

Metastabile Festkörper – Terra Incognita wartet auf ihre Entdeckung

Claus Feldmann*



Claus Feldmann,
Professor am Karlsruher
Institut für Technologie
(KIT)

Festkörperreaktionen sind typischerweise durch hohe Temperaturen ($>500^\circ\text{C}$) und lange Reaktionszeiten (einige Stunden bis Wochen) gekennzeichnet. Beides lässt sich unmittelbar auf die deutlich geringeren Diffusionskoeffizienten ($D \approx 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) in Festkörpern im Vergleich zu fluiden Phasen ($D \approx 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) zurückführen und verdeutlicht den maßgeblichen Unterschied zwischen Festkörperreaktionen und lösungsbasierter Chemie. Die hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten konventioneller Festkörperreaktionen bedingen darüber hinaus eine thermodynamische Reaktionskontrolle – und folglich die Bildung der thermodynamisch stabilsten Produkte.

Der fundamentale Unterschied zwischen thermodynamischer und kinetischer Reaktionskontrolle lässt sich mit einer einfachen Frage verdeutlichen: Wie sähe die organische Chemie unter thermodynamischer Kontrolle aus? Sie wäre beschränkt auf Produkte wie elementaren Kohlenstoff, Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff. Die virtuose Modifizierung funktioneller Gruppen unter Beibehaltung des Molekülgerüsts, wie sie für die Chemie von Molekülen charakteristisch ist, gelingt hingegen nur unter kinetischer Reaktionskontrolle.

Wie beschleunigt man eine Festkörperreaktion?

Die Synthese metastabiler Festkörper (M) ist umso schwieriger, je kleiner die

Aktivierungsbarriere (E_A) zwischen zwei festen Phasen eines Phasensystems ist. Wie ein Bergsteiger von einer sicheren Felsspalte zur nächsten klettert, muss ein Chemiker seine Synthesestrategie sorgfältig planen, um den gewünschten metastabilen Festkörper in der globalen Energielandschaft zu erreichen (Abbildung 1). Bei hohen Reaktionstemperaturen werden die meisten Aktivierungsbarrieren überschritten – der Bergsteiger würde ins globale Energiedreieck des Systems (T) stürzen. Da die temperaturgetriebene Diffusion von Atomen/Ionen im festen Gitter kein gangbarer Weg ist, bleibt die Frage, wie die Reaktion von Festkörpern stattdessen bei niedrigen Temperaturen beschleunigt werden kann.

Während die Festkörperchemie im engeren Sinne die Interdiffusion ohne Beteiligung fluider Phasen (Flüssigkeit oder Gas) beschreibt, gibt es im weiteren Sinne sehr wohl Strategien, um Festkörperreaktionen unter Beteiligung fluider Phasen zu beschleunigen: z.B.

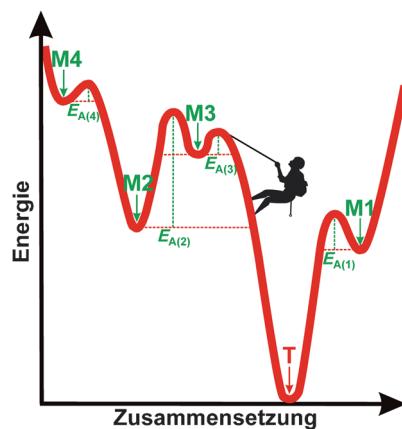


Abbildung 1. Energiediagramm eines Phasensystems mit dem globalen Minimum (T) und lokalen Minima metastabiler Festkörper (M).

chemische Transportreaktionen, Hydro-/Solvothermalysynthesen und Reaktionen in Salz- oder Metallschmelzen.

Die Beteiligung fluider Phasen – insbesondere von Lösungsmitteln – ist der Schlüssel zu kinetisch kontrollierten Reaktionen und metastabilen Festkörpern. Allerdings verhalten sich unpolare Lösungsmittel häufig inert, wogegen polare Lösungsmittel zu einer irreversiblen Koordination und/oder einer Auflösung des Festkörpers unter Zersetzung führen können. Inzwischen gibt es aber auch für Festkörper Modifizierungsstrategien von ähnlicher Virtuosität wie in der Molekülchemie.

Wege zu metastabilen Festkörpern

Nanopartikel als Zwischenstufe zwischen endlichem Molekül und unendlichem Festkörper sind offensichtlich für kinetisch kontrollierte Mehrstuifenreaktionen prädestiniert. Basierend auf dem LaMer-Modell zu Keimbildung und -wachstum können Größe und Form nanoskaliger Festkörper heute mit bemerkenswerter Präzision kontrolliert werden. Die Form schließt dabei Kugeln, Hohlkugeln, Rasseln, Würfel, Oktaeder, Tetrapoden, Seesterne und viele weitere Erscheinungsformen metastabiler Festkörper ein. Aufbau und chemische Zusammensetzung erweitern die Möglichkeiten mit z. B. Kern-Schale-, Janus-artigen und gestapelten Strukturen. Exfoliationstechniken erlauben eine gezielte Packung einzelner Schichten, die nahezu beliebigen schichtförmigen Ausgangsmaterialien entnom-

[*] Prof. Dr. C. Feldmann
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15
76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: claus.feldmann@kit.edu

men wurden. Die Zusammensetzung vieler Nanomaterialien ist zudem als Volumenphase unbekannt. Insbesondere die Katalyse gewinnt aktuell sehr durch neue intermetallische Phasen und Legierungen, die nur kinetisch kontrolliert zugänglich sind. Nanopartikel können heute ähnlich virtuos modifiziert werden wie Moleküle: Sie können selektiv mit Mehrschalenstrukturen umgeben werden; Kern-Schale-Strukturen lassen sich durch Herauslösen des Partikelkerns in Hohlkugeln umwandeln; Metallnanopartikel können zum Metalloxid oxidiert, nachfolgend zum Metallnitrid und schließlich zurück zum ursprünglichen Metall umgesetzt werden. Bei allen diesen Folgereaktionen bleiben selbstverständlich Partikelgröße und -form erhalten – analog zum Kohlenstoffgerüst organischer Moleküle. Neue Strukturen und Zusammensetzungen metastabiler Festkörper lassen sich zudem durch Anordnen von Nanopartikeln in hoch periodischen 3D-Supergittern entwerfen. Nanopartikel als „Superatome“ stehen in der Forschung erst am Anfang, werden aber bereits als Erweiterung des Periodensystems bezeichnet.

Ionische Flüssigkeiten bieten einzigartige Synthesemöglichkeiten unter quasi gasähnlichen Bedingungen bei niedrigen Temperaturen. Ihre herausragenden Merkmale sind das große Volumen und die geringe Koordinationsfähigkeit der konstituierenden Kationen und Anionen. Obwohl sie direkt mit klassischen eutektischen Salzschmelzen verwandt sind, sind bei ihnen Reaktionstemperatur, Korrosivität und Tendenz zu Koordination/Einbau der Salzbestandteile erheblich geringer. Die Synthese einer chlathratartigen Germaniummodifikation, ungewöhnlicher Koordinationsverbindungen und Cluster sowie neuer halogenreicher Verbindungen zeigt ebenso wie die ionothermale Synthese metallorganischer Netzwerke eindrucksvoll das Potenzial ionischer Flüssigkeiten für die Synthese metastabiler Festkörper. Angesichts des enormen elektrochemischen Fensters einiger ionischer Flüssigkeiten haben wir erst einen flüchtigen Blick auf deren Potenzial geworfen. Selbst elementares Cäsium und Fluor könnten in ionischen Flüs-

sigkeiten umgesetzt werden, und auch die elektrochemische Herstellung von Al, Na oder F₂ unter 100°C scheint möglich.

Wegen der hohen Aktivierungsenergien reagieren Festkörper meist erst bei hohen Temperaturen. Obwohl aufwendig und zeitintensiv bietet die plasma-induzierte Coabscheidung reaktiver Atome auf einem kalten Substrat einen alternativen Zugang zu metastabilen Festkörpern. So entsteht beim sanften Erwärmen statistischer Feststoffgemische aus Na- und N-Atomen Na₃N. Ist die Existenz eines solchen metastabilen Festkörpers erst belegt, finden sich häufig alternative Wege für eine einfachere Herstellung in größeren Mengen.

Komposite und Hybride vereinen das Beste aus zwei oder mehr Festkörpern. So kann SiO₂ Fluoreszenz, Superparamagnetismus, ungepaarte Elektronen-spins, pH-Erkennung oder Freisetzung von Medikamenten zeigen, wenn Fluoreszenzfarbstoffe, Eisenoxidnanopartikel, Radikale, pH-Indikatoren bzw. Pharmazeutika eingebaut oder angeheftet wurden. Vielfältige Eigenschaften und Funktionen können so unabhängig voneinander in einem einzigen Festkörper kombiniert werden. Damit wird echte Multifunktionalität bei sehr ähnlichen Material- und Synthesekonzepten erreicht. Die Modifizierung der Komposite und Hybride, bei denen es sich meist um nano- bis mesoskalige Festkörper handelt, kann wiederum sehr ähnlich zu Mehrstufenreaktionen mit Molekülen durchgeführt werden.

Die unvorhersehbare große Zahl metastabiler Festkörper macht eine verlässliche Vorhersage existierender Phasen und deren erwarteten Eigenschaften essenziell. Die quantenmechanische Thermochemie liefert heute tatsächlich Strategien für ein rationales Design von Festkörpern. So können thermochemische Daten (z.B. freie Enthalpie) und Strukturmodelle durch voraussetzungsfreie Erkundung der Energiedlandschaft gewonnen werden. Sogar Aktivierungsenergien, Schwingungsfrequenzen oder Curie-Temperaturen werden durch Ab-initio-Methoden recht genau zugänglich. Die Quantenchemie wird das Ex-

periment nicht ersetzen – sie stimuliert es vielmehr, so wie es für den Bergsteiger von Vorteil ist, die Gipfelposition zu kennen, insbesondere wenn weit mehr Gipfel auf die Erstbesteigung warten als gedacht. Wer würde andernfalls über NaCl mit der Koordinationszahl fünf für Na⁺ und Cl⁻ nachdenken? Mit dem Wissen, dass eine solche Phase als metastabiler Festkörper existieren könnte, wird ein findiger Experimentator diese eines Tages herstellen.

Warum metastabile Festkörper?

Eine zentrale Frage bleibt: Benötigen wir eine große Zahl neuer metastabiler Festkörper? Für einen Wissenschaftler ist diese Überlegung gleichbedeutend mit der Frage an den Bergsteiger, ob ein nicht bestiegner Gipfel von der Erstbesteigung ausgeschlossen sein sollte. Für einen Chemiker ist eine neue Verbindung Terra Incognita: die Synthese entspricht dem Pfad, dem man folgt, der Existenznachweis gleicht dem Gipfelkreuz, und die Materialeigenschaften stellen die unbekannte Landschaft dar, die es zu überblicken gilt. Wissenschaftler agieren jedoch nicht auf eigenes Risiko: Forschung erfordert (öffentliche) Förderung; neue Verbindungen bedingen Risiken bezüglich Toxizität und Umweltsicherheit. Die Wissenschaft muss zeigen, dass neue Verbindungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften zur Lösung der künftigen Herausforderungen notwendig sind. Vor diesem Hintergrund werden Funktionsmaterialien wie Halbleiter für Solarzellen, Ionenleiter für Hochleistungsbatterien, Thermoelektrika, poröse Materialien für Gassorption und -trennung, Nanopartikel für die medizinische Bildgebung und Therapie, Leuchtstoffe, Sensoren, Katalysatoren und Photokatalysatoren, Magnete, transparente Oxidleiter oder Farbpigmente intensiv diskutiert. Die allermeisten dieser Materialien sind metastabile Festkörper. Viele weitere warten auf ihre Entdeckung, die notwendigerweise vor der Erkundung von Eigenschaften und Funktion erfolgen muss, ebenso wie die Erstbesteigung eines Berggipfels unmöglich ist, bevor man die umgebende Landschaft überblicken kann.