

# Festkörperchemie 2013

Thomas Lunkenbein, Malte Behrens und Richard Wehrich

**In Jahr 2013 bewies die Festkörperchemie erneut ihre Vielseitigkeit und lieferte neue Verbindungen, Materialien sowie neue Erkenntnisse und Denkanstöße für einen breiten wissenschaftlichen Fortschritt in einem immer interdisziplinärer werdenden Umfeld.**

In diesem Trendbericht sollen exemplarisch einige aus Sicht der Autoren herausragenden Ergebnisse des Jahres 2013 der in der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh versammelten Gruppen vorgestellt werden. 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 immer mehr in den Vordergrund rückte. Die Festkörperchemie machte vor diesem Trend nicht halt und hat sich durch vielfältige Kooperationen zunehmend über ihr Kerngebiet hinaus entwickelt. Nicht nur der erhellende Blick über den Tellerrand, auch die erfolgreiche Bearbeitung von komplexen grundlegenden Fragestellungen und komplizierten Anwendungen im eigenen Gebiet gelingt besser im Teamwork z.B. mit Experimentatoren und Theoretikern oder synthetischen und analytischen Gruppen, was sich auch in den Autorenlisten vieler hier zitierter Arbeiten widerspiegelt.

## **Chemiker als Bergsteiger: Auf 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 waren die neuen Berge zu erreichen? Klassische Festkörpersynthesen führen immer noch zu faszinierenden neuen Strukturen. Oft sind sie jedoch thermodynamisch kontrolliert. Mit ausgefeilten Methoden gelingen jedoch auch am Festkörper immer mehr kinetisch kontrollierte Synthesen. Computermodellierungen auf unterschiedlichen Skalen helfen in zunehmendem Maße, bei der Vorhersage völlig neuer Verbindungen und Strukturen und weisen Wege zu vielen noch unbekanntem thermodynamischen Senken und vielen Nebenminima auf der Energie-Hyperfläche (Abb.1). Darüber hinaus helfen quantenchemische Rechnungen auch beim Verständnis und der Vorhersage faszinierender, sogar neuer Eigenschaften, die auf den elektronischen Strukturen der Verbindungen beruhen. Dies gilt auch für Überlegungen zum Verständnis von Strukturen und Stabilitäten. Der Beitrag von Computersimulationen soll deshalb im Folgenden strukturechemischen Teil dieses Berichts besonders hervorgehoben sein.

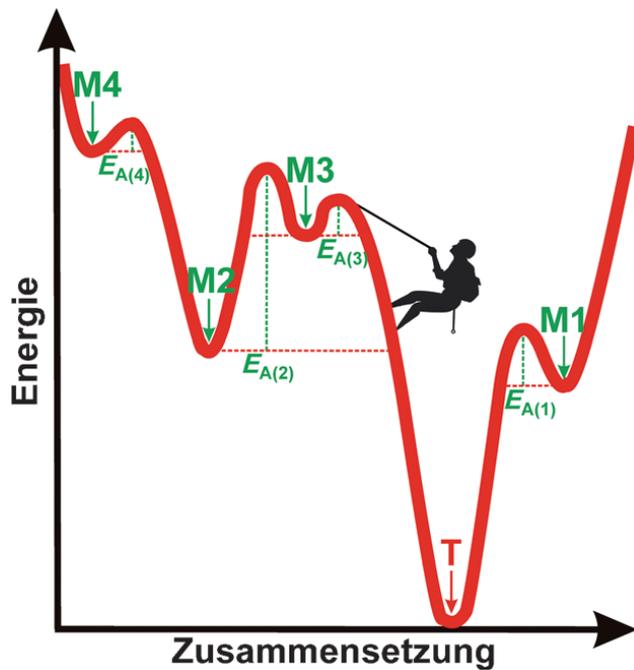


Abb. 1: Energie-Hyperfläche mit Senken.<sup>[1]</sup>

### Zintl's Geist

Klein, und exakt geladen entsprechend der reinen Lehre – die Rede ist von isolierten Zintl-Ionen  $[\text{Si}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_4]^{4-}$ . Korber, Gschwind und Mitarbeiter<sup>[2]</sup> konnten erstmals die nackten Cluster-Anionen nach Kryptand-unterstützter Auflösung von  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  bzw.  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  mittels NMR-Spektroskopie in Lösung nachweisen. Dabei wurden zur Interpretation der spektroskopischen Daten theoretische Rechnungen herangezogen. Das  $^{29}\text{Si}$ -Signal für das Silicid  $[\text{Si}_4]^{4-}$  ist das am weitesten hochfeldverschobene je gemessene für dreifach koordiniertes Si in molekularer Umgebung ( $\delta = -323$  ppm, s. Abb. 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 werden kann. Die Bildung von  $\text{NH}_2^-$  und  $[\text{Sn}_9]^{4-}\text{H}_3^-$  bestätigte die Vermutung, dass Lösungsmittelprotonen Zintl-Ionen oxidieren können.  $[\text{Si}_4]^{4-}$  zersetzt sich nur langsam, wobei u.a.  $\text{SiH}_3^-$  entsteht.

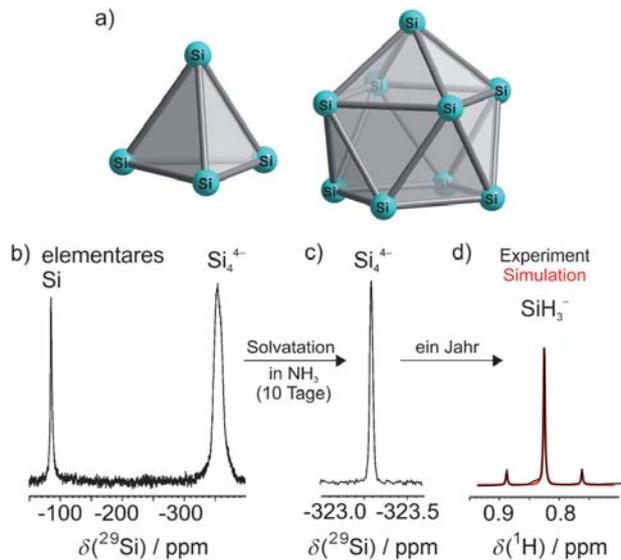


Abb. 2: a) Cluster des  $[Si_4]^{4+}$  und  $[Si_9]^{4+}$ , b-d) Detektion von  $[Si_4]^{4+}$  im Festkörper und in Lösung, sowie des  $SiH_3^-$  mit  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Spektroskopie.<sup>2)</sup>

Eigentlich einfach zu zählen sind die Elektronen im Ion  $[C_2]^{2-}$ . Wie aber sind sie in einem gemischten Acetylid wie  $Yb_xCa_{1-x}C_2$  verteilt? Ruschewitz und Mitarbeiter<sup>[3]</sup> dokumentieren einen Valenz- und Strukturwechsel vom monoklinen  $ThC_2$ - ( $C2/c$  mit  $Yb^{2+}$ ) zum orthorhombischen  $CaC_2$ -Typ ( $I4/mmm$  mit  $Yb^{2+\delta}$ ) in Abhängigkeit von  $x$  mit Hilfe von hoch energieaufgelöster Nahkantenspektroskopie. Ab der Zusammensetzung  $Yb_{0.75}Ca_{0.25}$  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  $[C_2]^{2-}$ ) 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  $[N_2]^n$  Einheit in Diazeniden und Pernitriden  $^-$  ( $n = 2, 3, 4$ ) diskutiert wird.

### Neue Spiele mit Strukturen und Elektronen

Der Ball ist rund. Diese Fußballweisheit gilt auch für Fulleride - nicht aber für ihre SOMOs (einzeln besetzte Molekülorbitale, *single occupied molecule orbitals*), d.h. halb-besetzten Molekülorbitalen des  $[C_{60}]^-$  in  $KC_{60}-(THF)_5 \cdot 2 THF$ . Für diese Verbindungen konnten Jansen und Mitarbeiter<sup>[4]</sup> eine unerwartete anisotrope Leitfähigkeit messen und erklären. Die  $C_{60}$ -Moleküle ordnen sich in der orthorhombischen Struktur ( $Pca2_1$ ) unterhalb von 240 K mit längeren Abständen in  $a$ - als in  $c$ -Richtung an (Abb. 3 a, b). 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 (Abb. 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.

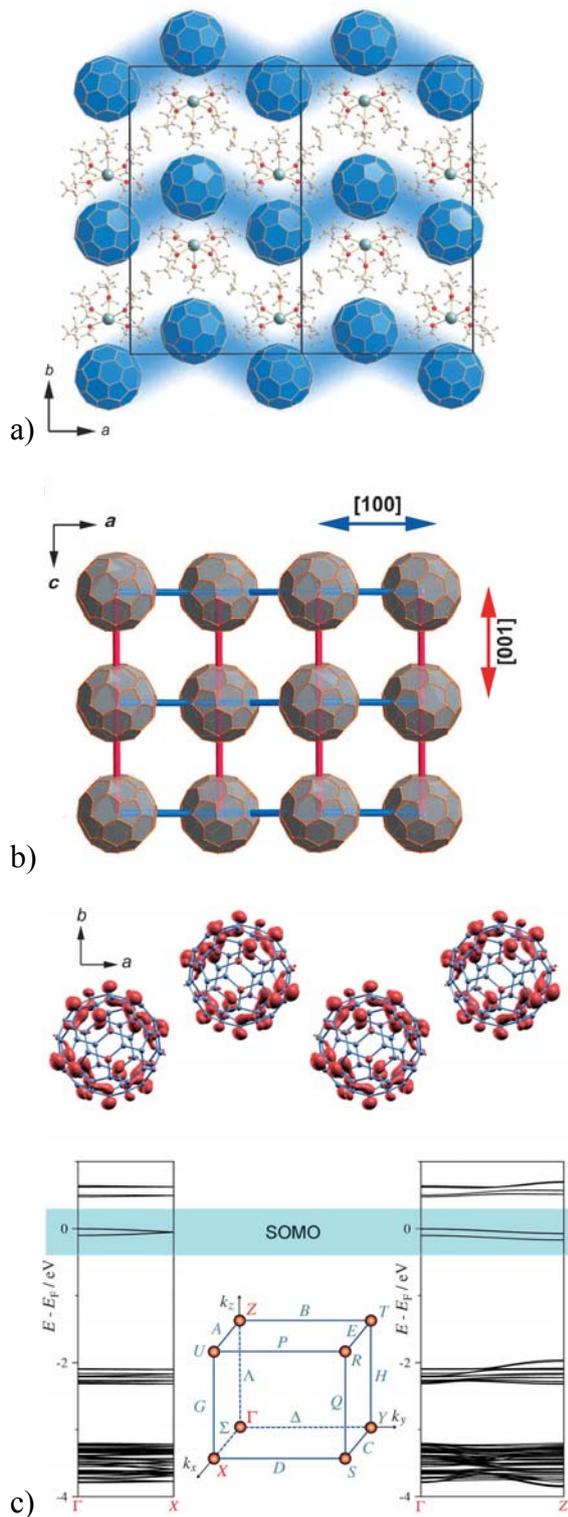


Abb. 3: Fullerid  $\text{KC}_{60}\text{-(THF)}_5 \cdot 2 \text{ THF}$  (a), projizierte Anordnung in a-c- und a-b-Schichten (b), SOMOs und elektronische Bandstruktur (c).<sup>5)</sup>

Li als leichtestes und elektropositives Metall bringt uns zurück zu Silicium und der Idee, isolierte  $\text{Si}^{4-}$ -Ionen zu stabilisieren. Nahe am von Klemm postulierten  $\text{Li}_4\text{Si}$  fanden die Forscher der Gruppe Fässler nun  $\text{Li}_{4.1}\text{Si}^{[5]}$ , das als Hochtemperaturphase im Bereich von 470 bis 618°C stabil ist (Raumgruppe *Cmcm*,  $Z = 16$ ). 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  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Damit lassen sie sich nicht mit Zintl-Klemm-Regeln beschreiben. Jedoch wird jetzt das Li-Si-Phasendiagramm deutlich besser verstanden, was für künftige Anwendungen in Li-Akkumulatoren von großer Bedeutung ist.

Isolierte  $\text{Si}^{4-}$  Ionen neben  $[\text{Si}_4]^{10-}$  Einheiten koexistieren in der metallischen Zintl-Phase  $\text{Eu}_{5-x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_9\text{Si}_4$ . Wie die Gruppe um Nesper berichtet,<sup>[6]</sup> sind die planaren  $\text{Si}_4$ -Einheit verantwortlich für einen außergewöhnlichen Magnetwiderstand. In  $\text{Eu}_{5-x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_9\text{Si}_4$  ist sein Maximum Feld- und Temperatur-abhängig und weist einen Vorzeichenwechsel innerhalb von 9 K bis 100 K auf – einem 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 (Abb. 4) zeigt, führt dies zu Überlappungen teilbesetzter Orbitale, die magnetische Kopplungen zwischen den  $\text{Eu}^{2+}$  Ionen vermitteln.

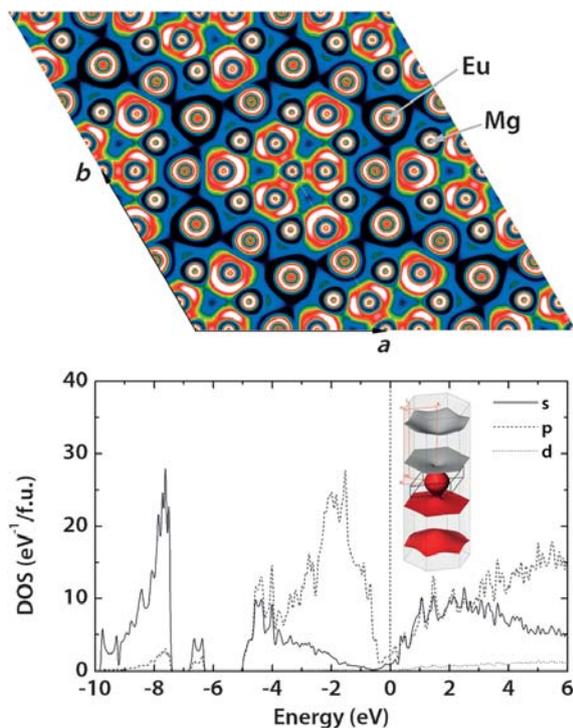


Abb. 4: Strukturausschnitt aus  $\text{Eu}_{5-x}\text{Mg}_{18-x}\text{Si}_9\text{Si}_4$ , Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) für einen Schnitt durch die  $a$ - $b$ -Ebene, elektronische Bandstruktur.<sup>[6]</sup>

In diesem Zusammenhang rufen uns Goerens und Fokwa<sup>[7]</sup> in Erinnerung, dass intermetallische Boride  $\text{B}_4$ -Fragmente enthalten, die an Zintl-Ionen erinnern. 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 zig-zag-Anordnung des  $\text{Mo}_2\text{IrB}_2$ -Typs. Theoretische Analysen mit der COHP-Methode bestätigen die gleichlangen B-B-Bindungen ( $d_{\text{B-B}} = 1.85 \text{ \AA}$ ), jedoch auch starke B-Metall Bindungen und metallischen Charakter mit teilbesetzten Orbitalen. So werden für die einfachen Strukturfragmente hier keine Ladungen zugeordnet.

Elektronisch präzise sind auch polykationische Einheiten schwerer Elemente, wie etwa verknüpfte Würfel  $[\text{Sb}_7\text{Te}_8]^{5+}$  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  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  (Abb. 5a). In der Struktur sind  $\text{Bi}_8$ -Würfel 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 polyanionischen  $[\text{BiI}_8]^{2-}$ -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 Wismuts. Sie öffnet eine Bandlücke von 0.2 eV für das Volumenmaterial. Gleichzeitig entstehen an der Oberfläche Orbitale, welche 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.  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  ist damit der erste ternäre topologische Isolator (TI).

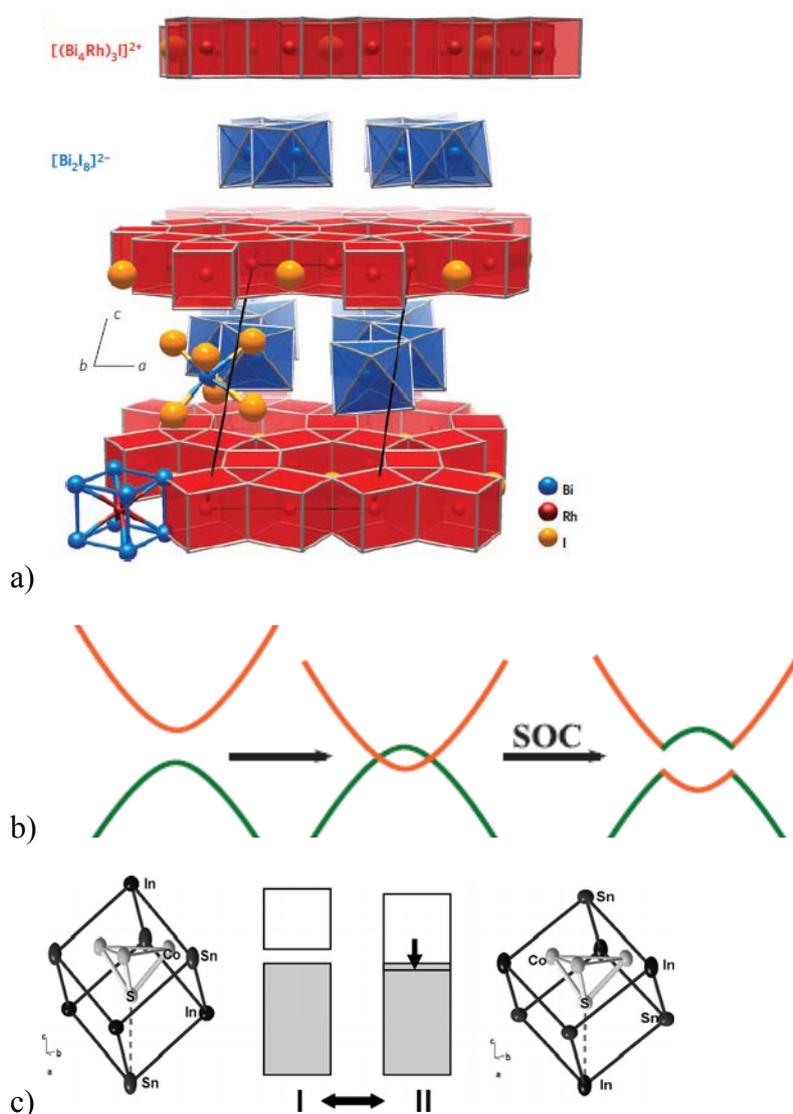


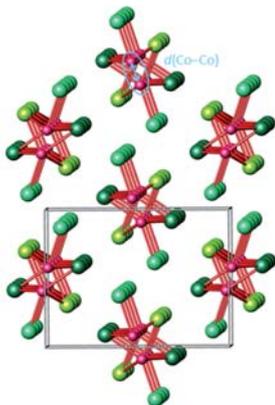
Abb. 5: a) Struktur des  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  mit polykationischen und anionischen Schichten,<sup>[9]</sup> b) Bandstrukturschema mit Effekt der Spin-Bahnkopplung (SOC) auf s- und p-Orbitale in Valenz- und Leitungsband.<sup>[10]</sup> c) Metall-Halbleiter-Übergang in  $\text{InSnCo}_3\text{S}_2$ .<sup>[11]</sup>

Heusler-Verbindungen können nicht nur magnetisch, sondern auch halbleitend mit kleinen Bandlücken sein. Felser und Mitarbeiter<sup>[10]</sup> stellen an verschiedenen Zusammensetzungen Ursache und Bedeutung kleiner Bandlücken für Thermoelektrika wie für TI heraus (Abb. 5 b). Die Inversion von *s*- und *p*-Orbitalanteilen an den Kanten von Valenz- und Leitungsband ist der entscheidende Effekt der Spin-Bahn-Kopplung, welcher 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 Heuslerverbindungen wird dies gezeigt und durch Substitutionen von schwereren gegen leichte Elemente veranschaulicht, z.B. für ScPtSb und PtSbBi. Heuslerverbindungen eignen sich damit nicht nur zum magnetischen Design, sondern auch für TI. Die Theorie schafft hier die Grundlage für das Experiment, um neue Materialien maßzuschneidern.

Eine kleine Bandlücke führte auch für InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub> zur Entdeckung thermoelektrischer Eigenschaften (Abb. 5c). Auch hier gingen theoretische Vorhersagen dem Experiment voraus. Ob Halbleiter oder Metall, hängt für die hoch anisotrope, trigonale Verbindung von der In-Sn-Ordnung auf zwei kristallographischen Lagen in und zwischen Co-Kagome-Netzen ab. In Kombination aus Röntgenstrukturanalyse, <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektroskopie und DFT-Rechnungen zeigen die Gruppen Wehrich und Pöttgen, dass die halbleitende gegenüber der metallischen Ordnung begünstigt ist.<sup>[11]</sup> Zusätzliche Elektronen in Sn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>2</sub> sind im Grundzustand vollständig spinpolarisiert und koppeln über Sn-Atome. Die lokale Anisotropie der Sn-Lagen in InSnCo<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und Sn<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>S<sub>2</sub> resultiert aus der aufgehobenen Entartung der 5*p*<sub>x,y</sub>- und 5*p*<sub>z</sub>-Orbitale und ist 10 mal höherer als in β-Sn. .

### Neue Verbindungen und Strukturen mit Elementen der II. bis VII. Hauptgruppe

Und sie mögen sich doch! Dass Bi mit Co kann, beweisen Schwarz et al.<sup>[12]</sup> mit der Synthese CoBi<sub>3</sub>. Das Geheimnis der erfolgreichen Synthese liegt in Druck- (5-10 GPa) und Temperatur-Bereichen (370-1200°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 CoBi<sub>3</sub>. Röntgenbeugung zufolge liegt nicht die Struktur des leichteren Homologen Skutterudit, CoAs<sub>3</sub>, sondern des NiBi<sub>3</sub> vor (Abb. 6). Nach Analysen der Bindungen im Realraum wird CoBi<sub>3</sub> über eindimensionale Motive aus Bi-Co-Bindungen zusammengehalten. Fehlender Ladungstransfer zwischen Co und Bi zeigt kein Pnictid sondern eine intermetallische Verbindung an.



a)

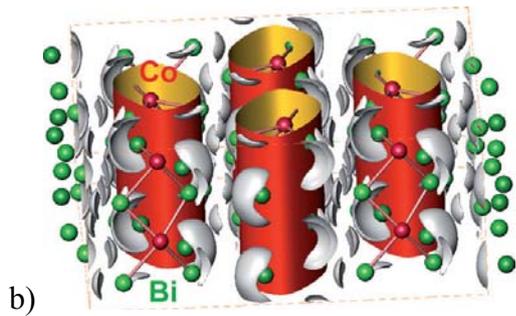


Abb. 6: Struktur des  $\text{CoBi}_3$  mit  $[\text{CoBi}_{6/3}\text{Bi}]$ -Strängen aus überkappten  $\text{CoBi}_7$ -Prismen: Realstruktur (a), periodische Knotenflächen mit ELI-D-Attraktoren (b) <sup>[12]</sup>

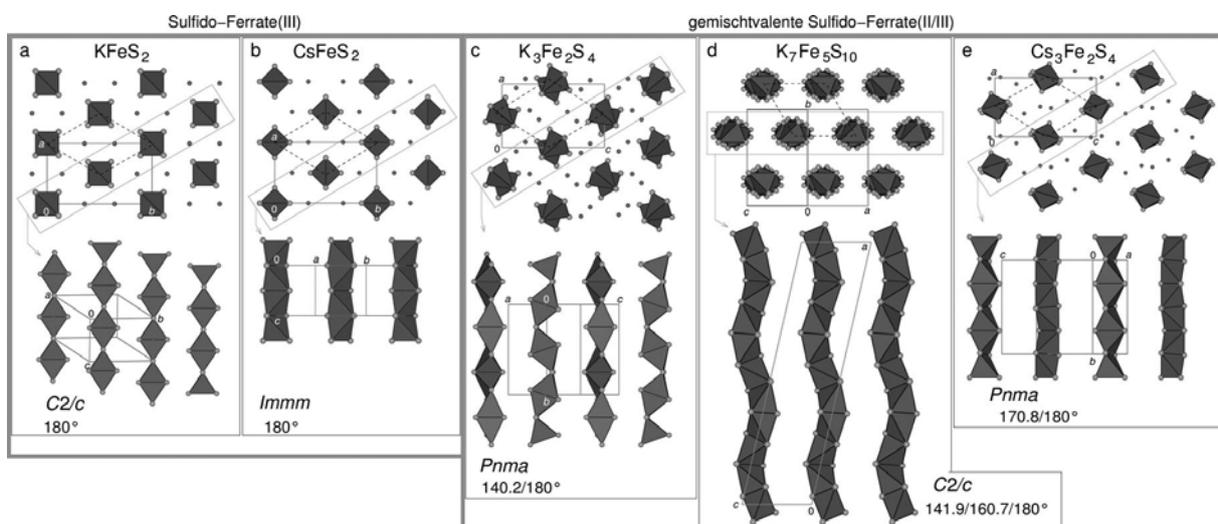
Von schweren zurück zu leichten Elementen: Beryllium kann seinen Bedarf an Elektronen in Adduktverbindungen  $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Be}(\text{ND}_3)_4]\text{Cl}_2$  stillen. Damit klären Kraus und Mitarbeiter <sup>[13]</sup> die Existenz der Adduktverbindungen aus  $\text{BeCl}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Starke Be-N-Bindungen und ein Netzwerk aus Wasserstoffbrücken (N-H-Cl und N-H-Cl) halten die Struktur zusammen. Sie wurde aus Neutronen- und Röntgenpulverdiffraktometrie gelöst und mit Hilfe von DFT-Rechnungen korrigiert, die eine Symmetrierniedrigung anzeigten.

Gruppe V kann gut mit VII, wie Schleid mit Mitarbeitern mit dem Nitrid-Selenid  $\text{Gd}_{23}\text{N}_5\text{Se}_{27}$  dokumentieren. <sup>[14]</sup> Es entstand neben  $\text{Gd}_3\text{NSe}_3$  aus metallischem Gadolinium,  $\text{GdI}_3$ ,  $\text{CsN}_3$  und Se im Überschuss an CsI als Flußmittel. Eskristallisiert in einer nicht zentrosymmetrischen Struktur ( $Pc$ ) und enthält isolierte Tetraeder  $[\text{NGd}_4]^{9+}$  und Bitetraeder  $[\text{N}_2\text{Gd}_6]^{12+}$  und  $\text{Gd}^{3+}$  in 5-fach-Koordination mit  $\text{N}^{3-}$  und  $\text{Se}^{2-}$ . Gold in trigonal-planarer Koordination aus  $\text{P}^{3-}$  und  $[\text{P}_2]^{4-}$  findet sich im neuen Seltenerd-Phosphid-Oxid  $\text{RE}_2\text{AuP}_2\text{O}$ . <sup>[15]</sup> Die monokline Struktur enthält kationische Ketten  $[\text{RE}_2\text{O}]^{4+}$  aus kantenverknüpften Oktaedern  $\text{ORE}_{4/2}$  und polyanionische Einheiten  $[\text{AuP}_2]^{4-}$ . Die Phosphide wurden mit  $^{31}\text{P}$  NMR unterschieden. Für  $\text{RE} = \text{Ce}$  ( $T_N = 13 \text{ K}$ ) und  $\text{Pr}$  ( $T_C = 7\text{K}$ ) treten magnetische Ordnungen auf. Eine neue Polyphosphid-Einheit  $[\text{P}_{26}]$  fanden Nilges und Schmid <sup>[16]</sup> durch Polymerisation in festem  $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$  durch Erhitzen. Die  $\text{P}_{10}$ -Käfige zersetzen sich dabei zunächst zu  $\text{P}_6$ -Ringen. Diese kondensieren bei  $470^\circ\text{C}$  zu den  $\text{P}_{26}$ -Einheiten in  $\text{Cd}_{15}\text{Cu}_{10}\text{P}_{46}$ , das sich bei höheren Temperaturen zu  $\text{CuP}_2$ ,  $\text{CuP}$  und dann zu  $\text{Cu}_3\text{P}$  ( $705^\circ\text{C}$ ) umsetzt.

Im Fokus einiger Arbeiten standen neue Kristallstrukturen mit molekularen Einheiten. Binnewies et al. setzten  $\text{As}_4\text{S}_4$  mit  $\text{I}_2$  und  $\text{Br}_2$  um und erhielten für die kleinen Moleküle  $\text{PS}_2\text{Br}$  und  $\text{AsS}_2\text{I}$  komplett unterschiedliche Strukturen. <sup>[17]</sup> Gemessene Stabilitäten der erhaltenen Strukturen stimmen ideal 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  $\text{I}_3^-$  gelang die Synthese des planaren  $[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  aus  $\text{YI}_3$  mit Benzo-15-Krone-5 (b15c5),  $\text{NaCl}$ , Iod in Methanol unter Iodwasserstoffsäure. Einfacher erhielten die Autoren das Anion als schwarze Platten von  $[\text{H}_5\text{O}_2](\text{I}_2\text{b15c5})_2[\text{Cl}(\text{I}_2)_4]^-$  aus der Reaktion von  $\text{ICl}$ , Iod und b15c5 in Methanol. Nach DFT-Rechnungen sind die gefundenen planaren, kreuzförmigen Strukturen der Titel-Ionen um 22 kJ/mol 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 Wickleder beglückt uns abermals mit einer interessanten Sulfat-Spezies. Dieses Mal werden wir mit Einblicken in ein Bis(tetrasulfato)palladato-Anion in  $K_2[Pd(S_4O_{13})]$  verwöhnt.<sup>[19]</sup> Das Pd(+II) gehorcht darin Lehrbuch-Regeln 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, die im Rahmen von Untersuchungen zu Polyschwefelsäuren und Polysulfaten erfolgten. DFT-Rechnungen sagen die Bindungsabstände gut vorher und ermöglichten eine genaue Zuordnung von IR- und Ramanspektren.

Eisenhaltig mögen es erstmals Argyrodite.<sup>[20]</sup> Wie Pfitzner und Mitarbeiter mitteilen, befinden sich in  $Ag_9FeS_{4.1}Te_{1.9}$  isolierte Tetraeder  $Fe(+III)S_4$ . 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 Raumtemperatur-Phase ( $Fm\bar{3}m$ ) werden die Ag(+I)-Ionen beweglich und führen zu hoher Ionenleitfähigkeit von  $1.41 \times 10^{-1} S cm^{-1}$  bei 468 K.  $FeS_4$ -Tetraeder sind in den neuen Alkalimetall-Sulfidoferraten  $K_9[FeIIS_4](S_2)_5(K/Rb)_6[FeIII_2S_6]$ ,  $Rb_8[FeIII_4S_{10}]$  und  $K_7[FeII/IIIS_2]_5$  über Ecken und Kanten zu Dimeren und längeren Ketten verknüpft (Abb. 8). C. Röhr komplettiert damit systematisch die Reihe von Sulfidoferraten.<sup>[21]</sup> Besonders das Auftreten gemischter Valenzen und eindimensionaler magnetischer Kopplungen liefert interessante Ansätze für künftige Untersuchungen.



**Abb. 8.** Kettenanordnungen für Sulfidoferrate(III)  $K[FeS_2]$  (a),  $Cs[FeS_2]$  (b),  $K_3[FeS_2]_2$  (c),  $K_9[FeS_2]_5$  (d),  $Cs_3[FeS_2]_2$  (e). (hell: S, klein, grau: K/Cs, Polyeder:  $[FeS_4]$ -Tetraeder.<sup>[21]</sup>)

### Modellierung, metastabile Verbindungen und Strukturvorhersage

Zurück zum Bild des Bergsteigers: Eine gute Landkarte und ein guter Kompass können effektiver zu lohnenden Zielen führen, wie neue, auch metastabile Strukturen und Verbindungen. Wie bei einigen Beispielen angedeutet, werden bereits umfangreiche Rechnungen zu Bereichen der Energiehyperflächen durchgeführt. Die Herausforderungen für Festkörper dabei sind dabei präzise Berechnungen auch größerer Bereiche der Energie-

Hyperflächen, Temperatur-abhängige Effekte sowie Diffusion, Nukleation und Phasenumwandlungen mit Übergangspfaden.

Wichtige Grundlagen der Vorhersagbarkeit von Strukturen und relativen Stabilitäten wurden von der Gruppe Jansen in den letzten Jahren erarbeitet. Die Möglichkeiten der Strukturvorhersage erweitern Schön und Mitarbeiter<sup>[22]</sup> auf Nano-Cluster, wie am Beispiel  $\text{PtPd}_2$  illustriert. Wie bei periodischen Festkörpern wird dabei systematisch der Phasenraum gescannt, um durch Berechnung der Bindungsenergie mögliche stabile Phasen zu identifizieren.

Die Bewegung von Atomen beschreibt Dronskowski mit seinem Team mit voraussetzungsfreien Methoden durch  $\text{GeTe}$  als Modell für Phasenwechselmaterialien (Abb. 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 von OL zu OL (2.4 eV). Zusätzliche benachbarte Defekte stabilisieren einen tetraedrischen Übergangszustand (Abb. 9 b) und erniedrigen so die Barriere auf unter 1 eV! Sterische Hinderung ist damit die entscheidende Barriere der Diffusion. Zusätzliche Elektronen (Dotierung) oder Ad-Atome stabilisieren den ÜZ über eine Verschiebung der Fermi-Energie.

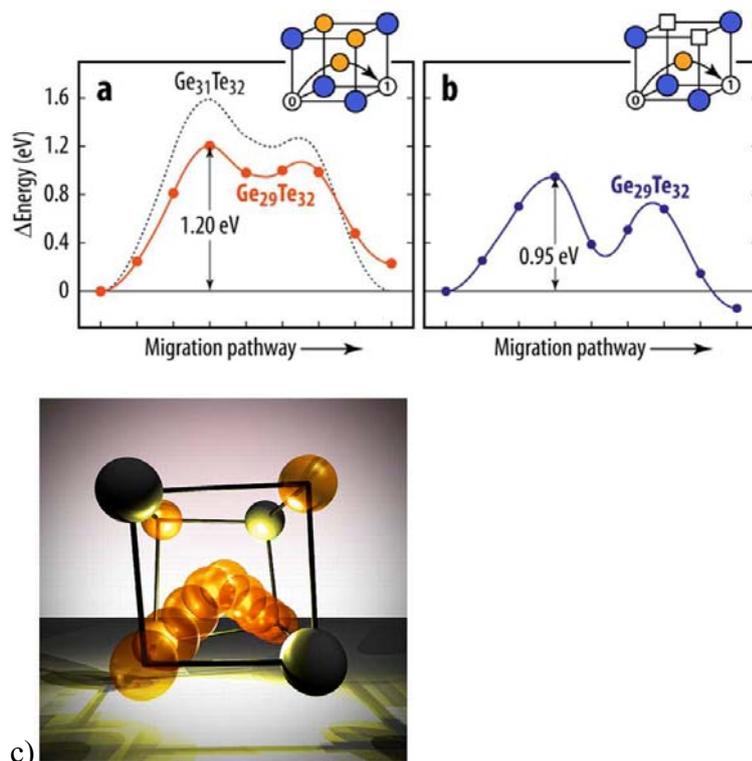


Abb. 9: Energieprofile mit zusätzlichen entfernten (a) und nahen (b) Fehlstellen ergeben die Diffusionspfade durch  $\text{GeTe}$  (c).<sup>[23]</sup>

Dem Element Germanium widmet sich Leoni et al. mit der Vorhersage neuer Allotrope aus atomistischen Simulationen.<sup>[24]</sup> Demnach befinden sich auf der Energie-Hyperfläche neue metastabile metallische und halbleitende Strukturen, die auf ihre experimentelle Entdeckung warten und supraleitende Eigenschaften bei hohen Temperaturen versprechen. Zahn et al. präsentieren Modellierung von Nukleationsmechanismen am Beispiel der geologischen

bedeutenden post-Perowskit-Übergänge des  $\text{MgSiO}_3$ .<sup>[25]</sup> Aufhebung der Translationssymmetrie und Dynamik der Atome erfordern einen hohen Rechenaufwand und geeignete Modelle.

Nun sei noch ein Ausblick auf neue Anstrengungen geworfen, 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  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  verfolgen können.<sup>[26]</sup> Sie bauten Druck- und Flußzellen für die Neutronendiffraktometrie. Als exemplarische Beispiele werden die Nitrierung von Eisen- und Vanadiumspänen, sowie Deuterierungen an Palladium und dem  $\text{H}_2$ -Speicher  $\text{LaNi}_5$  untersucht. Man darf wohl erwarten, von diesem Ansatz in der Zukunft noch viel zu hören.

### **Materialchemie und angewandte Festkörperchemie**

Oft ist es das gemeinsame Interesse an den Anwendungen von Feststoffen, die zu Kooperationen mit und unter Festkörper- und Materialchemikern führen. Als wohl wichtigster Anwendungsbereich hat sich in den letzten Jahren die Energieforschung erwiesen, in der die Festkörperchemie z.B. in den Bereichen Batteriematerialien, Feststoffkatalysatoren oder Leuchtstoffe an entscheidenden Stellen gut vertreten ist. Festkörperchemiker liefern hier nicht nur neue Materialien mit erstaunlichen Eigenschaften, sondern zeic

hnen vielfach auch für den synthetischen und analytischen Sachverstand verantwortlich, der neue Einblicke in die Mechanismen von Festkörperreaktionen erlaubt und die Entwicklung hin zu maßgeschneiderten und optimierten funktionalen Feststoffen vorantreibt.

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

Dass in der Material- und Festkörperchemie nicht zwingend neue und multinäre Verbindungen für Aufsehen sorgen, zeigte sich im Jahr 2013 am Beispiel des Elements Molybdän. So demonstrieren die Arbeiten der Gruppen von Weidenthaler<sup>[27]</sup> und Trunschke<sup>[28]</sup>, dass auch etablierte binäre Verbindungen, immer noch für neue Einblicke gut sind. Ihre Forschung konzentrierte sich auf die Reaktivität von  $\text{MoO}_3$  in der Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{CH}_4$  und deren Steuerung durch Vermahlen und 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 z.B. in der heterogenen Katalyse oder Elektrochemie entscheidende Impulse setzen kann.

Komplementär zu dem eben vorgestellten Ansatz mit Neutronenstrahlung gelingt es den Mülheimer Forschern mittels in-situ Röntgenpulverdiffraktometrie und umfassender Profilanalyse zu zeigen, dass unter Bedingungen der katalytischen Ammoniakzersetzung bei  $800\text{ °C}$  ein hochaktives nano- $\text{Mo}_x\text{N}_y$  erhalten wird (Abb. 10), sofern die Umwandlung über eine intermediäre Molybdänbronze verläuft. Diese induziert Gitterverspannungen und ist so für die Nanostrukturierung verantwortlich. Eine Reduktion des  $\text{MoO}_3$ -Ausgangsmaterials zu  $\text{MoO}_2$  vor der Nitridierung führt nicht zu der gewünschten Mikrostruktur, deren Bildung durch Vermahlen des Ausgangsstoffs beschleunigt werden kann.

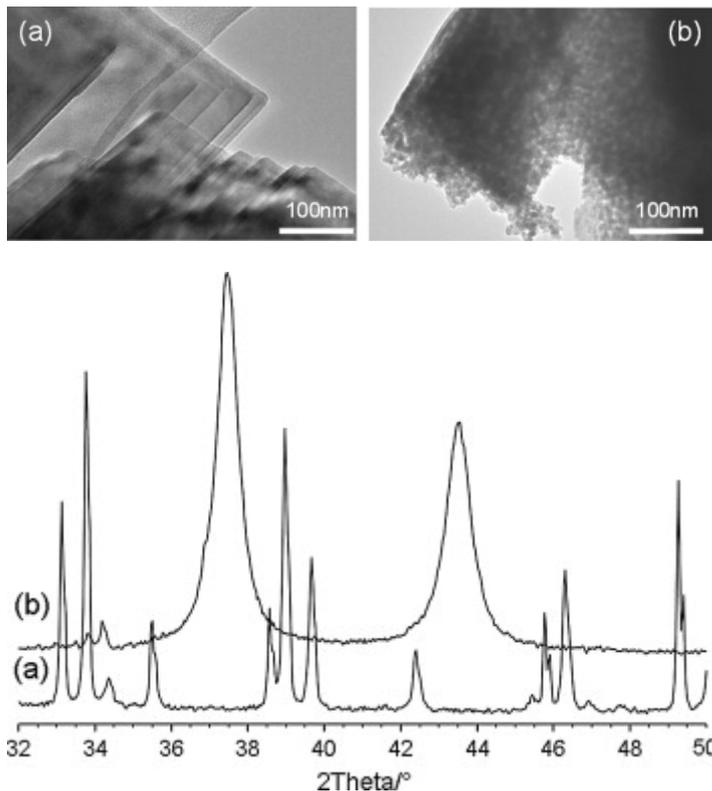


Abb. 10: Die Phasenumwandlungen bei der Reaktion von  $\text{MoO}_3$  (a) mit  $\text{NH}_3$  führen zu kubischem nano- $\text{Mo}_x\text{N}_y$  (b). Die besondere Mikrostruktur dieses Materials kann lokal mittels TEM (oben) und integral mittels Profilanalyse der Röntgenreflexe (unten) analysiert werden.<sup>[27]</sup>

Ähnliche Befunde erhält das Team um Trunschke und Schlögl bei der Untersuchung der Bildung von  $\text{Mo}_2\text{C}$  aus  $\text{MoO}_3$ . Die Autoren untersuchen den Einfluss von Vanadium-Zusätzen auf die Festkörperkinetik der Carbidsierung mit  $\text{CH}_4$ . Als wichtige Zwischenstufe auf dem Weg zum Carbid wurde hier eine defektive Mo(IV)-Oxid Spezies ausgemacht. Die Zugabe von Vanadium erhöht die Sauerstoffmobilität des hexagonalen  $(\text{M},\text{V})\text{O}_3$  und beschleunigt die reduktive Umsetzung zu diesem Intermediat. Dieses führt zu höheren spezifischen Oberflächen und einer einheitlicheren Porenstruktur als bei  $\text{Mo}_2\text{C}$  aus reinem  $\text{MoO}_3$ .

Anstatt es bei hohen Temperaturen mit Reaktivgasen umzusetzen, strukturieren Sakaushi et al.<sup>[29]</sup> dieses Oxid bei niedrigen Temperaturen, um eine papierartige Form zu erhalten. Aus wässrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  konnten die Autoren  $\text{MoO}_3$  als eindimensionale Fasern erhalten. Beim Trocknen von Filmen solcher Fasersuspension bildet sich ein freistehendes und rein anorganisches Oxidpapier (Abb. 11). In Form eines Kompositmaterials mit Leitruß konnte dieses Papier erfolgreich als Anode für den elektrochemischen Umsatz mit Lithium eingesetzt werden.



Abb. 11: Rein anorganisches Papier, welches aus eindimensionalen  $\text{MoO}_3$ -Fasern aufgebaut ist und als Elektrodenmaterial in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden kann.<sup>[29]</sup>

Die katalytischen Eigenschaften von Molybdänoxiden beleuchtet die Gruppe um Ressler.<sup>[30]</sup> In ihrer Studie der Röntgenabsorptionsspektren haben die Autoren die Rolle der Säure-Base-Chemie des Trägeroxids für die  $\text{MoO}_x$ -Dispersion und die katalytischen Eigenschaften von  $\text{MoO}_x/\text{SBA-15}$  untersucht. Nach einer basischen Oberflächenmodifizierung mit  $\text{MgO}$  wurden – ähnlich wie in alkalischer Lösung – vor allem isolierte tetraedische  $[\text{MoO}_4]$ -Einheiten erhalten. Dieses Strukturmotiv zeigte jedoch eine verringerte Selektivität zu den Partialoxidationsprodukten als der  $\text{MgO}$ -freie Katalysator. Dieser Unterschied konnte mit der Ausbildung von verbrückenden  $\text{Mo-O-Mo}$ -Bindungen in den oligomeren  $\text{MoO}_x$ -Spezies auf der reinen SBA 15-Oberfläche erklärt werden, denen eine besondere katalytische Aktivität zugeschrieben wird.

### **Strukturierung von Materialien = Strukturierung von Poren**

Die pH-Anhängigkeit der wässrigen Chemie von Molybdän kann genutzt werden, um unterschiedliche Molybdate oder Polyoxometallate (POM) herzustellen. Insbesondere besitzen Heteropolyoxometallate des Keggin Typs eine definierte Größe und negative Ladung. Diese Ladung machten sich aus der Gruppe Breu Lunkenbein et al.<sup>[31]</sup> zu Nutze, um hexagonal geordnete Mesophasen über Coloumb-Wechselwirkungen zwischen einem amphiphilen ionogenen Diblockcopolymer und Molybdophosphorsäure aufzubauen. Um die volle Funktionalität solcher mesostrukturierter Materialien zu erhalten, muss allerdings die kohlenstoffhaltige Matrix entfernt werden, wobei sich aber die Konservierung der Mesostruktur als schwierig erwies. Nach zahlreichen Kalzinierungsstudien waren die Autoren in der Lage durch aggressives Plasmaätzen an dünnen Filmschnitten die Poren unter Beibehalt der Mesostruktur öffnen (Abb. 12), wobei die Wände noch mit einer dünnen Schicht aus Kohlenstoff als „Kleber“ ausgekleidet waren.

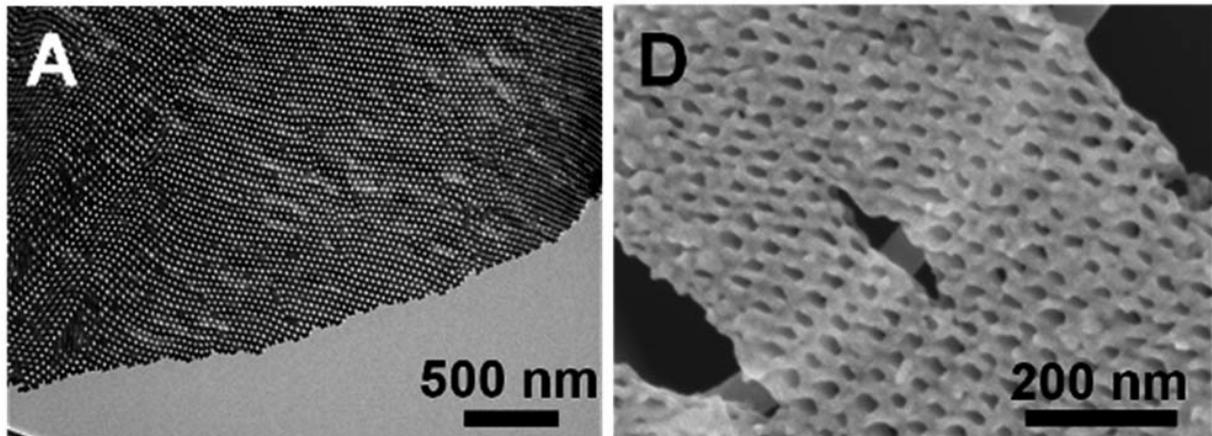


Abb. 12. Elektronmikroskopische Aufnahmen von Plasma behandelten geordneten Heteropolyoxometallat Mesostrukturen: TEM Mikrografien (links) und REM Aufnahmen (rechts) dünner Schnitte.<sup>[31]</sup>

Die Strukturierung mit Templaten ist inzwischen eine ausgereifte Synthesetechnik und findet vielfältige Anwendung in verschiedenen Gebieten der Materialchemie. Die Weiterentwicklung und das Verständnis dieser Methode führen zu einem immer breiteren Spektrum von Materialien. So finden z.B., geordnete mesoporöse Metalloxide Anwendung als Sensormaterialien für oxidierende Gase. Verglichen mit dem unstrukturierten Volumenmaterial besitzt mesoporöses  $\text{In}_2\text{O}_3$  unter UV-Bestrahlung erhöhte Sensoreigenschaften gegenüber  $\text{NO}_2$ . Nun gelang es Tiemann und seinen Mitarbeitern<sup>[32]</sup> diese Vorzüge besser zu verstehen. Der Effekt wird von zwei sich kompensierenden Auswirkungen der Bestrahlung bestimmt: der Photoreduktion und der Ladungsträgergenerierung, wobei ersterer bei hohen und letzterer bei niedrigen Temperaturen dominiert. Das neue Modell erklärt das Abklingen des elektrischen Widerstandes während der Belichtung mit UV Licht, die beschleunigte Reaktion mit oxidierenden Gasen und die schnellere Regeneration des porösen Oxides.

Poröse Materialien werden hauptsächlich mittels Physisorptionsmessung analysiert. Eine neue Ergänzung zu dieser Methode, stellt die Porositätsmessung im NMR-Spektrometer mittels hyperpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$  dar (Abb. 13). Diese Technik eignet sich insbesondere, um Mikroporen umfassend und genauer zu charakterisieren. Die Arbeitsgruppe Senker<sup>[33]</sup> entwickelten diese Methodik nun weiter und stellen ihr Potenzial am Beispiel von Schichtsilikaten vor. 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 können dann Rückschlüsse auf Porengröße, Porengrößenverteilung und Interdiffusivität zwischen Poren verschiedenen Typs und zwischen Kristalliten gewonnen werden. Dabei konnte präzise zwischen Schichtsilikatproben unterschieden werden, in denen die Mikroporenstruktur über die Schichtladung und die Konzentration von „Pillars“ eingestellt wurde. Die vorgestellte Methodik stellt einen neuen Baustein zur Analyse von Porensystemen dar und soll für die Analyse von reaktiven Oberflächen weiterentwickelt werden.

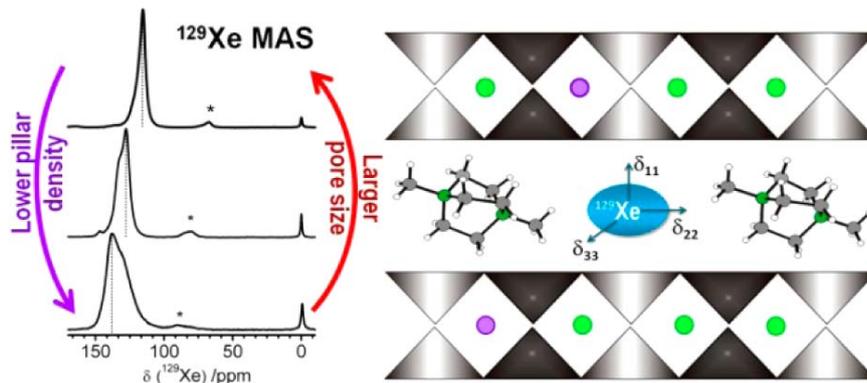


Abb. 13: Festkörper-NMR-Spektren von in verschiedenen porösen Schichtsilikaten adsorbiertem hyperpolarisiertem  $^{129}\text{Xe}$ . Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung und im Signalprofil ergeben sich aus der unterschiedlichen Porosität der Proben.<sup>[33]</sup>

### Defekte erwünscht!

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

Etwas Licht ins Dunkel der nanokristallinen und nicht-stöchiometrischen Oxide bringen nun 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. Mittels Impedanz-Spektroskopie wurde der Ladungstransport als Funktion von Zusammensetzung, Sauerstoffpartialdruck und Temperatur untersucht und deutliche Unterschiede zu entsprechenden kompakten Keramiken gefunden. Die Autoren entwickeln anhand ihrer Modellsysteme ein Oberflächen-Modell für intrinsische Defekte, das sich von dem bekannten Volumen-Modell für Oxide des Fluorit-Typs unterscheidet (Abb. 14). So scheint eine Sauerstofffehlstelle in Nähe der Oberfläche nur eine Ladung von etwa +1 bis +1.5 aufzuweisen, während diese im Volumen +2 beträgt.

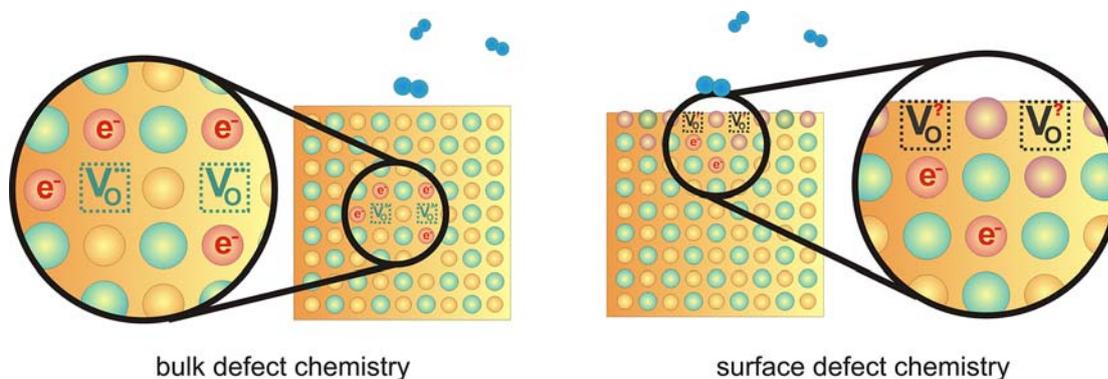


Abb. 14: Unterschiedliche Defektmodelle für Volumen und oberflächennahe Regionen von  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  Mischoxiden konnten durch Leitfähigkeitsmessungen an mesostrukturierten dünnen Filmen erarbeitet werden. Anders als im Volumen führt die Abgabe von Sauerstoff an der Oberfläche zu Fehlstellen 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>

Die Schwierigkeit Defektstrukturen gezielt mit den klassischen Röntgenmethoden zu studieren, liegt zum Teil in der geringen Ortsauflösung dieser Methoden begründet. Ein Meilenstein für die Entwicklung in Richtung eines Röntgenmikroskops mit einer lokalen Auflösung, die diesen Anforderungen eines Tages genügen könnte, wurde von der Gruppe Krebs<sup>[35]</sup> berichtet. Es gelang ihnen einen harten Röntgenstrahl erstmals auf weniger als 5 nm zu fokussieren.

Eine für die Charakterisierung von Defekten heute schon ausreichende Ortsauflösung bieten moderne, atomar auflösende TEMs. Diese Auflösung war hilfreich bei der Untersuchung des metallkatalysierten Wachstums von ZnO Nanodrähten. Die Gruppe Mader<sup>[36]</sup> fanden einen Wachstumsmechanismus, der von dem bisher angenommenen abweicht: Zink bildet in kleinen Domänen mit Gold eine Legierung über der sich ein gewisser Zn-Dampfdruck einstellt. In Gegenwart von Sauerstoff bildet sich dann eine ZnO-Au Grenzfläche (Abb. 15), von der das laterale Wachstum der ZnO-Nanodrähte beginnt.

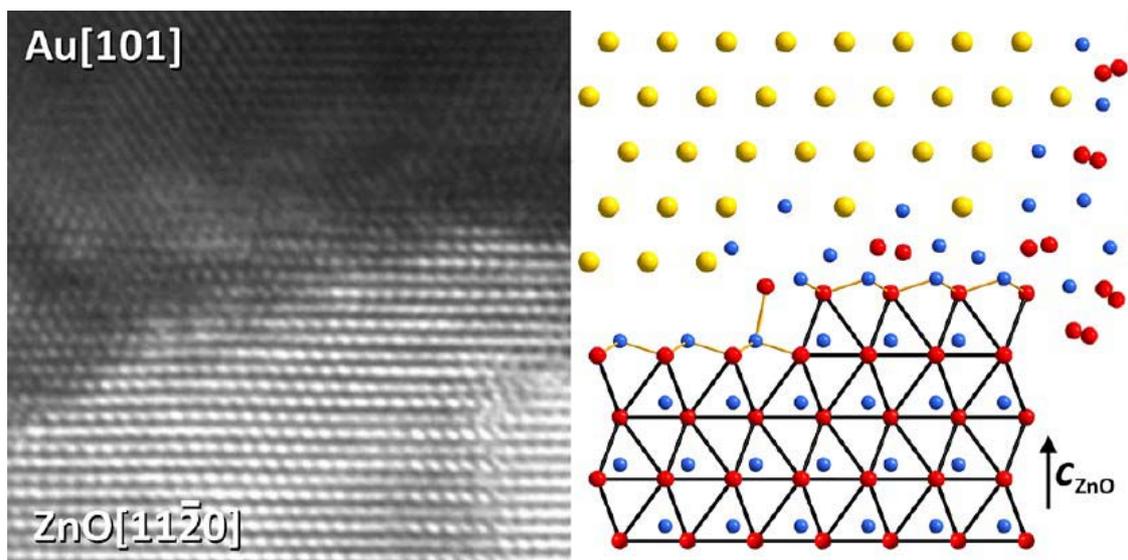


Abb. 15: HRTEM-Bild und atomares Modell einer Au-ZnO-Grenzfläche.<sup>[36]</sup>

ZnO und seine Defektchemie haben nicht nur eine wichtige Bedeutung für optische Anwendungen. Nun konnten Behrens et al.<sup>[37]</sup> zeigen, dass Defekte in ZnO auch für katalytische Prozesse wichtig sind. Die Autoren konnten mittels 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 promotierende Wirkung von 3% Al im ZnO-Gitter, die zu einer Aktivitätssteigerung von 80% führt, durch die erhöhte Reduzierbarkeit des defektiven ZnO:Al und die so verbesserten Metall-Träger-Wechselwirkungen unter Reaktionsbedingungen.

### Katalysatoren für die Energiewende

Nun sind wir endgültig im Gebiet der energierelevanten heterogenen Katalyse angelangt. Als Beispiel sollen Arbeiten aus der photokatalytischen Wasserspaltung dienen; bei der die

elektronische Struktur, die optische Eigenschaften, die Defekt- und Oberflächenchemie von Festkörpern auf komplizierte Art zusammenwirken müssen. Dabei sollen durch Licht Elektronen über die Bandlücke eines Halbleiters angeregt werden. Die generierten Ladungsträger reagieren an der Oberfläche der Photokatalysatoren mit Wasser, welches durch die Elektronen im Leitungsband zum Wasserstoff reduziert, bzw. durch die Löcher im Valenzband zum Sauerstoff oxidiert wird. Da wir von einem funktionalen und stabilen Katalysatorsystem für die Gesamtreaktion noch etwas entfernt sind, werden zunächst vor allem die Halbreaktionen unter Zuhilfenahme sogenannter Opferreagenzien, wie z.B. Alkoholen, untersucht.

Die Teams von Marschall und Wark<sup>[38]</sup> berichten über die Sol-Gel-Synthese, Charakterisierung und photokatalytische Aktivität von CsTaWO<sub>6</sub>. Diese Verbindung kristallisiert in einer Defektvariante des Pyrochlor-Typs und weist eine Bandlücke von 3.6 eV auf, die sich durch Anionensubstitution einstellen lässt. Gegenüber einer herkömmlichen Festkörpersynthese weist das neue Material eine höhere spezifische Oberfläche auf, welche durch Vermahlen noch erhöht werden kann. 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> die die Wasserspaltung an 2D Triazin-Strukturen testeten. Bereits im sichtbaren Licht erhielten sie eine bemerkenswert hohe Wasserstofffreisetzung, die mit dem aktuellen auf Heptazinen basierenden Spitzenreiter gleichzusetzen ist. Das Ausstatten der Kohlenstoffnitride mit geringen Mengen 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin erhöhte die photokatalytische Aktivität (Abb. 16). Die Einfachheit der Funktionalisierung dieser CN-Polymere öffnet neue Möglichkeiten in der Entwicklung von Photokatalysatoren für die Nutzbarmachung von Sonnenenergie. Durch geeignete Funktionalisierung können zum Beispiel die strukturellen und elektronischen Eigenschaften gezielt eingestellt werden.

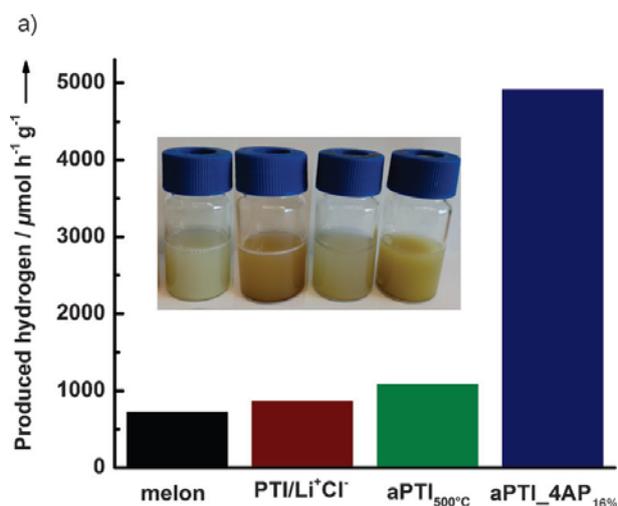


Abb. 16: Photokatalytische Aktivität in der Wasserstoffproduktion von (v.l.) Melon (schwarz), poly(triazine imide) (PTI/Li<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, braun), amorphes PTI (aPTI<sub>500°C</sub>, grün) und aPTI mit 4-amino-2,6-dihydroxypyrimidine Dotierung (aPTI<sub>4AP</sub><sub>16%</sub>).<sup>[40]</sup>

Ein attraktiver Lösungsansatz für die photokatalytische Wasserspaltung, welcher 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 werden kann.

### Festkörperchemie von Batterien

Die Renaissance der festkörperchemischen Batterieforschung hält an. Im letzten Jahr wurde eine Vielzahl an Studien veröffentlicht, welche den Fortschritt sowohl bei der Suche nach neuen Materialien als auch beim grundlegenden Verständnis der Elektrodenprozesse dokumentieren. Sie zeigen auch die Schlüsselrolle der Festkörperchemie in diesem Gebiet. Hier sind neben den klassischen Wirt-Gast-Reaktionen, zunehmend echte Umsetzungsreaktionen der Elektrodenmaterialien in den Fokus gerückt.

Bei den Lithium-Ionen-Batterien werden anodenseitig Li-Einlagerungsverbindungen mit einer hohen Li-Speicherkapazität und hoher Zyklenstabilität gesucht. Dehnen und ihr Team<sup>[41]</sup> stellen zwei neue quarternäre Chalkogenidmetallate ( $\text{Li}_4\text{MnGeS}_7$  und  $\text{Li}_4\text{MnSn}_2\text{Se}_7$ ) mit diamantartiger Struktur vor. Diese weisen gegenüber Graphitanoden eine deutlich höhere Kapazität und verbesserte Stabilität auf. Die Autoren können dies im Fall des Selenids auf die irreversible Bildung einer amorphen Phase zurückführen, die mittels DFT-Berechnungen beschrieben wird (Abb. 17). Diese bildet sich beim ersten Laden und weist eine hohe Li-Mobilität auf.

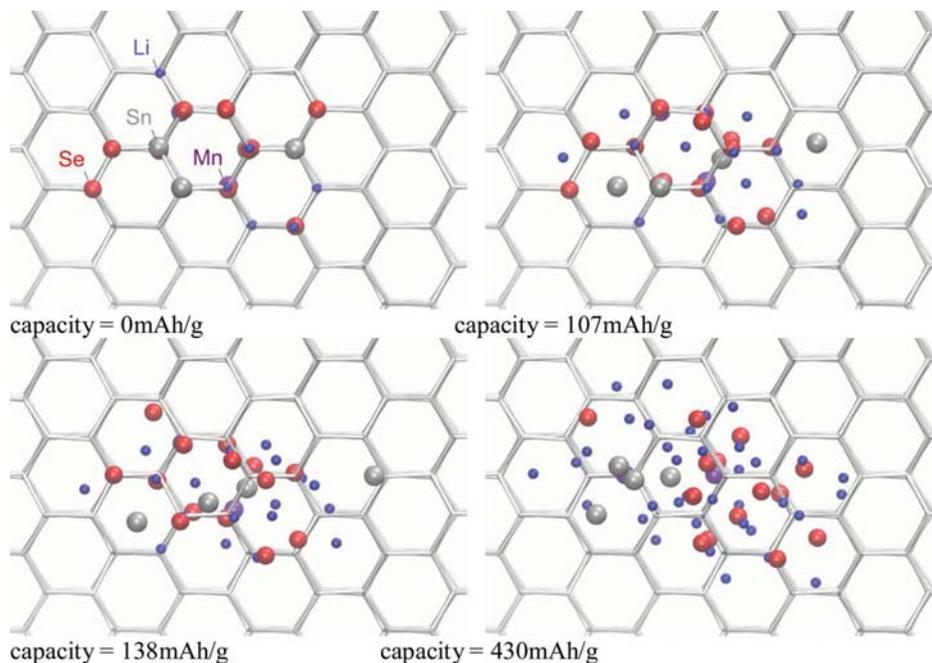


Abb. 17: DFT-Berechnungen der strukturellen Änderung und irreversiblen Amorphisierung der Verbindung  $\text{Li}_4\text{MnSn}_2\text{Se}_7$  beim elektrochemischen Laden mit Lithium. Die

Atompositionen sind relativ zur Diamantstruktur der ungeladenen Ausgangsverbindung gezeigt, welche als Stabmodell gezeigt ist.<sup>[41]</sup>

Wichtige Fortschritte für den experimentellen Zugang zu den reversiblen und irreversiblen chemischen Prozessen in den Elektrodenmaterialien wurden von Bensch und Kooperationspartnern<sup>[42]</sup> berichtet. In ihrer umfassende, Studie lassen die Autoren quasi das gesamte Methodenarsenal der Strukturforschung auf den Prozess der Li-Aufnahme in nano-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> los. Die verschiedenen Reaktionsschritte konnten aufgelöst und gezeigt werden, dass nur ein geringer Anteil Lithium in der Spinellstruktur aufgenommen werden kann und es schnell durch die Bildung von Fe<sup>2+</sup> 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 zielen unter anderem die Arbeiten von Epp und Wilkening in Kooperation mit Lerch,<sup>[43]</sup> Hüger in Zusammenarbeit mit Schmidt<sup>[44]</sup> und Merkle und Maier.<sup>[45]</sup> ab. Dabei zeigen 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 konnten die Sprungraten und Aktivierungsenergien für die Platzwechsel der Li-Atome ermittelt werden. Insbesondere wurde gezeigt, wie durch frequenzabhängige NMR-Messungen die Dimensionalität der Li-Diffusion als 2D bestätigt werden kann und dass eine starke Anhängigkeit der Li-Diffusionsraten von der Homogenität der Li-Verteilung vorliegt. Hüger und Mitarbeiter wählten einen anderen Ansatz, um Mobilität von Li in nanostrukturieren Materialien zu studieren. Die Autoren haben LiNbO<sub>3</sub>/Si-Multischichten hergestellt, wobei jede zweite der dünnen LiNbO<sub>3</sub>-Schichten mit dem <sup>6</sup>Li-Isotop markiert wurde (Abb. 18). Sowohl der chemische als auch der Isotopenkontrast dieser Multischichtprobe konnte durch Neutronenreflektometrie als Funktion der Temperbedingungen studiert werden. Das Verschwinden des letzteren während der Reaktion erlaubt Rückschlüsse auf die Transporteigenschaften von Li bei der Diffusion durch dünne Siliziumschichten.

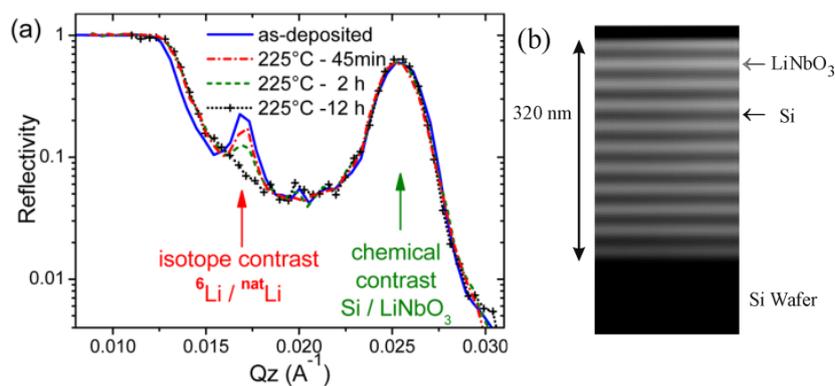


Abb. 18: Neutronenreflektivität (a) einer <sup>6</sup>LiNbO<sub>3</sub>/Si/<sup>7</sup>LiNbO<sub>3</sub>/Si-Multischicht (b) als Funktion der Temperbedingungen. Der Verlust des Isotopenkontrasts zeigt an, dass ein Li-Austausch über die Si-Schichten stattfindet, während die Integrität der Multischicht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

Ein großes Potenzial wird dem Li-Luft-System zugeschrieben. Dabei reagiert atmosphärischer Sauerstoff an der Kathode und bildet  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , was allerdings in der Praxis noch zu Problemen wie der ungenügenden Reversibilität der Elektrodenreaktionen oder zu großen Überspannungen bei der  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Bildung führt. Eine umfassende Defektanalytik von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  liefern nun die Gruppe um Merkle.<sup>[45]</sup> Die Autoren haben dieses Material mit festkörperelektrochemischen Methoden untersucht und präsentieren ein Modell für die Transporteigenschaften. Demnach findet der Ionentransport über Li-Leerstellen statt und kann durch Dotierung stark beschleunigt werden. Die Ionenleitfähigkeit liegt in einem ähnlichen Regime wie bei einigen Anodenmaterialien für Li-Ionenbatterien, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit, der ein Lochleitungsmechanismus zugrunde liegt, deutlich geringer ist und möglicherweise für die Elektrodenreaktionen in Li-Luft-Batterien limitierend wirkt.

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

Bei der Frage nach der 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 effiziente Leuchtstoffe, wie z.B. Oxonitridosilikate des Typs  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ . Schnick und seinem Team<sup>[46]</sup> ist es nun gelungen ein neues Polymorph von  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  über eine Festkörpersynthese herzustellen. Diese Substanz bildet ein monoklines Gitter aus und zeichnet sich durch eine alternierende Stapelung von Silikatlamellen bestehend aus kondensierten  $\text{SiON}_3$ - Tetraedern und Metallkation in den Zwischenschichten aus (Abb. 19). Besonders interessant ist dabei die Verdoppelung der Translationsperiode entlang der Stapelrichtung im Vergleich zu seinem triklinen Bruder. Die emittierte Wellenlänge des neuen Leuchtstoffs wurde mit 532 nm gemessen und liegt somit 5 nm unterhalb der triklinen Modifikation.

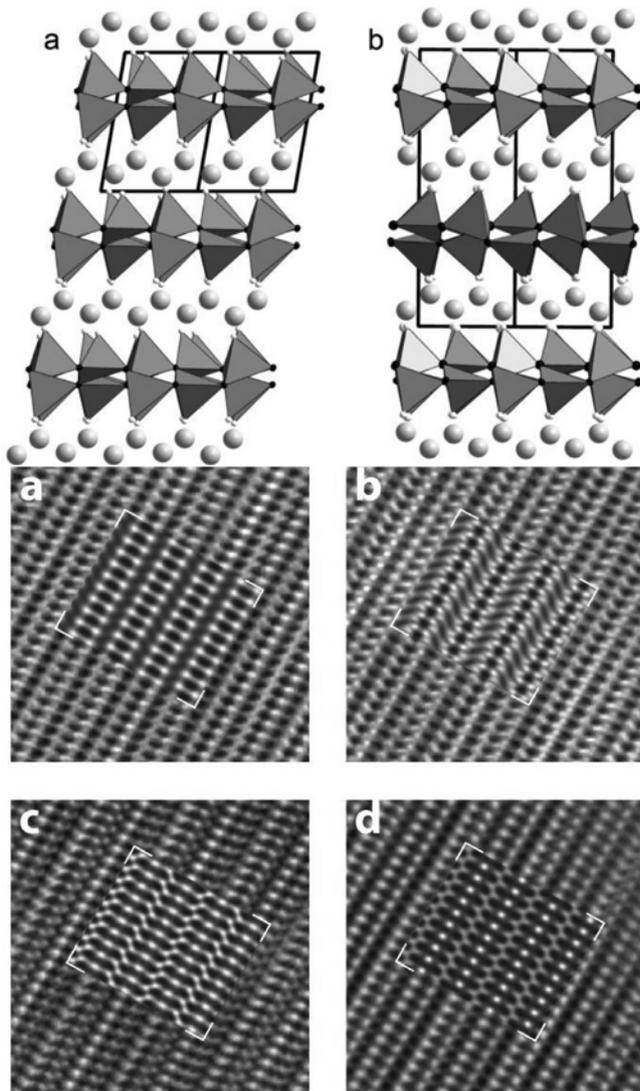


Abb. 19: Oben: Kristallstruktur von (a) triklinen  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (Projektion entlang  $[101]$ ) und (b) monoklinen  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$  (Projektion entlang  $[101]$ ). Unten: HRTEM Aufnahmen von monoklinen  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  Kristalliten entlang  $[101]$  (a–d).<sup>[46]</sup>

Auch Wickleder und ihre Arbeitsgruppe<sup>[47]</sup> in Siegen berichtet von interessanten Fortschritten in der Welt der silikatbasierenden Farbstoffe. Normalerweise werden  $\text{Eu}^{2+}$ -dotierte Bariumorthosilikate durch Festkörperreaktion mit Kristallitgrößen von einigen Mikrometern hergestellt. Es ist nun gelungen durch eine neuartige Verbrennungssynthese diese um drei Größenordnungen zu verringern und dabei die Dotierung zu variieren. So konnte das Farbspektrum von rot ( $\text{Eu}^{3+}$ ) über grün ( $\text{Eu}^{2+}$ , Abb. 20) bis hinzu blau ( $\text{Eu}^{3+}$  und tiefe Temperaturen) abgedeckt werden. Die vorgestellte Synthesemethode gibt GRÜNES Licht für die energieeffiziente Herstellung von Festkörperleuchtstoffen und reiht sich wie ein ROTER Faden BLAUSIBEL in die aktuelle Energieproblematik ein.

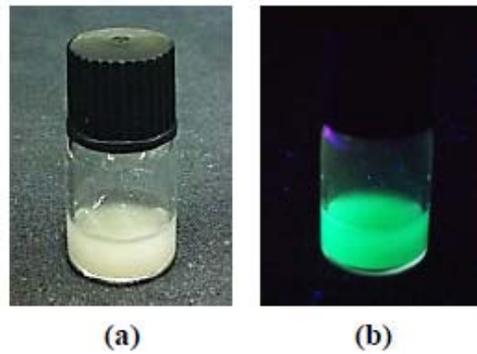


Abb. 20: Enthanolische Suspension von  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ - Nanopartikeln bei Tages-(a) und UV Licht (b).<sup>[47]</sup>

### Festkörperchemie in Biologie und Medizin

Neben der Energieforschung ist die Schnittstelle zur Biologie und Medizin eine weitere moderne Facette der Festkörperchemie. So berichten die Gruppe Tremel,<sup>[48]</sup> dass sich mineralische Strukturen und mechanische Flexibilität keineswegs ausschließen müssen. Es gelang den Autoren das Protein Silicatein- $\alpha$  synthetisch einzusetzen, um ein Protein-Calcit-Hybridmaterial in Form von Nadeln herzustellen. Die Nadeln entstehen durch einen selbstorganisierten Reifungsprozess und bestehen aus vorzugsorientierten und verzwilligten Calcit-Nanokristallen in einer Proteinmatrix. Die nadelförmigen Partikel weisen aufgrund ihres hohen Proteinanteils eine bemerkenswerte Biegsamkeit auf (Abb. 21).

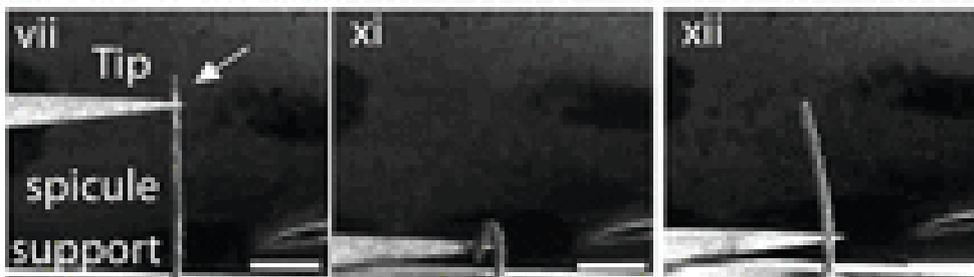


Abb. 21: REM-Aufnahme der Verbiegung einer Calcit-Protein-Hybridnadel (Maßstab = 50  $\mu\text{m}$ ).<sup>[48]</sup>

Über die medizinische Anwendung von Calcium-Verbindungen berichten Epple und Mitarbeiter<sup>[49]</sup> Die Autoren untersuchen den Einsatz von DNS-funktionalisierten Calciumphosphat-Nanopartikeln zur gezielten 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 Calciumphosphat-Partikel fungieren dabei nicht nur als biologisch abbaubares Trägermaterialien, sondern tragen gleichzeitig durch ihre knochenbildende Aktivität zu einer beschleunigten Heilung bei.

Auch erhielten Verbindungen der Gruppe 6 Einzug in die Medizin, wie Studien von Patzke und ihrem Team<sup>[50]</sup> zeigten. Basierend auf funktionalisierten lakunären Wells-Dawson Polyoxometallaten (POM,  $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]$ ), konnte über eine Amidbindung Fluorescein angebracht werden (Abb. 22). Das hergestellte fluoreszierende Polyoxometallat ist unter

physiologisch relevanten pH Bedingungen löslich und zeigte zunächst 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, was eine detailliertere Studie zu etwaiger antiviraler und anti-Tumor Aktivität von POM basierenden Produkten interessant machen könnte.

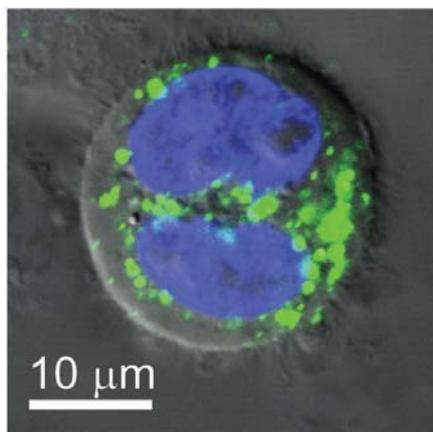
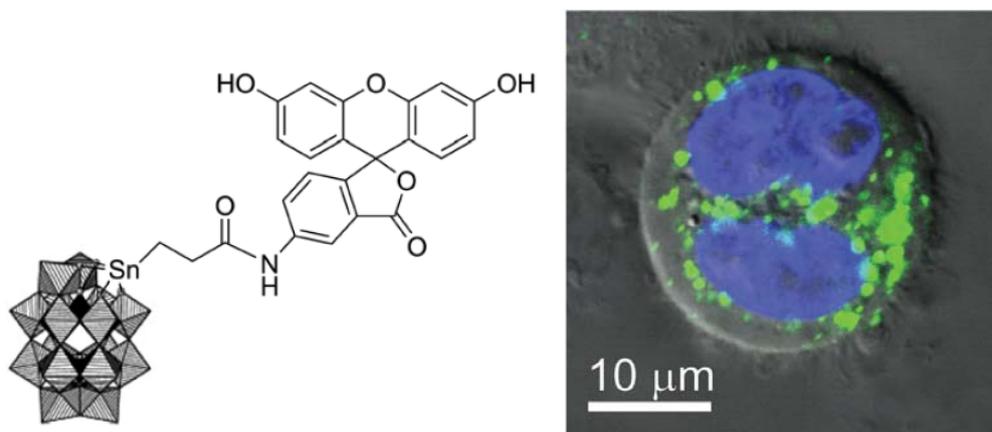


Abb. 22: Lakunäres Wells-Dawson Polyoxometallat  $\text{TBA}_6\text{K}[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{Sn}(\text{CH}_2)_2\text{CONHC}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_5\}]$  mit Fluoresceinamin (links). Zusammengeführte konfokal Mikroskopaufnahme und differentielles Interferenzkontrastbild einer HeLa Zelle, versetzt mit  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  TBA- $\{\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Fluo}\}$  (grün; der Zellkern erscheint blau) während der Zellteilung (rechts).<sup>[50]</sup>

Die Gruppe Fröba [50] verbindet die Fachrichtungen poröse Materialien und Biokatalyse. Die Autoren synthetisieren mesoporöse und netzförmige Silikatschäume, die sie zur Immobilisierung von Enzymen verwenden. Das Aufbringen des Enzyms G6PDH führte zu effizienten anorganisch-stabilisierten Bio-Katalysatoren für die Regeneration des Cofaktors NADPH aus  $\text{NADP}^+$ . In ihrer Studie zeigen 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.

Zusammengefasst haben die in der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung vertretenen Forschungsgruppen auch im Jahr 2013 ein breites Spektrum an wissenschaftlichen Ergebnissen vorgestellt. Dieses reicht 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, der von den Autoren durchweg positiv bewertet wird und in dem die Festkörperforschung ihren Platz gefunden hat und ihr Profil zur Geltung bringt. Sei es über

die Komplementarität der vielen Methoden der Strukturforschung oder über sich ergänzende stoffchemische oder synthetische Kompetenz – die Festkörper- und Materialforscher laden zur Kooperation innerhalb ihrer Gemeinschaft und darüber hinaus ein.

## 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. Koepernik, C. Ortix, M. Richter, J. van den Brink, *Nat Mater* **2013**, *12*, 422-425.
- [10] L. Mühler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, C. Felser, *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **2013**, *7*, 91-100.
- [11] J. Rothballe, F. Bachhuber, F. Pielhofer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, R. Weihrich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *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**, *2013*, 4184-4190.
- [14] C. M. Schurz, P. Talmon-Gros, F. Lissner, T. Schleid, *Solid State Sciences* **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 Transactions* **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. Pfützner, *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. Martoňák, 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, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, 639, 285-295.
- [27] V. Tagliazucca, 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, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**.
- [32] T. Wagner, C.-D. Kohl, C. Malagù, N. Donato, M. Latino, G. Neri, M. Tiemann, *Sensors and Actuators B: Chemical* **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. Schaan, W. Mader, *Crystal Growth & Design* **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. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2495-2499.
- [40] K. Schwinghammer, B. Tuffy, M. B. Mesch, E. Wirnhier, C. Martineau, F. Taulelle, W. Schnick, J. Senker, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2435-2439.
- [41] T. Kaib, S. Haddadpour, H. F. Andersen, L. Mayrhofer, T. T. Järvi, M. Moseler, K.-C. Möller, S. Dehnen, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, n/a-n/a.
- [42] 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.
- [43] V. Epp, S. Nakhal, M. Lerch, M. Wilkening, *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, 25, 195402.
- [44] E. Hüger, L. Dörrer, J. Rahn, T. Panzner, J. Stahn, G. Lilienkamp, H. Schmidt, *Nano Lett.* **2013**, 13, 1237-1244.
- [45] O. Gerbig, R. Merkle, J. Maier, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 3129-3133.
- [46] M. Seibald, T. Rosenthal, O. Oeckler, C. Maak, A. Tücks, P. J. Schmidt, D. Wiechert, W. Schnick, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1852-1857.
- [47] H. Streit, J. Kramer, M. Suta, C. Wickleder, *Materials* **2013**, 6, 3079-3093.
- [48] 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.
- [49] S. Chernousova, J. Klesing, N. Soklakova, M. Epple, *RSC Advances* **2013**, 3, 11155-11161.
- [50] G. Geisberger, E. B. Gyenge, D. Hinger, P. Bosiger, C. Maake, G. R. Patzke, *Dalton Transactions* **2013**, 42, 9914-9920.

