



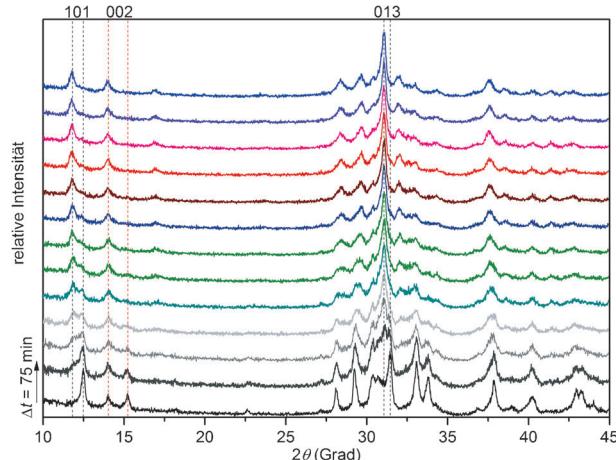
# Ein metallischer Raumtemperatur-Sauerstoffionenleiter\*\*

Martin Heise, Bertold Rasche, Anna Isaeva, Alexey I. Baranov, Michael Ruck,\* Konrad Schäfer, Rainer Pöttgen, Jens-Peter Eufinger und Jürgen Janek

**Abstract:** Nanopartikel von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ , die aus einem mikrowellenunterstützten Polyol-Prozess erhalten wurden, aktivieren molekularen Luftsauerstoff bei Raumtemperatur und interkalieren diesen reversibel als Oxidionen. Die eng verwandten Strukturen von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  und  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  ( $x \leq 2$ ) wurden mittels Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie und quantenchemischer Modellierung charakterisiert. In dem topochemisch gebildeten Suboxid bleiben die intermetallischen Strukturmotive vollständig erhalten. Zeit- und temperaturabhängige Untersuchungen der Sauerstoffaufnahme in einer sauerstoffgefüllten Kammer ergeben eine Aktivierungsenergie für die Sauerstoffionendiffusion (84 meV), die um eine Größenordnung geringer ist als in allen bisher bekannten Materialien.  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  ist der erste metallische und zugleich der erste Raumtemperatur-Sauerstoffionenleiter.

Interkalationschemie wird typischerweise mit Schichtverbindungen wie Graphit, Übergangsmetallchalcogeniden, Hydrotalciten oder Tonmineralen assoziiert.<sup>[1-4]</sup> Die elektrochemische Einlagerung von Lithium wurde und wird immer noch intensiv für die Anwendung in Batterien untersucht. Phänomenologisch gilt dies auch für Sauerstoff und nicht-stöchiometrische Oxide, z.B. für Festoxidbrennstoffzellen oder Sensoren. Eine entsprechende vollständig reversible Sauerstoffaufnahme in eine intermetallische Verbindung war bislang unbekannt.

Im Folgenden berichten wir über die bislang nicht charakterisierte intermetallische Verbindung  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ , die in nanopartikulärer Form bei Raumtemperatur spontan Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Hierbei handelt es sich nicht um die triviale Bildung von gewöhnlichen Oxiden, sondern um eine schnelle topochemische Redoxinterkalation von molekularem Luftsauerstoff. Dieser Prozess kann problemlos mit Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD; Abbildung 1) ver-



**Abbildung 1.** Röntgenpulverdiffraktogramme der zeitabhängigen Oxidation von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  zu  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  bei Raumtemperatur. Der Prozess führt zur Aufweitung des Kristallgitters, was z. B. anhand der Verschiebung der Reflexe 002 und 101 zu kleineren Winkeln verfolgt werden kann. Das Zeitintervall zwischen den einzelnen Messungen betrug 75 min. Weitere Diffraktogramme für  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  und für  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  nach 15 h bzw. nach einerjähriger Lagerung an Luft sind in den Abbildungen S1–S3 gezeigt.

folgt werden: Innerhalb weniger Stunden wird das Beugungsbild der intermetallischen Verbindung durch das einer Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  ( $x \leq 2$ ) ersetzt. Dabei bleiben die Intensitäten der Reflexe zumeist unverändert, die Beugungswinkel werden jedoch kleiner. Wirtsstruktur und oxidierte Phase bestehen aus  $[\text{Bi}_3\text{Ir}]$ -Stäben (Abbildung 2), wobei die Einlagerung von Sauerstoff die Elementarzelle vergrößert. Die Redoxinterkalation ist vollständig reversibel. Durch Umsetzung von  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  mit Hydrazin bei Raumtemperatur oder mit Wasserstoff bei 150 °C

[\*] M. Heise, B. Rasche, Dr. A. Isaeva, Dr. A. I. Baranov, Prof. Dr. M. Ruck

Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie  
Technische Universität Dresden  
01062 Dresden (Deutschland)

E-Mail: michael.ruck@tu-dresden.de

Prof. Dr. M. Ruck  
Max Planck Institut für Chemische Physik fester Stoffe  
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

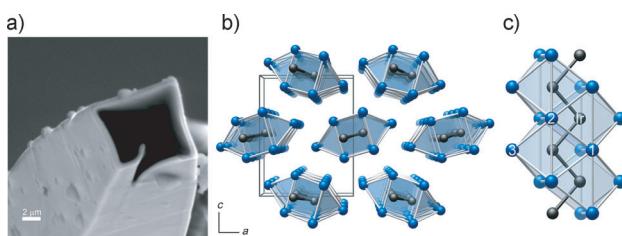
K. Schäfer, Prof. Dr. R. Pöttgen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Universität Münster

Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)

J.-P. Eufinger, Prof. Dr. J. Janek  
Institut für Physikalische Chemie  
Justus-Liebig-Universität Gießen  
Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen (Deutschland)

[\*\*] Wir danken Dr. I. Kunert (TU Dresden) für DSC-Messungen. Wir sind dem ZIH der TU Dresden für die Bereitstellung der Rechen-technik verbunden. Wir danken Prof. U. Kaiser, Prof. C. T. Koch und Dr. D. Geiger (Universität Ulm) für die Hilfe bei der Durchführung der TEM-Untersuchungen und Herrn E. Schmid (Universität Ulm) für die Ultramikrotomie unserer Proben. Wir danken außerdem Dr. U. Burkhardt (MPI CPfS) für EDX- und WDX-Spektren, Dr. G. Auf-fermann (MPI CPfS) für ICP-OES-Messungen und Dr. T. Leichtweiss (Universität Gießen) für XPS-Spektren. Wir sind Dipl.-Ing. U. C. Rodewald (Universität Münster) für die Einkristalldatensammlung verbunden. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsge-meinschaft gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402244> zu finden.



**Abbildung 2.** Kristallmorphologie und Struktur von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ . a) Hohlröhren aus verwachsenen  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ -Kristallen, die aus einer Bismutschmelze erhalten wurden. b) Kristallstruktur von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  mit pseudo-hexagonaler Packung von  $\frac{1}{2}[\text{IrBi}_{6/3}\text{Bi}_{1/1}]$ -Stäben. c) In einem Stab sind die Iridiumatome durch sieben Bismutatome in Form eines überdachten trigonalen Prismas koordiniert. Die Prismen sind über ihre Rechteckflächen verknüpft, sodass die Iridiumatome eine Zickzackkette bilden.

wird der Sauerstoff entfernt und die Ausgangsstruktur der intermetallischen Verbindung wiederhergestellt.

Dass die reversible Sauerstoffabsorption durch  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  noch nicht früher entdeckt wurde, liegt unter anderem daran, dass diese intermetallische Verbindung nur schwer zugänglich ist. Die übliche metallurgische Herangehensweise, Kristallisation aus einer homogenen Hochtemperaturschmelze, ist aufgrund der drastischen Unterschiede in den fundamentalen physikalischen Eigenschaften der beiden Elementen enorm erschwert: Bismut verdampft 800 K unterhalb der Schmelztemperatur von Iridium (2410°C)!<sup>[5]</sup> Auch ist Iridium in flüssigem Bismut bei 1100°C zu lediglich 3 % löslich. Ältere Erkundungen des Systems Bi-Ir mittels Schmelzreaktionen und anschließendem Tempern führten auf die binären Phasen  $\text{Bi}_2\text{Ir}$  und  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ , denen anhand von Debye-Scherrer-Aufnahmen die Strukturtypen  $\text{CoSb}_2$  und  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  zugeordnet wurden.<sup>[6,7]</sup> In späteren Untersuchungen von Übergangsmetall-Arsenopyriten konnten  $\text{Bi}_2\text{Ir}$  oder andere binäre Bi-Ir-Phasen jedoch nicht reproduziert werden, weder durch Temperung noch durch chemische Transportreaktionen.<sup>[8]</sup>

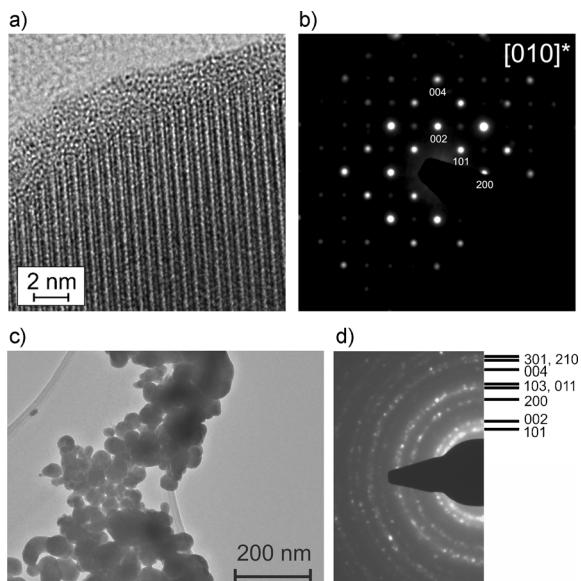
Eine Option für die Synthese binärer Bismut-Iridium-Verbindungen könnte die Anwendung von hohem Druck sein, um in Analogie zur Synthese von  $\text{Bi}_3\text{Co}$ ,<sup>[9]</sup> das unter Normaldruck nicht zugänglich ist, das Verdampfen von Bismut zu unterdrücken. Bis jetzt konnte durch diese Methode jedoch kein  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  erzeugt werden. Alternativ kann Iridium in reaktiveren Formen bereitgestellt werden: Wir erhielten Einkristalle von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  in geringer Ausbeute aus der intermetallischen Vorläuferverbindung  $\text{Sm}_3\text{Ir}_3\text{Sb}_7$ , welche in geschmolzenem Bismut bei 1100°C gelöst wurde, sowie phasenreine Proben von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ -Nanopartikeln durch Reduktion von Metallsalzen in einem mikrowellenunterstützten Polyol-Prozess bei 230°C. Die letztere Methode hatte sich schon in der Synthese phasenreiner  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{Bi}_2\text{Ir}$ ,<sup>[11]</sup> und  $\text{BiRh}$ -Nanopartikel bewährt.<sup>[12]</sup> Während die Gestalt der Nanopartikel unauffällig ist, zeigten die aus dem Flussmittel erhalten größeren Kristalle die ungewöhnliche Verwachsungsmorphologie hohler, quadratischer Röhren (Abbildung 2a).

Röntgendiffraktometrie an Einkristallen, welche ausgehend von intermetallischen Vorstufen erhalten wurden, bestätigte den vorhergesagten orthorhombischen ( $Pnma$ )  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Strukturtyp (Abbildung 2b) mit den Gitterkonstanten

$a = 8.970(2)$  Å,  $b = 4.190(6)$  Å und  $c = 11.511(5)$  Å ( $V = 432.6(1)$  Å<sup>3</sup>) bei 20°C. Für die Nanopartikel wurden geringfügig andere Gitterparameter von  $a = 8.900(2)$  Å,  $b = 4.170(1)$  Å und  $c = 11.602(3)$  Å ( $V = 430.6(2)$  Å<sup>3</sup>) bestimmt (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Iridiumatome sind durch sieben Bismutatome in Form eines überdachten trigonalen Prismas koordiniert. Die Bi-Ir-Abstände reichen von 2.76 bis 2.92 Å, sind also größer gleich der Summe der Kovalenzradien<sup>[5]</sup> von 2.78 Å. Durch Flächenverknüpfung der trigonalen Prismen werden  $\frac{1}{2}[\text{IrBi}_{6/3}\text{Bi}_{1/1}]$ -Stäbe gebildet (Abbildung 2c). Die Iridiumatome formen Zickzackketten mit einem kleinen Ir-Ir-Abstand von 2.80 Å. Eine zu geringe Elektronendichte auf der Atomposition des Iridiums konnte aufgeklärt werden: Für diesen Kristall liegt eine Mischbesetzung entsprechend der Summenformel  $\text{Bi}_3(\text{Ir}_{0.77}\text{Cu}_{0.17}\text{Ni}_{0.06})$  vor (EDX/WDX-Analysen in Tabelle S1 und Abbildung S4). Es konnte keine strukturelle Deformation oder Überstruktur nachgewiesen werden, weder durch Röntgen- oder Elektronenbeugung (ED) noch durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Hochauflösende TEM zeigte äquidistante Zickzackketten der Übergangsmetallatome (Abbildung S5). Durch beugungswinkelabhängige Strukturverfeinerungen ließen sich auch Artefakte ausschließen, die durch die enorme Röntgenabsorption hervorgerufen werden könnten. (Der lineare Absorptionskoeffizient  $\mu(\text{Mo}_K)$  von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  beträgt 153 mm<sup>-1</sup>, das Blei<sup>[13]</sup> des Primärstrahlfängers hat „nur“ 139 mm<sup>-1</sup>.) Offensichtlich haben sich Kupfer- und Nickel-Verunreinigungen aus dem elementaren Bismut, das als reaktives Flussmittel in der Synthese eingesetzt wurde, in den Kristallen angereichert. Kristalle mit geringeren Gehalten an 3d-Metallen wurden ebenfalls gefunden.

Die Absorption von Sauerstoff wird ausschließlich bei  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ -Nanopartikeln beobachtet. Die  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ -Kristalle, welche ausgehend von intermetallischen Vorstufen erhalten wurden, zeigen diesen Effekt nicht. Die mittels mikrowellenunterstütztem Polyol-Prozess erzeugten Nanopartikel sind nicht nur deutlich kleiner (Maximum der Größenverteilung bei 60 nm), sondern besitzen zudem eine amorphe Hülle (Abbildung 3a), die neben organischen Molekülen ebenfalls Bismut- und Iridiumkationen enthält, was aus dem TEM-Kontrast und durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gezeigt werden konnte. Diese Hülle scheint entscheidend für die Aktivierung von molekularem Sauerstoff zu sein, da die Reaktivität durch Entfernung der Hülle dramatisch abnimmt. Letzteres kann durch Plasmareinigung erreicht werden und führt zu einer höheren Qualität der ED-Bilder der  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$ -Kristallite (Abbildung 3b und Abbildung S6). Gleichwohl ist die Sauerstoffaufnahme ein Volumeneffekt, wie durch PXRD, ED und quantitative Sauerstoffdruckmessungen in einer geschlossenen Zelle während der Sauerstoffaufnahme gezeigt werden konnte. Das Beugungsbild der  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$ -Nanopartikel bestätigt, dass deren Kristallstruktur ähnlich der des intermetallischen  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  ist, wobei sich die Gitterparameter geringfügig unterscheiden ( $a = 9.44$  Å,  $b = 3.8$  Å,  $c = 12.7$  Å für  $x \approx 1$  aus der ED).

Alternativ kann  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  innerhalb weniger Minuten durch Behandlung der  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ -Nanopartikel mit wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung (30 %) hergestellt werden. Wir beobachten außer-

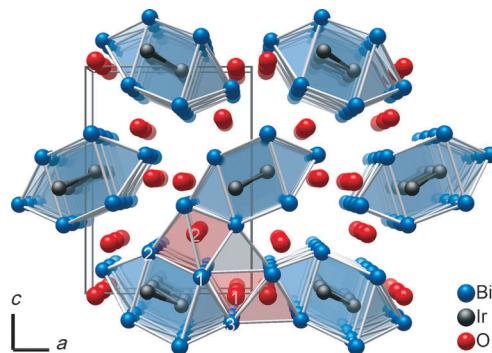


**Abbildung 3.** Elektronenmikroskopie und -beugung an  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$ . a) Hochauflösendes Elektronenmikroskopiebild eines  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$ -Partikels ( $x \approx 1$ ), bei dem eine amorphe Hülle einen kristallinen Kern umgibt. b) Elektronenbeugungsbild eines Partikels nach der Plasmareinigung. Durch Doppelbeugung kommt es zum Auftreten verbotener Reflexe. c und d) Hellfeldabbildung und indiziertes Ringbeugungsbild eines  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$ -Pulvers mit  $x \approx 1$ . Aus den Punkt- und Ringelektronenbeugungsbildern ergeben sich die Gitterparameter  $a = 9.44 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.8 \text{ \AA}$  und  $c = 12.7 \text{ \AA}$ .

dem, dass  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ -Nanopartikel gelösten molekularen Sauerstoff aus Ethanol bei Raumtemperatur entfernen.

Da die Kombination von kleinen Nanopartikeln und extremen Röntgenabsorptionseffekten keine konventionelle Rietveld-Verfeinerung ermöglicht, wurden Strukturmodelle für  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  mit quantenchemischen Methoden berechnet und die theoretischen Diffraktogramme mit den gemessenen verglichen. Basierend auf der Weitung der Abstände zwischen den Stäben in der Struktur von  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ , wurden drei günstige Positionen für Sauerstoffanionen ermittelt. Wenn nur zwei dieser Positionen besetzt werden, ergeben sich drei mögliche Varianten, die gemäß DFT-basierter Geometrieeoptimierung allesamt stabile Strukturen darstellen. Jene mit der niedrigsten Gesamtenergie ist in Abbildung 4 dargestellt. Das berechnete Diffraktogramm stimmt sehr gut mit den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der oxidierten Proben überein (Abbildung S2).

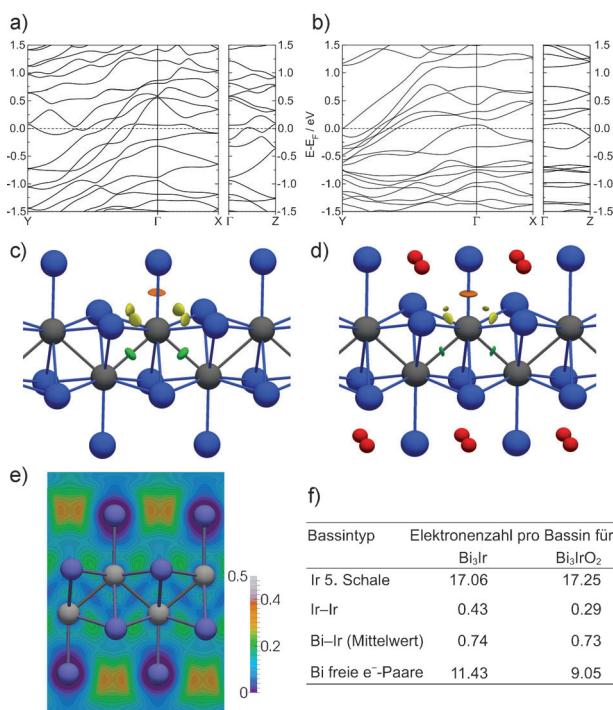
In  $\text{Bi}_3\text{IrO}_2$  hat ein Oxidion vier Bismutnachbarn, das andere sechs. Die Bindungslängen Bi-O betragen bei tetraedrischer Koordination 2.23 bis 2.45 Å (Mittelwert 2.34 Å), bei oktaedrischer 2.26 bis 2.99 Å (Mittelwert 2.66 Å). Das Bindungswalenzkonzept<sup>[14]</sup> ermöglicht eine ungefähre Abschätzung der Stärke der Sauerstofffixierung im Vergleich zu Bismutoxiden. In  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[15]</sup> beträgt die Bindungswalenzsumme der drei kristallographisch unabhängigen Oxidionen, also die Summe aller Bi-O-Bindungen, 1.93, 1.98 und 2.05. Für  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ <sup>[16]</sup> und  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,<sup>[16]</sup> welche bei Temperaturen über 650 °C schnelle Sauerstoffionenleiter sind,<sup>[17,18]</sup> betragen diese Valenzsummen lediglich 0.69, 1.18 und 1.30 ( $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) bzw. 1.69 ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ). Die Bindungswalenzsummen von 2.07 und 1.64



**Abbildung 4.** Kristallstruktur von  $\text{Bi}_3\text{IrO}_2$  entlang der intermetallischen Stäbe (b-Achse) projiziert. Durch die Vergrößerung der Abstände zwischen den Stäben wird Platz zur Sauerstoffionendiffusion und -einlagerung geschaffen. Neben mit Oxidionen besetzten tetraedrischen und oktaedrischen Lücken (rot) sind zusätzliche Tetraederlücken (grau) für den Transport und für die weitere Sauerstoffsaueraufnahme vorhanden.

in  $\text{Bi}_3\text{IrO}_2$  deuten an, dass der Einbau von zumindest einem der Oxidionen ebenfalls vergleichsweise schwach ist. Überdies sind die Diffusionspfade zwischen den intermetallischen Stäben geradlinig, und es gibt eine Fülle direkt benachbarter Lücken, zwischen denen nur kleine Sprungbarrieren bestehen. Die Kombination dieser günstigen Faktoren erklärt die schon bei Raumtemperatur enorm hohe Mobilität der Oxidionen.

Für eine intermetallische Verbindung ist  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  ungewöhnlich elektronenreich. Die höchsten besetzten Zustände nahe des Fermi-Niveaus sind in die Bindung zwischen Bismutatomen benachbarter Stäbe involviert, wie aus der Banddispersion in orthogonaler Richtung zu den Stäben (Abbildung 5a:  $\Gamma\text{-X}$  und  $\Gamma\text{-Z}$ ) geschlossen werden kann. Die partielle ELI-D für die Zustände nahe des Fermi-Niveaus zeigt, dass diese hauptsächlich aus den freien Elektronenpaaren der Bismutatome stammen und geringen Einfluss auf die Bindung zwischen Metallatomen innerhalb eines Stabes haben (Abbildung 5e). Im Zuge der Oxidation werden diese Zustände depopuliert, und die schwache Bindung zwischen den Stäben wird durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Bismutatomen und Oxidionen ersetzt. Die Substanz bleibt dennoch metallisch (Abbildung 5b). Eine kombinierte Bindungsanalyse im  $k$ -Raum und im Realraum (Abbildung 5c,d) ergab, dass die Summe der Bi-Ir-Bindungen – diese dominieren die Bindung innerhalb eines Stabes – bis zum Sauerstoffgehalt von mindestens  $x = 2$  unverändert bleibt. Hingegen wird die Ir-Ir-Bindung minimal geschwächt; die Zahl der Elektronen des Iridiumatoms und damit sein Oxidationszustand bleiben jedoch unverändert. Da die Bismutatome stark an das Iridium gebunden bleiben, stehen sie nicht für die Bildung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zur Verfügung, was als triviales Produkt der Oxidation zu erwarten wäre. Dennoch sind die Bismutatome oxidiert. Unter Differenzierung der kristallographisch unabhängigen Atome kann die Ladungsverteilung in  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  mit  $\text{Bi}^{1+0.5}\text{Bi}^{2+0.5}\text{Bi}^{3+0}\text{Ir}^{-1}$  näherungsweise beschrieben werden, in  $\text{Bi}_3\text{IrO}_2$  mit  $\text{Bi}^{1+1.5}\text{Bi}^{2+1.5}\text{Bi}^{3+2}\text{Ir}^{-1}(\text{O}^{-2})_2$ . Das überdachende Bismutatom, Bi3, ist am stärksten von der Oxidation betroffen; dennoch wird seine Bindung zum Iridium, gemäß der absoluten Zahl



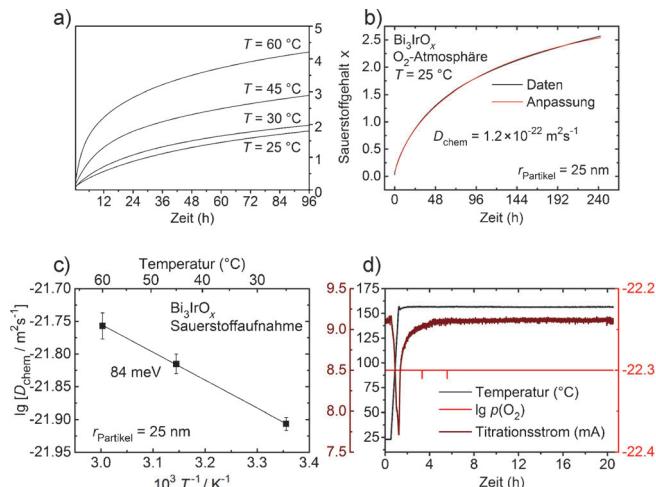
**Abbildung 5.** Elektronische Bandstruktur und Realraum-Bindungsindikatoren für  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  und  $\text{Bi}_3\text{IrO}_2$ . a und b) Bandstrukturen für  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  und  $\text{Bi}_3\text{IrO}_2$  entlang von Pfaden (vergleiche Abbildung S8). c und d) Lokalisierungsbereiche des ELI-D-Indikators, der Bindungen zwischen zwei Iridiumatomen (grün) sowie zwischen Iridium- und Bismutatomen (überdachendes  $\text{Bi}_3$ : orange;  $\text{Bi}_1$  und  $\text{Bi}_2$ : gelb) anzeigt. Die Isoflächenwerte für gelbe und orange Bereiche liegen nahe 1.0, für grüne Bereiche bei 0.96 in  $\text{Bi}_3\text{IrO}_2$  (d) und 0.97 in  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  (c). e) Partielle ELI-D (pELI-D) für die Zustände im Intervall  $-1.6 \text{ eV}$  bis  $0 \text{ eV}$ , was ungefähr 4 Elektronen pro Formeleinheit entspricht. f) Die Gesamtzahl an Elektronen in ausgewählten ELI-D-Bassins zeigt, dass die Oxidation hauptsächlich die Bismutatome betrifft.

an Elektronen im Bindungsbassin, nicht geschwächt (Abbildung 5 f). Ganz ähnliche Verhältnisse wurden in den stabilen Subhalogeniden von  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  gefunden.<sup>[19,20]</sup>

Das Röntgenbeugungsexperiment zeigt die schnelle Bildung einer zweiten Phase mit vergrößerter Elementarzelle in den frühen Schritten der Sauerstoffaufnahme. LeBail-Verfeinerungen ergeben Änderungen der Gitterparameter um  $\Delta a = +5.0\%$ ,  $\Delta b = -5.8\%$ ,  $\Delta c = +9.5\%$  und des Volumens um  $\Delta V = +8.3\%$ . Die Dehnung entlang der  $a$ - und  $c$ -Achsen entspricht der Abstandsvergrößerung zwischen den Prismenstäben und öffnet den Raum für die Sauerstoffeinlagerung. Die absolute Volumenänderung beträgt etwa  $39 \text{ \AA}^3$ . Der Radius nach Shannon und Prewitt<sup>[21,22]</sup> für ein hochkordiniertes Oxidion von  $1.42 \text{ \AA}$  entspricht einem isotropen Volumen von  $11.5 \text{ \AA}^3$ . Bei Beachtung typischer Packungsdichten ( $\leq 72\%$ ) sollte die erwartete maximale Sauerstoffaufnahme etwa zwei Oxidionen pro Formeleinheit sein. Diese Annahme korrespondiert mit dem effektiven Volumen eines Oxidions von  $18 \text{ \AA}^3$  nach Biltz.<sup>[23]</sup> Die Differenz zwischen den chemischen Analysen von frisch synthetisierten  $\text{Bi}_3\text{Ir}$ -Nanopartikeln und einer oxidierten Probe (Luft, 20 d,  $20^\circ\text{C}$ ) entspricht einer Sauerstoffaufnahme von  $x = (2.0 \pm 0.2)$  Atomen

pro Formeleinheit. Allerdings sind die Analysenergebnisse durch die organische Hülle beeinträchtigt.

Im Gegensatz zum einstufigen Expansionsverhalten der Struktur zeigen Messungen des Drucks in einer sauerstoffgefüllten Kammer, dass sich die Sauerstoffaufnahme der intermetallischen Nanopartikel nach einem raschen Beginn mit einer moderaten, nahezu konstanten Rate fortsetzt (Abbildung 6a). Dies deutet auf eine anfängliche Phase der Struk-



**Abbildung 6.** Sauerstoffaufnahme, Reversibilität und Kinetik der Sauerstoffdiffusion. a) Sauerstoffaufnahme bei verschiedenen Temperaturen in einer sauerstoffgefüllten Kammer. b) Profil der Absorption von trockenem Sauerstoff in einer Druckzelle bei  $25^\circ\text{C}$  und abgeleiteter Sauerstoffdiffusionskoeffizient. c) Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergie des Oxidionentransports in  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$ . d) Coulometrische Titration einer Probe, die an Luft bei Raumtemperatur für 4 Tage gelagert worden war. Der Reduktionsprozess in Argon-/Wasserstoffatomsphäre bei  $150^\circ\text{C}$  beginnt schon während des Heizprozesses bei  $30^\circ\text{C}$  und ist nach sechs Stunden beendet. Der Gesamtsauerstoffgehalt pro Formeleinheit des Ausgangsmaterials errechnet sich zu  $x = 0.31$ .

turweitung hin, auf die ein kontinuierliches, diffusionskontrolliertes Füllen der geschaffenen Kanäle folgt. Die vernachlässigbare Inkubationszeit passt zu einem topotaktischen Reaktionsmechanismus und lässt auf eine sehr geringe Aktivierungsenergie schließen, einschließlich der Aktivierung der Doppelbindung im Sauerstoffmolekül. Durch Anwendung des idealen Gasgesetzes können Zusammensetzungen von  $\text{Bi}_3\text{IrO}_{1.0}$  nach 30 Stunden und  $\text{Bi}_3\text{IrO}_{1.8}$  nach 96 Stunden bei  $25^\circ\text{C}$  abgeleitet werden. Eine Erhöhung der Temperatur um fünf Grad führt nach nur vier Tagen zu  $\text{Bi}_3\text{IrO}_2$ . Innerhalb derselben Zeit kann die Zusammensetzung  $\text{Bi}_3\text{IrO}_3$  erreicht werden, wenn die Reaktionstemperatur  $45^\circ\text{C}$  beträgt. Eine reine Sauerstoffatmosphäre bei  $60^\circ\text{C}$  resultiert in der irreversiblen Oxidation zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und der Bildung von elementarem Iridium. Feuchtigkeit scheint die Aktivierungsenergie der Oxidation weiter zu verringern, was mit einer schnelleren anfänglichen Aufnahme einhergeht (Abbildung S7).

Die Profile der Absorption von wasserfreiem Sauerstoff in der Druckzelle bei  $25$ ,  $45$  und  $60^\circ\text{C}$  wurden mit einem Modell für Reaktionen angepasst, die durch eindimensionale

Diffusion einer gasförmigen Spezies in einen kugelförmigen Feststoff bestimmt sind und einen Austauschkoeffizienten der Oberfläche beinhalten (Abbildung 6b). Aus der Anpassung geht hervor, dass die Interkalation vorrangig diffusionskontrolliert ist. Der Diffusionskoeffizient von  $1.2 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  erscheint nicht bedeutend im Vergleich zu YSZ ( $10^{-19} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$  bei  $150^\circ\text{C}$ ),<sup>[24]</sup> allerdings gilt der Wert für  $25^\circ\text{C}$ ! Somit ist die Diffusion von Sauerstoffionen im Inneren des Festkörpers für diesen Temperaturbereich beispiellos. Die lineare Anpassung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten führt auf die außergewöhnlich niedrige Aktivierungsenergie von lediglich 84 meV (Abbildung 6c). Typische Werte für den Anionentransport in Oxiden liegen bei 0.8 bis 1.0 eV.

Durch Behandlung mit Wasserstoff kann  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  ( $x \leq 2$ ) vollständig zur intermetallischen Verbindung  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  reduziert werden. Eine coulometrische Sauerstofftitration in einer OXYLYT Apparatur<sup>[25]</sup> mit einer Argon-/Wasserstoffatmosphäre (Abbildung 6d) zeigt, dass der Reduktionsprozess schon bei etwa  $30^\circ\text{C}$  beginnt. Nach 6 Stunden bei  $150^\circ\text{C}$  ist der Reduktionsprozess abgeschlossen. Alternativ kann eine lösungsmittelbasierte Reduktion mit Hydrazin (80 Vol.-% in wässriger Lösung) oder Superhydrid (1M in THF) durchgeführt werden. Bei wiederholter Oxidation und kompletter Reduktion wird das Material zunehmend amorph und die Aktivität für die Sauerstoffaufnahme nimmt drastisch ab. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, in welcher Weise der Grad an Sauerstoffbeladung und Entladung die Zyklenstabilität beeinflusst.

Alles in allem ist  $\text{Bi}_3\text{Ir}$  ein erstaunliches Material, besonders in nanokristalliner Form. Die Fähigkeit, molekularen Sauerstoff bei Raumtemperatur durch reversible Redox-Interkalation sowohl aus der Gasphase als auch in gelöster Form zu aktivieren, könnte für Sensoren, Elektroden in Festoxidbrennstoffzellen und Oxidationskatalysatoren genutzt werden.  $\text{Bi}_3\text{IrO}_x$  ist der erste metallische Sauerstoffionenleiter und zugleich der erste, der bei Raumtemperatur aktiv ist und eine ungewöhnlich niedrige Aktivierungsenergie für Sauerstoffionentransport zeigt.

Eingegangen am 10. Februar 2014  
Online veröffentlicht am 27. Mai 2014

**Stichwörter:** Intermetallische Phasen · Ionenleiter · Metastabile Verbindungen · Subvalente Verbindungen · Topochemie

- [1] M. S. Whittingham, A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, **1982**.
- [2] T. Enoki, M. Suzuki, M. Endo, *Graphite Intercalation Compounds and Applications*, Oxford University Press, New York, **2003**.
- [3] W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn, *Progress in Intercalation Research*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **2012**.
- [4] S. M. Auerbach, K. A. Corrado, P. K. Dutta, *Handbook of Layered Materials*, CRC, New York, **2004**.
- [5] J. Emsley, *The Elements*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [6] N. N. Zhuravlev, E. M. Smirnova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1966**, *10*, 694–697.
- [7] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, in *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2. Aufl. (Version 1.0), ASM International, **1996**.
- [8] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 411–422.
- [9] U. Schwarz, S. Tencé, O. Janson, C. Koz, C. Krellner, U. Burkhardt, H. Rosner, F. Steglich, Y. Grin, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10038–10042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9853–9857.
- [10] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitza, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 140501.
- [11] R. Boldt, A. Grigas, M. Heise, T. Herrmannsdörfer, A. Isaeva, S. Kaskel, D. Köhler, M. Ruck, R. Skrotzki, J. Wosnitza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2035–2043.
- [12] D. Köhler, M. Heise, A. I. Baranov, Y. Luo, D. Geiger, M. Ruck, M. Armbrüster, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1639–1644.
- [13] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson, *Proc. Phys. Soc. London* **1941**, *53*, 658–662.
- [14] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197.
- [15] S. A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlöf, V. G. Orlov, *Powder Diffr.* **2001**, *16*, 227–230.
- [16] H. A. Harwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *444*, 151–166.
- [17] T. Takahashi, H. Iwahara, *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 1447–1453.
- [18] H. A. Harwig, A. G. Gerards, *J. Solid State Chem.* **1978**, *26*, 265–274.
- [19] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 243–249.
- [20] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 453–462.
- [21] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 925–946.
- [22] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [23] W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, **1934**.
- [24] R. Röwer, G. Knöner, K. Reimann, H. E. Schaefer, U. Södervall, *Phys. Status Solidi B* **2003**, *239*, R1–R3.
- [25] K. Teske, H. Ullmann, N. Trofimenko, *J. Therm. Anal.* **1997**, *49*, 1211–1220.