

# Stay Cool!

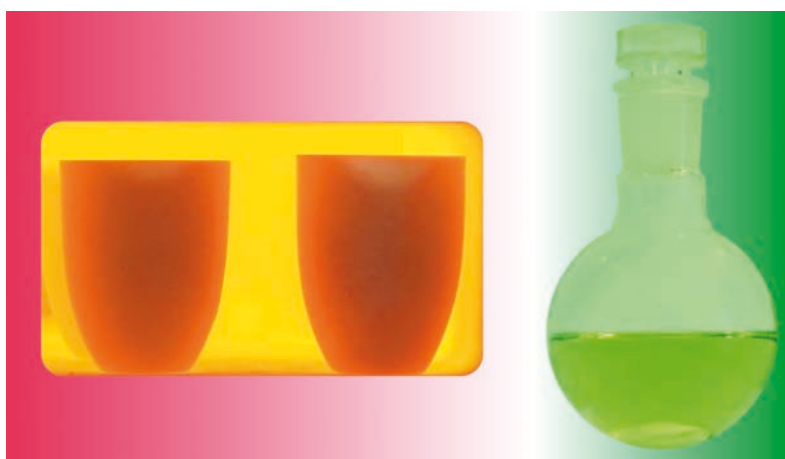
Wie können ressourceneffiziente Materialsynthesen nahe Raumtemperatur herkömmliche Hochtemperatursynthesen ersetzen?

Michael Ruck

Brennen, Schmelzen, Sintern – das sind typische Hochtemperaturschritte in der Herstellung vieler Materialien und Werkstoffe. Diese weit verbreiteten und optimierten Prozesse sind aber nicht notwendigerweise energieeffizient und umweltfreundlich. Die Erforschung von Alternativen hat längst begonnen.

Die typischen Synthesen für anorganische Konstruktions- und Funktionswerkstoffe beinhalten in vielen Fällen mindestens einen Hochtemperaturschritt, der nicht selten Temperaturen über 1000 °C erfordert. Unter Metallen ist die Roheisengewinnung bei Temperaturen bis zu 2000 °C im Hochofen ein bekanntes Beispiel (1,2 Milliarden Tonnen pro Jahr weltweit). Ähnlich energieaufwändig ist die Herstellung von Silizium aus Quarzsand oder von Titan aus Rutil. Besonders viel Energie und Rohstoff sind nötig, um Aluminium zu erzeugen (60 Millionen Tonnen pro Jahr): Dafür wird Bauxit im Bayer-Verfahren nasschemisch aufgeschlossen, also in eine wasserlösliche Verbindung überführt, und anschließend das aluminiumhaltige Filtrat bei 1300 °C zu Aluminiumoxid entwässert. Dieses wird in einer Schmelzflusselektrolyse bei 950 °C unter Verbrauch von Kryolith und Kohlelektroden zu glutflüssigem Aluminium reduziert. Bei den oxidischen Materialien sind die großtechnischen Hochtemperaturprozesse Kalkbrennen, Glas- und Zementproduktion (4,1 Milliarden Tonnen Zement pro Jahr) gigantische Energieverbraucher und CO<sub>2</sub>-Erzeuger. Doch auch in der Herstellung von spezialisierten Funktionsmaterialien, wie Ferromagneten, Di- und Ferroelektrika oder Supraleitern, kommen hohe Temperaturen zum Einsatz.

Wozu sind die hohen Temperaturen überhaupt erforderlich? In der Regel gilt es, chemische Reaktionen durch Wärmezufuhr zu initiieren, wie beim Feueranzünden. Die Menge an Aktivierungsenergie hängt vom konkreten Fall ab und lässt sich durch die geschickte Wahl der Ausgangsstoffe und den Einsatz von Katalysatoren reduzieren. Am energieintensivsten sind Reaktionen zwischen Feststoffen: Nicht nur die chemische Reaktion kommt erst durch thermische Aktivierung in Gang, auch die schleppende Diffusion von Atomen in Festkörpern gilt es zu beschleunigen. Unter diesem Aspekt sind Synthesen günstiger, die in flüssiger Phase ablaufen, zum Beispiel der Sol-Gel-Prozess. Bei diesem wird eine wasserbasierte Dispersion von



Metalle und Keramiken werden üblicherweise bei über 1000 °C hergestellt (rot). Ressourceneffiziente Verfahren brauchen wesentlich niedrigere Temperaturen (grün).

10 bis 100 Nanometer großen Teilchen (Sol) in ein durchgängiges Netzwerk überführt, dessen Poren das Wasser einschließen (Gel). Um von dort zur Keramik zu gelangen, ist ein Calciniierungsschritt nötig, in dem Lösemittel und organische Bestandteile thermisch entzogen werden. Viele Abscheidungen aus der Gasphase erfordern entweder das energieintensive Verdampfen von Material oder Vorläuferverbindungen (Precursoren), die sich nur mit vergleichsweise viel Energie herstellen lassen.

Es gibt zahlreiche Gründe, sich für alternative Herstellungsmethoden bei niedrigeren Temperaturen zu interessieren. Naheliegend sind ökologische und ökonomische: Ein energie- und ressourceneffizienterer Prozess hilft der Umwelt genauso wie dem Geldbeutel. Das gilt nicht allein für den direkten Materialumsatz, sondern auch für die Synthese-Apparatur bzw. Produktionstechnik. Insbesondere können Niedertemperatur-

## KOMPAKT

- Ziel der Forschung ist es, konventionelle Hochtemperaturprozesse bei Materialsynthesen durch ressourceneffiziente Alternativen bei niedrigeren Temperaturen zu ersetzen.
- Innovative Synthesemethoden eröffnen den Zugang zu einem breiten Spektrum anorganischer Materialien bei Temperaturen zwischen 20 und 250 °C.
- Aus Niedertemperatursynthesen entstehen auch völlig neue Verbindungen.

Prof. Dr. Michael Ruck, Fakultät für Chemie und Lebensmittelchemie, Technische Universität Dresden, Bergstraße 66, 01069 Dresden, michael.ruck@tu-dresden.de

prozesse aus technologischer Sicht wünschenswert oder gar notwendig sein, wenn es um komplexe Produkte geht, die z. B. in der Mikroelektronik thermisch nur begrenzt belastbar sind. Überdies können Niedertemperatursynthesen den Zugang zu thermodynamisch stabilen Niedertemperaturphasen sowie zu kinetisch stabilisierten, metastabilen Phasen eröffnen. Im Gegensatz dazu entstehen in Hochtemperaturprozessen Hochtemperaturphasen, die bei den Synthesetemperaturen thermodynamisch stabil sind. Mithin lässt sich das Spektrum verfügbarer Eigenschaften und Anwendungen verbreitern.

Solche Gedanken sind nicht neu, noch reichen sie aus, die Problematik umfassend zu beleuchten. Insgesamt geht es darum, keine Rohstoffe und Energie zu verschwenden, möglichst nachwachsende Rohstoffe einzusetzen, Abfall zu minimieren, ungefährlichere chemische Synthesen zu entwickeln sowie Substanzen zu verwenden und zu erzeugen, die für die menschliche Gesundheit und die Umwelt wenig oder nicht toxisch sind. Zu diesem Thema gibt es unter Oberbegriffen wie „Green Chemistry“ oder „Sustainable Chemistry“ unzählige wissenschaftliche Zeitschriftenartikel, Bücher und Beiträge in elektronischen Medien. Der effektive Nutzen vieler Vorschläge bleibt allerdings abhängig vom konkreten Anwendungsbezug und dem formulierten Anspruch kritisch zu beurteilen. Fragwürdig sind Verfahren, bei denen Ausgangsmaterialien unter hohem Ressourcenaufwand hergestellt wurden, problematischer Abfall entsteht oder doch noch ein nachfolgender Hochtemperaturschritt nötig ist, um zum eigentlichen Produkt zu gelangen. Ebenso ist die chemische Identität der Produkte allein nicht hinreichend. Beispielsweise entstehen über manche Niedertemperatursynthesen nur Pulver anstatt kompakter Materialien oder Einkristalle.

Als Niedertemperatursynthesen sind im Prinzip alle chemischen Herstellungsmethoden zu verstehen, die eine deutlich geringere Prozesstemperatur benötigen als die etablierten Verfahren. Etwas konkreter geht es um die Synthese anorganischer Materialien im Bereich zwischen Raumtemperatur und 250 °C. Im Folgenden möchte ich Forschungsergebnisse aus vier

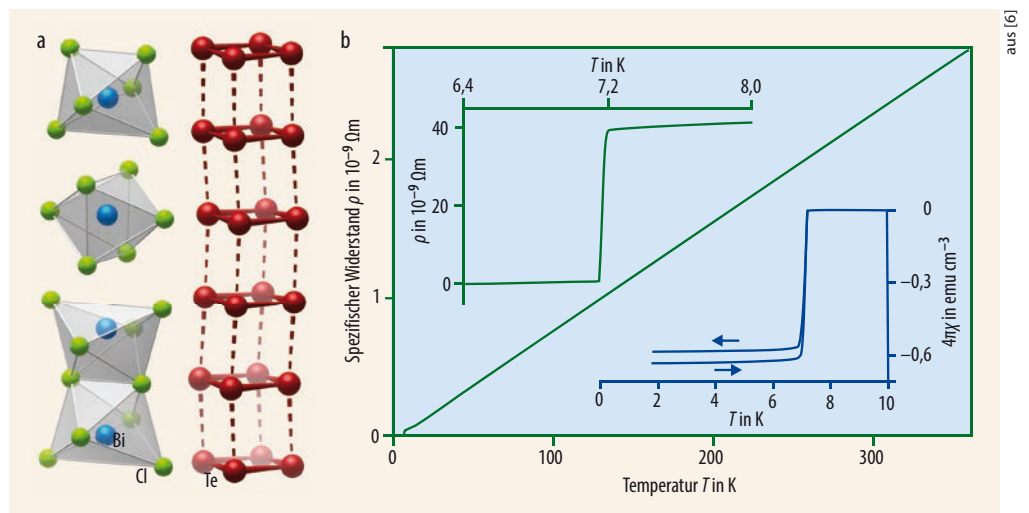
verschiedenen Zugängen zu Niedertemperatursynthesen von anorganischen Verbindungen vorstellen. Diese Auswahl vorwiegend eigener, eher grundlagen- denn anwendungsbezogener Ergebnisse soll das Potenzial dieser Methoden zeigen.

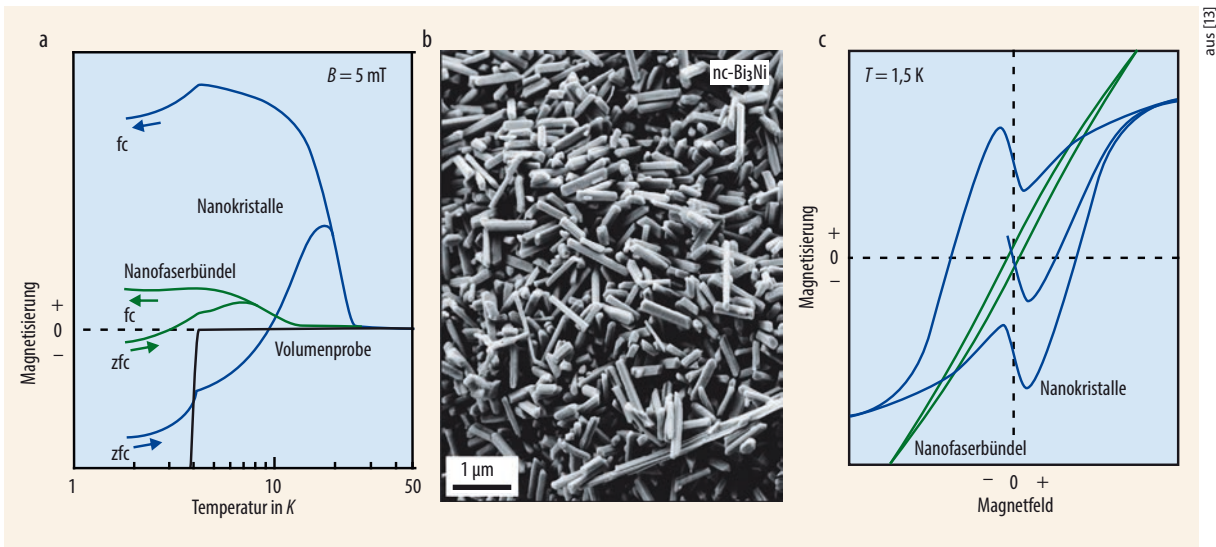
### Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten

Eine ionische Flüssigkeit ist definitionsgemäß ein Salz, dessen Schmelzpunkt unter 100 °C liegt [1]. Typischerweise bestehen ionische Flüssigkeiten aus mindestens einer organischen Komponente, zumeist als Kation. Von den tausenden inzwischen bekannten Substanzen ist eine ganze Reihe kommerziell verfügbar, aber nur wenige werden in größeren Mengen preiswert hergestellt. Wesentliche Charakteristika sind neben einem niedrigen Schmelzpunkt ein vernachlässigbarer Dampfdruck – die Flüssigkeit besteht aus Ionen, nicht aus flüchtigen Molekülen –, eine gute thermische Beständigkeit bis etwa 250 °C, eine hohe elektrische Leitfähigkeit bis zu  $0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  und ein breites elektrochemisches Fenster. Aufgrund der hohen Polarität der Ionen weisen ionische Flüssigkeiten gegenüber den klassischen Lösemitteln besondere Eigenschaften auf. Durch die große Vielfalt an Kombinationen von kationischer und anionischer Komponente lassen sich die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten bedarfsgerecht anpassen.

Sie finden unter anderem Anwendung in der Synthese, in elektrochemischen Prozessen und Solarzellen, in Trennverfahren oder als Schmiermittel. Erstaunlicherweise wurde erst in diesem Jahrtausend begonnen, ihren Nutzen für die anorganische Materialsynthese umfassend zu erforschen. Dennoch ist es der insbesondere in Deutschland intensiven Forschung zur Synthese in ionischen Flüssigkeiten inzwischen gelungen, ein breites Spektrum von bekannten und neuen Materialien auf diesem innovativen Wege herzustellen. Wir konnten zeigen, dass sich bestimmte ionische Flüssigkeiten eignen, um ansonsten schwerlösliche Substanzen unter milden Bedingungen aufzulösen und für nachfolgende chemische Reaktionen verfü-

**Abb. 1**  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$  hat eine inkommensurabel modulierte Kristallstruktur aus quadratischen Tellur-Polykationen, die sich parallel zu Chloridobismutat(III)-Polyedern stapeln (a). Wie temperaturabhängige Messungen des elektrischen Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität zeigen, geht der sehr gute, eindimensionale, metallische Leiter [ $\sigma(300 \text{ K}) = 0,43 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ] bei  $T_c = 7,15 \text{ K}$  in den supraleitenden Zustand (Typ-I) über (b).





**Abb. 2** Als makroskopische Volumenprobe ist  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  ein Pauli-paramagnetisches Metall, das bei 4,1 K in den supraleitenden Zustand übergeht. Das Abkühlen kann im Magnetfeld (fc) und ohne Magnetfeld (zfc) erfolgen (a). Dagegen ordnen sich nanokristalline Pulver desselben Materials ( $\text{nc-Bi}_3\text{Ni}$ ) bei rund 20 K ferromagnetisch an (b), bevor sie bei der gleichen Sprungtemperatur supraleitend

werden. Im supraleitenden Zustand ist eine ferromagnetische Hysterese zu beobachten (c). Ähnliches gilt für Bündel aus  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanofasern, die sich bei einer topotaktischen Reaktion bilden).

bar zu machen. Ein Musterbeispiel ist der polymer aufgebaute rote Phosphor, der im Gegensatz zum molekularen weißen Phosphor wesentlich weniger reaktiv und daher nicht selbstentzündlich, nicht ätzend und nicht umweltgefährdend ist. Aus diesem Grund lässt er sich wesentlich besser handhaben, benötigt aber für chemische Umsetzungen hohe Temperaturen. Die Entdeckung, dass sich roter Phosphor in gängigen ionischen Flüssigkeiten bereits bei 200 °C langsam unter Bildung von reaktiven, sphärischen Nanopartikeln [2] und  $\text{P}_4$ -Molekülen [3] auflöst, ist also sehr hilfreich. Unter solchen, als ionothermal bezeichneten Bedingungen lassen sich innerhalb von Stunden phasenreine Metallphosphide synthetisieren, zum Beispiel das Kupferphosphid  $\text{Cu}_3\text{P}$ , das unter anderem als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien erforscht und als Katalysator in der Rohölraffination eingesetzt wird [3]. Zum Vergleich: Die direkte thermische Umsetzung von Kupfermetall mit rotem Phosphor benötigt 600 bis 800 °C und bleibt selbst nach Tagen noch unvollständig. In ähnlicher Weise ist es möglich, auch andere, wenig reaktive Elemente mit ausgedehnten kovalenten Strukturen, beispielsweise graues Selen, Tellur oder Bismut sowie Edelmetalle wie Gold, Palladium oder Platin, in geeigneten ionischen Flüssigkeiten aufzulösen. Mitunter wird dabei die ionische Flüssigkeit chemisch angegriffen [4]. Selbst ein ansonsten nur in konzentrierten Mineralsäuren lösliches, strukturell hochvernetztes Mineral wie Bismutit (Bismutsulfid,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) reagiert unter ionothermalen Bedingungen in einer ionischen Flüssigkeit und bildet dabei zuvor unbekannte  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Moleküle [5]. Ein Beispiel für eine außergewöhnliche Verbindung, die in einer simplen Reaktion in einer ionischen Flüssigkeit bei Raumtemperatur entstand, ist der eindimensionale Supraleiter  $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0,74}\text{Cl}_4]$ , der nur aus halb- bzw. nichtmetallischen Elementen besteht (Abb. 1) [6].

### Kombinierte Synthese

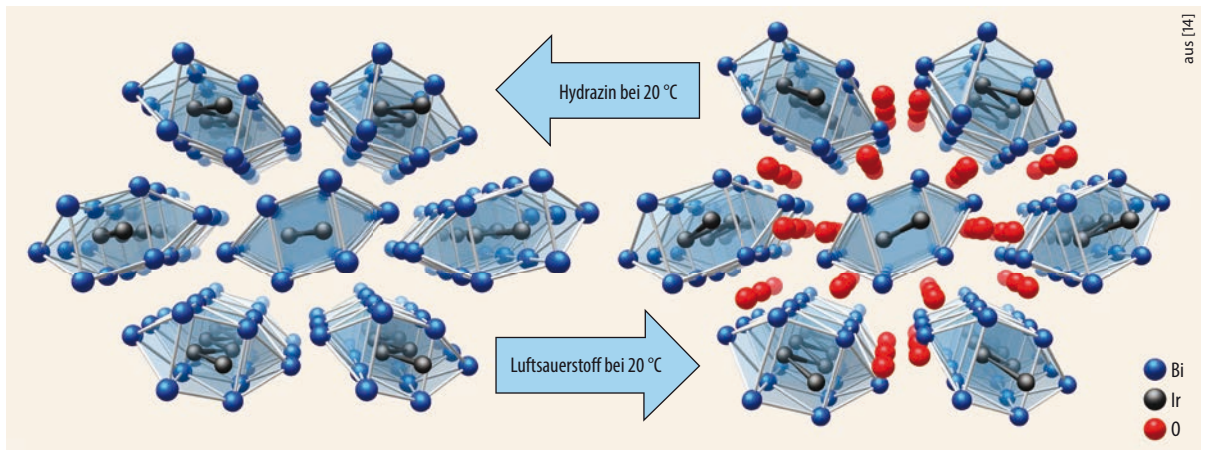
Seit Jahrtausenden nutzt die Menschheit Hochtemperatursalzschnmelzen, so genannte Flussmittel, als ionische Medien, um Schmelzpunkte von Erzen und Glasuren zu senken. So führt beispielsweise der bereits bei der Aluminiumherstellung angesprochene Zusatz von Kryolith ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ , Schmelzpunkt 1000 °C) zu Aluminiumoxid ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Schmelzpunkt 2050 °C) zu einem eutektischen Gemisch, das bei 935 °C schmilzt.

Seit Mitte des 19. Jahrhunderts gibt es die Hydrothermalsynthese [7]. Dabei wird das Reaktionsmedium Wasser in geschlossenen Druckgefäßen, so genannten Autoklaven, auf deutlich über 100 °C erhitzt. Hohe Temperatur und autogener Druck verändern die Lösemitteleigenschaften des Wassers (Ionenprodukt, Viskosität, Dielektrizitätskonstante). Dadurch lassen sich Substanzen, die ansonsten in Wasser nicht löslich sind (z. B. Quarz) auflösen und für die Kristallzüchtung oder für chemische Reaktionen verfügbar machen. Industriell kommen Hydrothermalsynthesen unter anderem für das Fertigen von piezoelektrischen Quarzkristallen und das Herstellen von Zeolithen zur Anwendung.

Die erst wenige Jahre alte Hydroflux-Synthese kombiniert die Alkali-Flussmittel-Synthese mit der Hydrothermalsynthese [8]. Hierzu werden feste Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid mit wenig Wasser versetzt, zum Beispiel im Stoffmengenverhältnis von 1:1, was in etwa einer 56-molaren Lauge entspricht.<sup>1)</sup> Durch den Wasseranteil sinkt der Schmelzpunkt von NaOH oder KOH von 400 bzw. 318 °C auf rund 100 °C. Das beigemischte Wasser ist stark gebunden und entwickelt unter Synthesetemperaturen von 200 bis 240 °C nur einen geringen Druck. Als Reaktionsgefäße genügen mit Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon) ausgekleidete, geschlossene Behälter.

<sup>1)</sup> Molarität ist die Stoffmenge pro Volumen. 56-molare Kaliumlauge bedeutet damit 56 mol KOH in einem Liter wässriger Lösung.





**Abb. 3** Nanokristalle von Bi<sub>3</sub>Ir, die im Mikrowellen-unterstützten Polyolprozess entstanden sind, aktivieren molekularen Luftsauerstoff und lagern diesen als Oxidionen ein. Bei dieser topotaktischen Reaktion bleiben die intermetallischen

Stränge in der Struktur erhalten. Im so gebildeten intermetallischen Suboxid [Bi<sub>3</sub>Ir]O<sub>2-x</sub> sind Platzwechsel der schwach gebundenen Oxidionen mit einer Aktivierungsenergie von nur 80 meV möglich. Der eingelagerte Sauerstoff lässt

sich topochemisch durch Behandlung mit Hydrazin-Lösung bei 20 °C oder mit Wasserstoffgas bei 150 °C vollständig entziehen, wobei wieder die ursprüngliche Struktur der intermetallischen Verbindung auftritt.

Die Hydroflux-Methode ist noch in einer frühen Phase ihrer Entwicklung. Sie hat sich jedoch schon als sehr einfache und effiziente Methode zur Herstellung von Oxiden und Hydroxiden der Übergangsmetalle erwiesen. Beispielweise kann aus preiswertem Eisen(III)nitrat in einem KOH-basierten Hydroflux innerhalb weniger Stunden ein gemischtvalentes, ionenleitendes Kaliumoxoferrat(III,IV) in hoher Ausbeute und Reinheit entstehen. Aus einem gemischten NaOH/Ba(OH)<sub>2</sub>-Hydroflux kristallisiert die Zeolithartige Gerüststruktur Ba<sub>8</sub>(Fe<sub>12</sub>O<sub>24</sub>)Na<sub>y</sub>(OH)<sub>6</sub> · xH<sub>2</sub>O [9]. Auch Tellur(IV)oxid, TeO<sub>2</sub>, disproportioniert unter Hydroflux-Bedingungen, also in einem wasserhaltigen Medium. Es bildet dabei Kristalle der feuchtigkeitsempfindlichen Zintl-Phase K<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, die Tellur in den Oxidationsstufen 0 und -II enthalten. Aus chemischer Sicht ist dies aus gleich zwei Gründen unerwartet: Es überrascht, dass eine feuchtigkeitsempfindliche Verbindung entsteht, obwohl Hydroflux Wasser enthält. Außerdem lässt der Vergleich mit Hydrothermalsynthesen beim Hydroflux oxidative Wirkung erwarten, nicht aber, dass sich ohne Reduktionsmittel eine hochreduzierte Verbindung daraus isoliert.

Offensichtlich sind im Hydroflux nicht nur Hydrierungs- und Säure-Base-Gleichgewichte zu berücksichtigen, sondern auch Redox-Prozesse. Hierbei spielen sicherlich die Autodissoziation des Hydroxids  $2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$  sowie die Sauerstoff-Redoxreihe von Oxid über Peroxid und Superoxid zu Sauerstoff  $2\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{O}_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{O}_2^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4e^-$  eine wichtige Rolle.

### Metallpulver aus der Mikrowelle

Der Polyolprozess, wurde ab etwa 1980 vor allem durch Fernand Fiévet entwickelt und in Teilen patentiert [10]. Er beschreibt die Polyol-vermittelte Synthese metallischer oder metallhaltiger Mikro- und Nanopartikel.

Dabei werden Metallsalze in Polyalkoholen, also organischen Verbindungen, die mehrere Hydroxygruppen (-OH) enthalten, gelöst und bei 180 bis 240 °C zu Metallpartikeln reduziert. Die geschickte Wahl der Reaktionsparameter beeinflusst Keimbildung und Kristallwachstum und steuert somit Gestalt, Größe und Agglomeration der Nanopartikel. Die Mehrzahl der so hergestellten feinen Pulver sind ferromagnetische Metalle (Eisen, Cobalt, Nickel und ihre Legierungen) sowie Edelmetalle (Rhodium, Palladium, Platin, Silber, Gold). Doch auch Pulver von Metalloxiden (Spinellferrite, Kupferoxid, Zinkoxid etc.) und anderen Metallchalkogeniden können so entstehen. Sie finden Anwendung in Kompositen mit hoher Permeabilität, in Speichermedien, in Permanentmagneten, aber auch für biomedizinische Zwecke wie Magnetresonanztomographie, therapeutische Hyperthermie oder Wirkstoffverabreichung.

Unsere Idee bestand im Einsatz einer Mikrowelle, um die Reaktionslösung zu erwärmen. Im Unterschied zur konventionellen Wärmezufuhr von außen setzt die Mikrowelle ihre Energie direkt in der Lösung frei. Durch die homogenere Temperaturverteilung sind die Reaktionsbedingungen einheitlicher, was direkt zu gleichförmigeren Produkten führt. Darüber hinaus sollte sich bei der Bildung metallischer Partikel die Ankopplung der Leitungselektronen an das elektromagnetische Wechselfeld einstellen. Die Metallpartikel fungieren somit als Hotspots in der Reaktionslösung und begünstigen das Kristallwachstum.

Tatsächlich erhielten wir aus dem Mikrowellen-unterstützten Polyolprozess in vielen Fällen mikro- oder nanokristalline Metallpulver in hoher Ausbeute, in hoher Reinheit, geringer Agglomeration, schmaler Partikelgrößenverteilung, in sehr guter Kristallinität und mit einheitlich ausgeprägten Kristallformen. Durch gleichzeitige Reduktion zweier Metallsalze gelang es, rund 50 verschiedene intermetallische Verbindungen herzustellen [11]. Um die getrennte Fällung

der beiden Metalle oder die Bildung von Kern-Schale-Partikeln zu vermeiden, gilt es, die aus verschiedenen Redoxpotentialen resultierenden Reaktivitätsunterschiede zwischen den Komponenten auszugleichen. Dafür ist es erforderlich, die Salzkonzentrationen und den pH-Wert, die Reaktionstemperatur und -zeit zu optimieren sowie in einigen Fällen kinetische Inhibitoren wie Ölsäure oder Oleylamin hinzuzufügen. Auf diese Weise stellten wir zum Beispiel alle Phasen des Systems Bismut-Palladium als Pulver mit Teilchengrößen zwischen 10 und 1000 nm phasenrein her, darunter auch einige, die nur bei hohen Temperaturen stabil sind. Der Unterschied in den Standard-Potentialen für Bismut und Palladium beträgt immerhin 0,6 V. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen 170 und 240 °C, die Reaktionszeit bei 10 bis 60 Minuten. Im Vergleich dazu benötigt die konventionelle Kristallisation aus der Schmelze 500 bis 1000 °C und liefert keine kleinen Partikel, sondern einen kompakten Regulus.

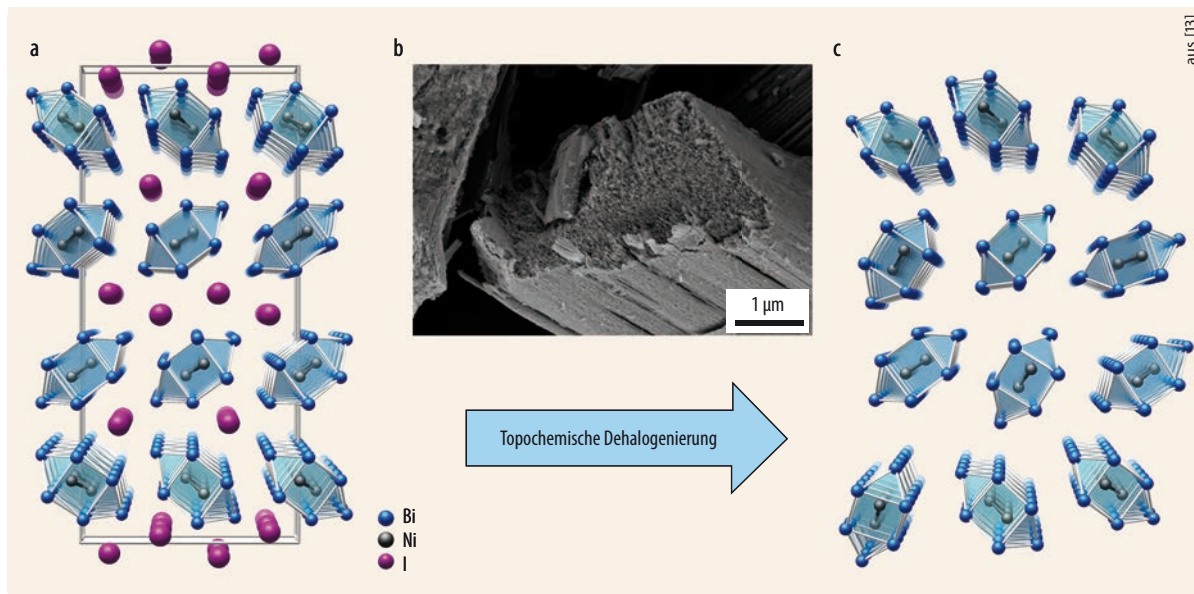
Die große Oberfläche von mikro- und nanokristallinen Metallpulvern wirkt sich auf deren chemische und physikalische Eigenschaften aus. So erwies sich nanokristallines (nano crystalline, nc) BiRh als exzellenter Katalysator für die Semihydrierung von Acetylen, einer wichtigen Vorstufe in der großtechnischen Produktion von Polyethylen [12]. Aus dem Mikrowellen-unterstützten Polyolprozess erhaltene Pulver von nc-Bi<sub>3</sub>Ni und nc-Bi<sub>3</sub>Ir zeigten physikalisch bzw. chemisch außerordentliche Eigenschaften. nc-Bi<sub>3</sub>Ni ist eines der wenigen Beispiele für einen ferromagnetischen Supraleiter (Abb. 2) [13], während das strukturgleiche nc-Bi<sub>3</sub>Ir in der Lage ist, bei Raumtemperatur Luftsauerstoff zu aktivieren und als Oxidionen einzulagern (Abb. 3) [14]. Dabei

bildet sich das metallische Suboxid [Bi<sub>3</sub>Ir]O<sub>2-x</sub> – der erste Sauerstoffionenleiter, der bei Raumtemperatur nutzbar ist.

### Topotaktisch umgewandelt

Die bereits für das Paar Bi<sub>3</sub>Ir/[Bi<sub>3</sub>Ir]O<sub>2-x</sub> angesprochenen topotaktischen Reaktionen gehören zur Untergruppe der topochemischen Reaktionen. Erstere laufen im Inneren eines Feststoffs ab. Kennzeichnend für sie ist, dass die Kristallstrukturen und Texturen der Ausgangsverbindung und des Reaktionsprodukts in engem Zusammenhang stehen. In vielen Fällen sind sie mit einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Feststoffs verbunden. Letzteres bedeutet einen Stoffaustausch mit der Umgebung, einen Masse-transport durch den Kristall und meist auch eine Volumenänderung des Feststoffs. Ein- und Auslagerung von Atomen oder Molekülen in bzw. aus Batterie-Elektroden oder mikro-/mesoporösen Materialien (Absorber, Katalysatoren) bilden eine bedeutsame und viel erforschte Gruppe topochemischer Reaktionen.

Mittels topotaktischer Reaktionen lassen sich auch Verbindungen herstellen, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind (Abb. 4). Häufig sind die Reaktionsprodukte metastabil, also thermodynamisch instabil, aber ihr Zerfall in die thermodynamisch stabilen Phasen ist kinetisch gehemmt. Durch Zuführen von Aktivierungsenergie, zum Beispiel durch Erwärmen, stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, also der Zerfall der metastabilen Phase. Folglich sollte der Energieeintrag bei der topochemischen Synthese

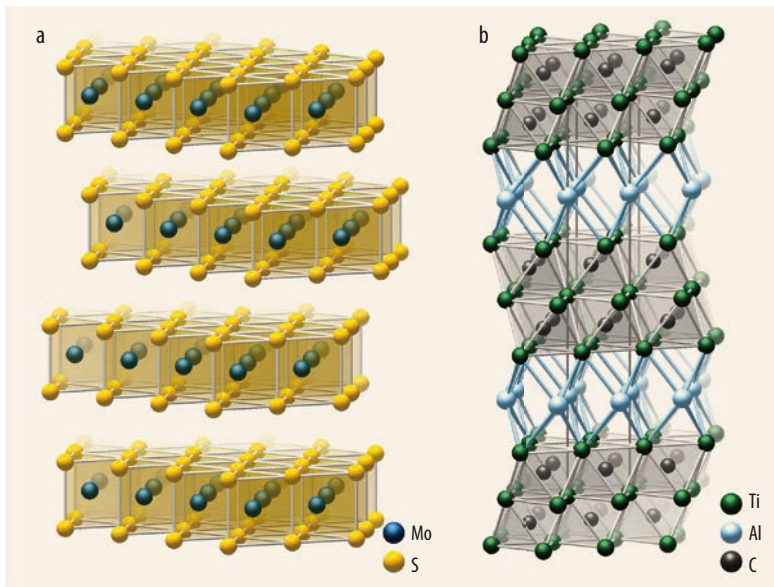


**Abb. 4** Mit einer topotaktischen Reaktion bei Raumtemperatur lässt sich aus Bismut-Nickel-Iodid (Bi<sub>3</sub>Ni)<sub>4</sub>I<sub>3</sub> durch Auslaugung mit einem starken Reduktionsmittel das Iod vollständig entfernen (a). Dabei bestehen die ursprünglichen Kristalle makroskopisch fort, erweisen sich aber als mikroporös und röntgenamorph

(b). Aus der Struktur des Ausgangsmaterials verbleiben die intermetallischen Bi<sub>3</sub>Ni-Stränge (Durchmesser ca. 0,6 nm) und ihre parallele Ausrichtung zueinander, jedoch mit willkürlicher Orientierung um ihre Längsachse und mit viel Zwischenraum, den zuvor die Iod-Ionen eingenommen haben (c). Durch die

große innere Oberfläche haben die porösen Bi<sub>3</sub>Ni-Faserbündel ähnliche physikalische Eigenschaften wie das nc-Bi<sub>3</sub>Ni aus dem Polyolprozess (ferromagnetischer Supraleiter). Erst langes Tempern knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur verdichtet die Faserbündel in eine kompakte Kristallstruktur.





**Abb. 5** Beispiele für kristalline Substanzen, aus denen sich durch Delaminierung 2D-Materialien gewinnen lassen: Im MoS<sub>2</sub>-Kristall sind die dreiatomigen Schichten nur über schwache van-der-Waals-Kräfte gebunden (a). Werden diese mechanisch oder chemisch überwunden, so entstehen Einzelschichten. Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> besitzt keine vorgeprägte van-der-Waals-Lücke (b). Das Herauslösen der Aluminiumatome generiert jedoch eine solche.

gering sein; es handelt sich also ebenfalls um Nieder-temperatursynthesen. Darüber hinaus eröffnen topochemische Reaktionen einen wichtigen Zugang zu zweidimensionalen (2D) Materialien mit kristallinem Aufbau. Diese bestehen im Grenzfall aus Einzelschichten, die nur ein oder wenige Atome dick sind. Bisherige Anwendungen für 2D-Materialien liegen im Bereich Mikroelektronik, Batterien und Komposite. Gut etabliert ist die chemische Delaminierung von Graphit zu Graphen sowie von schichtartig aufgebauten Übergangsmetallchalkogeniden (z. B. Molybdändisulfid, MoS<sub>2</sub>, **Abb. 5**). Selbst Substanzen, die keine van-der-Waals-Lücken als vorgeprägte Spaltebenen aufweisen, z. B. der hochschmelzende Hartstoff Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, eignen sich für einen solchen Prozess (**Abb. 5**). Im konkreten Fall löst Erhitzen in Flusssäure den Aluminiumanteil heraus, und es verbleiben stabile, nur fünf Atome dicke, metallisch leitende Titancarbid-Schichten, die mit Hydroxid- und Fluorid-Anionen belegt sind [15].

## Ausblick

Leicht erkennbar gehören die vorgestellten Niedertemperatursynthesen noch in den Bereich der erkenntnisorientierten Grundlagenforschung. Neben den genannten Methoden gibt es viele weitere Ansätze, die bis zur Biosynthese reichen. In allen Fällen steht die Übertragung auf zumindest einige der eingangs genannten, volkswirtschaftlich wichtigen Konstruktions- und Funktionswerkstoffe aus. Derzeit gilt es, die dahinter stehende Chemie in ihren Möglichkeiten auszuloten und zu verstehen und natürlich auch interessante Eigenschaften an neuen Verbindungen zu entdecken. Die große Herausforderung für eine nicht allzu ferne Zukunft wird sein, die konventionellen Hochtemperaturprozesse auf den Prüfstand zu stellen und ressourceneffiziente Alternativen zu etablieren. Dazu sind aber größere Konsortien aus Forschung, Industrie und Politik notwendig.

## Danksagung

Die hier nur cursorisch vorgestellten Forschungsergebnisse wären nicht zustande gekommen ohne den engagierten Einsatz vieler Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter sowie ohne die fruchtbare Zusammenarbeit mit zahlreichen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere aus der Physik. Ihnen allen sei herzlich gedankt.

## Literatur

- [1] P. Wasserscheid und T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2007)
- [2] M. F. Groh et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **24**, 3991 (2015)
- [3] M. Lê Anh et al., *Dalton Trans.* **46**, 15004 (2017)
- [4] M. F. Groh et al., *Int. J. Mol. Sci.* **17**, 1452 (2016)
- [5] M. F. Groh et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **641**, 279 (2015)
- [6] E. Ahmed et al., *Angew. Chem.* **124**, 8230 (2012)
- [7] A. Rabenau, *Angew. Chem.* **97**, 1017 (1985)
- [8] W. M. Chance et al., *Inorg. Chem.* **52**, 11723 (2013)
- [9] A. M. Latshaw et al., *Angew. Chem.* **128**, 13389 (2016)
- [10] F. Fiévet und R. Brayner, in: R. Brayner, F. Fiévet und T. Coradin (Hrsg.), *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*, Springer, London (2013), S. 1
- [11] J. Teichert et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **42**, 4930 (2017)
- [12] D. Köhler et al., *Chem. Mater.* **24**, 1639 (2012)
- [13] T. Herrmannsdörfer et al., *Phys. Rev. B* **83**, 140501 (2011)
- [14] M. Heise et al., *Angew. Chem.* **126**, 7472 (2014)
- [15] M. Naguib et al., *ACS Nano* **6**, 1322 (2012)

## DER AUTOR

**Michael Ruck** studierte Chemie an der Universität (TH) Karlsruhe. Nach dem Diplom 1989 ging er als Stipendiat an das Max-Planck-Institut für Festkörperforschung und schloss seine Promotion 1991 an der Universität Stuttgart ab. Er habilitierte sich 1997, wiederum in Karlsruhe, und folgte nach einer Zeit als Heisenberg-Stipendiat im Jahr 2000 einem Ruf an die TU Dresden. Seit 2010 ist er Fellow des Max-Planck-Instituts für Chemische Physik fester Stoffe. Er ist Initiator und Sprecher des DFG-Schwerpunktprogramms „Materialsynthese nahe Raumtemperatur“ (SPP 1708). Seine Forschungsschwerpunkte sind u. a. innovative Materialsynthesen, insbesondere von metallreichen Verbindungen, sowie Zusammenhänge zwischen Strukturen, chemischen Bindungen und Stoffeigenschaften.

