C.-D. Kohl, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann, *Sens. Actuators B* 2013, 187, 488–494.
- 33) C. D. Keenan, M. M. Herling, R. Siegel, N. Petzold, C. R. Bowers, E. A. Rössler, J. Breu, J. Senker, *Langmuir* 2012, 29, 643–652.
- 34) P. Hartmann, T. Brezesinski, J. Sann, A. Lotnyk, J.-P. Eufinger, L. Kienle, J. Janek, *ACS Nano* 2013, 7, 2999–3013.
- 35) F. Döring, A. L. Robisch, C. Eberl, M. Osterhoff, A. Ruhlandt, T. Liese, F. Schlenkrich, S. Hoffmann, M. Bartels, T. Salditt, H. U. Krebs, *Opt. Express* 2013, 21, 19311–19323.
- 36) H. Simon, T. Krekeler, G. Schaen, W. Mader, *Cryst. Growth Des.* 2012, 13, 572–580.
- 37) M. Behrens, S. Zander, P. Kurr, N. Jacobsen, J. Senker, G. Koch, T. Ressler, R. W. Fischer, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6061–6068.
- 38) L. Schwertmann, M. Wark, R. Marschall, *RSC Advances* 2013, 3, 18908–18915.
- 39) K. Schwinghammer, B. Tuffly, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angew. Chem.* 2013, 125, 2495–2499.
- 40) T. Kaib, S. Haddadpour, H. F. Andersen, L. Mayrhofer, T. T. Järvi, M. Moseler, K.-C. Möller, S. Dehnen, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 5693–5699.
- 41) S. Permien, H. Hain, M. Scheuermann, S. Mangold, V. Mereacre, A. K. Powell, S. Indris, U. Schurmann, L. Kienle, V. Duppel, S. Harm, W. Bensch, *RSC Advances* 2013, 3, 23001–23014.
- 42) V. Epp, S. Nakhil, M. Lerch, M. Wilkening, *J. Phys.: Condens. Matter* 2013, 25, 195402.
- 43) E. Hüger, L. Dörner, J. Rahn, T. Panzner, J. Stahn, G. Lilienkamp, H. Schmidt, *Nano Lett.* 2013, 13, 1237–1244.
- 44) O. Gerbig, R. Merkle, J. Maier, *Adv. Mater.* 2013, 25, 3129–3133.
- 45) M. Seibald, T. Rosenthal, O. Oeckler, C. Maak, A. Tücks, P. J. Schmidt, D. Wiechert, W. Schnick, *Chem. Mater.* 2013, 25, 1852–1857.
- 46) H. Streit, J. Kramer, M. Suta, C. Wickleder, *Materials* 2013, 6, 3079–3093.
- 47) F. Natalio, T. P. Corrales, M. Panthöfer, D. Schollmeyer, I. Lieberwirth, W. E. G. Müller, M. Kappl, H.-J. Butt, W. Tremel, *Science* 2013, 339, 1298–1302.
- 48) S. Chernousova, J. Klesing, N. Soklakova, M. Epple, *RSC Advances* 2013, 3, 11155–11161.
- 49) G. Geisberger, E. B. Gyenge, D. Hinger, P. Bosiger, C. Maake, G. R. Patzke, *Dalton Trans.* 2013, 42, 9914–9920.
- 50) D. I. Fried, K. Tropp, M. Fröba, *ChemCatChem* 2013, 5, 931–938.