

Abb. 1
Links: Molekülstrukturen halogener Fullerene (die am Fullerenkäfig angehängten Halogene sind farbig hervorgehoben).
oben: Dr. Erhard Kemnitz, Professor für Anorganische Chemie am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

Allgemeine Einführung in das Fachgebiet

Metallfluoride weisen eine Reihe von Eigenschaften auf, die sie von anderen Materialien, insbesondere von den weit verbreiteten Metalloxiden, signifikant unterscheiden. Hervorzuheben sind Eigenschaften wie Brechungsindex, UV- und IR-Durchlässigkeit, bzw. dielektrisches Verhalten, die ihre Anwendung im Bereich der Optik, Lasertechnik, Ophthalmologie etc. über sämtliche derzeit bekannten alternativen Materialien stellen. Aber auch Flussmittelverhalten, Oberflächenspannung (Hydrophobizität), Antikorrosionswirkung oder antifungizide/antibakterielle Eigenschaften machen Metallfluoride für Anwendungen in der Oberflächenbehandlung interessant. Auf Basis unserer fluorolytischen Sol-Gel-Synthese sind sowohl klare Sole als auch pulverförmige nano-Metallfluoride zugänglich.

Die Standardsynthese geht von Metallalkoxiden aus, aber auch Carboxylate können verwendet werden. Lösungen dieser Precursoren in organischen Lösungsmitteln (vorwiegend Alkoholen) werden mit wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt, was

ERHARD KEMNITZ

Festkörperchemie / heterogene Katalyse

Unserer Arbeitsgruppe ist es gelungen, sehr kleine und bisher nicht verfügbare Metallfluorid-Teilchen in stabiler Form herzustellen. Voraussetzung dafür ist die in unserem Arbeitskreis seit 2003 entwickelte *fluorolytische Sol-Gel-Synthese*, die einen direkten synthetischen Zugang zu homodispersen Metallfluorid-Teilchen im unteren Nanometerbereich ermöglicht. Insbesondere für Sole (in Lösungsmitteln homogen dispergierte Nanopartikel) besteht großes Verwertungspotenzial in den Anwendungsbereichen Optik, Photovoltaik, Keramik, Antikorrosionsbeschichtung, Katalyse und Dental.

Internet

www.chemie.hu-berlin.de/kemnitz

bei richtiger Ausführung zur Bildung klarer Metallfluorid-Sole führt, in denen die Partikeldurchmesser je nach Metall zwischen 3 bis 30 nm liegen (z.B. MgF_2 3 bis 9, AlF_3 10 bis 15 nm).



Die unmittelbar erhaltenen Metallfluorid-Sole sind neutral und nicht korrosiv. Das Besondere an derartigen Solen ist, dass sich Oberflächen mit den im Sol befindlichen Nano-Teilchen leicht beschichten lassen: Nach Auftragen dieser Sole auf eine zu beschichtende Oberfläche können dichte, transparente und mechanisch stabile Schichten erhalten werden, in der die Nanoteilchen immer noch als individuelle Spezies vorliegen, jedoch die kollektive Eigenschaft des jeweiligen Materials tragen.

Forschungsgebiete

■ Metallfluorid-Sole: Beschichtungen für Optik und Photovoltaik

Wenn Licht von einem Medium in ein anderes eintritt, wird es gebrochen, wobei mit steigendem

Brechwertunterschied der Anteil an reflektiertem Licht zunimmt. Eine völlige Entspiegelung ist derzeit nicht möglich. Gute Entspiegelungen verlangen nach dem gegenwärtigen Stand der Technik alternierende Mehrfachbeschichtungen mit einem hoch- und niedrigbrechenden Material. Theoretisch ließe sich eine Glasoberfläche jedoch mit nur einer Schicht vollständig entspiegeln, wenn ein Material zur Entspiegelung eingesetzt würde, dessen Brechungsindex (Brechzahl n) bei 1,23 läge. Das Ergebnis wäre vollständige Transparenz (keine Reflexion) und damit 100%ige Lichtausbeute. Die Materialien mit den niedrigsten bekannten Brechungsindizes sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tab. 1

Auflistung der Materialien mit dem niedrigsten bekannten Brechungsindex n_{500} :

SiO_2	– 1,46	CaF_2	– 1,40	LiF	– 1,39
MgF_2	– 1,38	AlF_3	– 1,35	Na_3AlF_6	– 1,33

Durch gezielte Einführung von Porosität lässt sich der Brechungsindex einer Schicht jedoch weiter absenken. Das Problem dabei ist eine Abnahme der mechanischen Stabilität der Schicht. Je niedriger die Brechzahl des Materials ist, desto geringer wird die notwendige Porosität und desto höher somit die mechanische Stabilität der porösen Schicht sein.

In Abbildung 2a ist die Abhängigkeit der berechneten Reflexion bei verschiedenen Wellenlängen des Lichtes für ein transparentes Beschichtungsmaterial mit drei verschiedenen Brechzahlen dargestellt. Bereits mit einem Material mit $n=1,30$ kann die Reflexion auf unter 0,5% reduziert werden. Dieser Wert wird bei der Beschichtung mit nanoskopischen Metallfluorid-Solen in nur einem Beschich-

Abstract

The recently developed fluorolytic sol-gel route to metal fluorides opens a very broad range of both scientific and technical applications of the accessible high surface area metal fluorides, many of them have already been applied or tested. Specific chemical properties such as high Lewis acidity and physical properties such as high surface area, mesoporosity and nano-size as well as the possibility to apply metal fluorides on surfaces via non-aqueous sols, for e.g. antireflective coatings, make the fluorolytic synthesis route to a very versatile one.

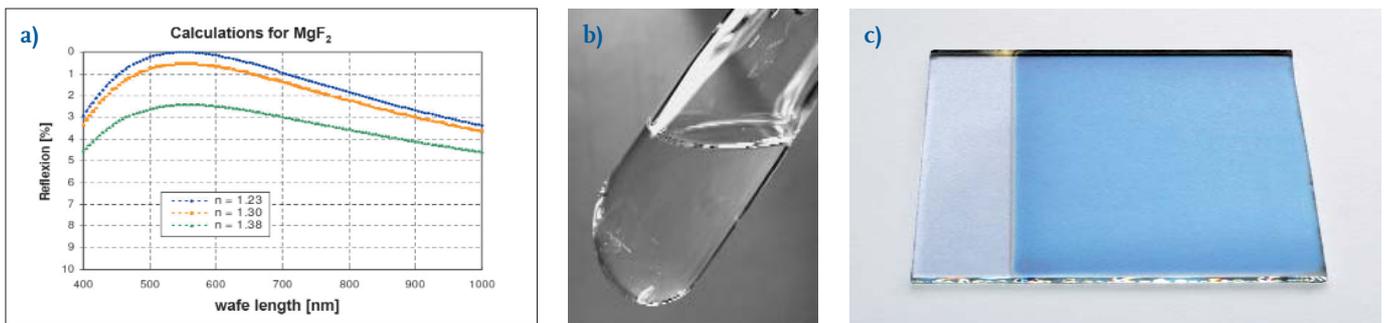


Abb. 2
 a) Theoretische Reflexion in Abhängigkeit vom Brechungsindex der Schicht;
 b) Transparentes MgF_2 -Sol (Teilchendurchmesser 4 bis 9 nm);
 c) Harte, transparente MgF_2 -Schicht auf Borsilicatglas.

tungsschritt durch uns tatsächlich erreicht. Ein solches klares MgF_2 -Sol ist in Abb. 2b dargestellt, mit dem eine plane Glasoberfläche beschichtet wurde, die in Abb. 2c im Vergleich zu dem unbeschichteten Bereich (schmaler Streifen links) gezeigt wird. Ausgehend von diesen Werten ist es nunmehr möglich, durch weitere Forschungsarbeiten die Brechzahl einer MgF_2 -Schicht im Ergebnis chemischer Modifizierung bis auf 1,23 abzusenkten.

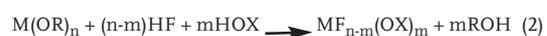
Auf diese Weise lassen sich organisch funktionalisierte nano-Metallfluoride gewinnen, die in diversen organischen Systemen dispergierbar sind. Abb. 3 zeigt polymerisierte Methacrylate, die bis zu 40% modifiziertes MgF_2 enthalten. Diese Polymere sind transparent, weisen eine um ca. 25° höhere Glasübergangstemperatur sowie eine um den Faktor 2,5 höhere mechanische Härte auf.

Abb. 3
 Polymerisiertes HEMA (MgF_2 -Gehalt von links: 2,5; 5; 10%)



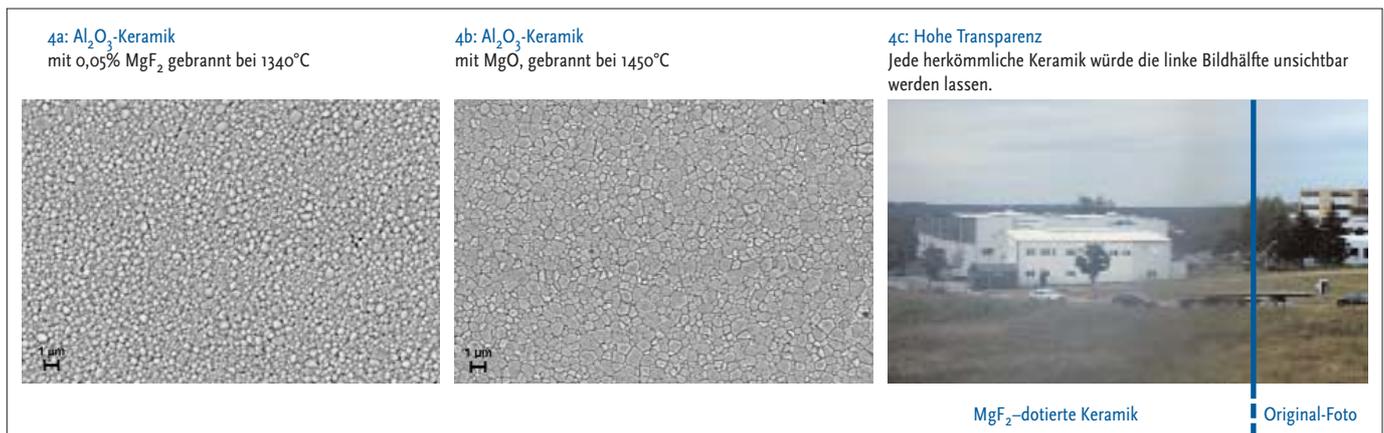
■ Anorganisch-Organische Hybrid-Materialien

Wird die *fluorolytische* Sol-Gel-Synthese unterstöchiometrisch bezogen auf HF ausgeführt, können die nicht reagierten OR-Gruppen zur gezielten Funktionalisierung der Nanoteilchen genutzt werden (Gl. 2).



■ Keramik

Von Nanomaterialien sind deutlich höhere Reaktivitäten und damit gänzlich andere Sinterereigenschaften zu erwarten. Zusammen mit dem Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) ist das Potenzial des Einsatzes von nano-Metallfluoriden zur Verbesserung der Eigenschaften von Keramiken untersucht worden. Zusätze von nano- MgF_2 von nur 0,1% ermöglichen



bei Korundkeramiken eine Absenkung der finalen Sinter Temperatur um bis zu 100°C, wodurch neben Energieeinsparung vor allem ein deutlich verbessertes Sintergefüge und bessere Sinterdichten erreicht werden (Abb. 4).

So zeigen diese Fluorid-dotierten Korundkeramiken eine optische Transparenz, die der von Glas fast ähnlich ist (Abb. 4c), und eine Verbesserung der Vickers-Härte von ca. 1900 für herkömmliche auf über 3000 für fluorid-dotierte Keramik. Dieser innovative Ansatz eröffnet völlig neue Dimensionen in der Fertigung und Anwendung von Hochleistungskeramiken, z.B. für Leuchtmittel, Hartwerkzeuge, Gelenkersatz-Keramiken und ist Gegenstand laufender Forschung.

■ **Katalyse**

Wegen des stark Elektronen ziehenden Charakters des Elementes Fluor zählen Elementfluoride *a priori* zu den stärksten Lewis-Säuren. Obwohl die bisher bekannten kristallinen Modifikationen von AlF₃ vergleichsweise schwache Lewis-Säuren sind, weist nano-AlF₃ – erhalten nach der oben beschriebenen Route – Lewis-acide Eigenschaften auf, die denen der stärksten bekannten Lewis-Säure SbF₅ vergleichbar sind. Damit steht erstmals eine ex-

trem starke Lewis-Säure als Feststoff zur Verfügung, der zudem noch im Unterschied zu allen anderen starken Lewis-Säuren nicht hydrolyseanfällig ist. Von vielen weiteren Metallen sind nach der fluoro-lytischen Sol-Gel-Synthese feste Lewis-Säuren zugänglich, die als feste Katalysatoren für viele Reaktionen der organischen Chemie neue Möglichkeiten eröffnen.

Völlig neue biacide (Brønsted-Lewis) Feststoffsysteme sind zugänglich, indem die nach Gl. 2 in den intermediär erhaltenen Metallalkoxidfluoriden noch vorhandenen OR-Gruppen hydrolysiert und sie damit gezielt in OH-(Brønsted-) Gruppen überführt werden. Diese neuartigen biaciden Heterogenkatalysatoren lassen sich bezüglich ihrer Lewis- zu Brønsted-Funktionalitäten sehr empfindlich einstellen und erreichen in verschiedenen Reaktionen bessere Reaktivitäten und Selektivitäten als die besten Homogenkatalysatoren.

■ **Funktionalisierte Fullerene**

Fullerene wird für verschiedene Anwendungsbereiche ein großes Potential zugesprochen. Einige neue Stoffe finden bereits Anwendungen in der Medizin sowie als Materialien im Energiesektor. Weil alle Fullerene sehr stabile Käfige besitzen, ist

Abb. 4

ihre Derivatisierung nicht trivial. Nach Art der Anbindung verschiedener Atome und Gruppen unterscheidet man zwischen exohedralen (äußere Derivatisierung) oder endohedralen (Einführung ins Käfiginnere) Fullerenen. Unsere Forschungsarbeiten zielen insbesondere auf exohedrale Anbindung von Halogenen (Brom, Chlor, Fluor) sowie Perfluoralkylgruppen. Abb. 1 zeigt die strukturelle Ästhetik einer Reihe neuer Halogenfullerene.

Diese Untersuchungen wurden in den letzten 2–3 Jahren auch auf einige höhere Fullerene (C_{76} – C_{96}) erweitert. Im Jahr 2009 sind wir im Ergebnis der Chlorierung höherer Fullerene auf ein neues, völlig unerwartetes Ergebnis gestoßen. Es wurde festgestellt, dass sich ein IPR-Fulleren (Isolated Penta-

gon Rule) D_2 - C_{76} (Isomer 1 von 2 möglichen) bei der Chlorierung mit $SbCl_5$ bei ca. 340 °C in ein anderes, non-IPR-Fulleren umwandelte. Während der Käfig von D_2 - C_{76} keine angrenzenden Pentagone besitzt, wurde durch Röntgenstrukturanalyse festgestellt, dass das entstandene Chlorid $C_{76}Cl_{24}$ fünf Paare von angrenzenden Pentagonen im Fullerenkäfig enthält. Ein solcher Typ von Käfigtransformationen ist bei chemischen Reaktionen bisher nicht beobachtet worden und steht damit im Fokus unserer gegenwärtigen Aktivitäten.

Ausgewählte Publikationen

- E. Kemnitz, S. Wuttke, S. Coman, *Eur. J. Inorganic Chem.* 2011, DOI (Review).
- Negoi, St. Wuttke, E. Kemnitz, D. Macovei, V.I. Parvulescu, C.M. Teodorescu, S. Coman, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 8134.
- Stephan Rüdiger and Erhard Kemnitz, *Dalton Trans.*, 2008, 9, 1117 (Review).
- A. Dimitrov, S. Wuttke, S. Troyanov, E. Kemnitz, *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2008, 47, 190.

Prof. Dr. Erhard Kemnitz

Jg. 1951. 1969–1973 Chemiestudium an der Humboldt-Universität zu Berlin; dort: 1973 Diplom (Betreuer: D. Hass); 1977 Promotion, (Betreuer: D. Hass); 1978 Humboldt-Preis; 1986 Promotion Dr.sc.nat.; 1988 Berufung zum Dozenten für Anorganische Chemie; 1990–1994 Direktor des Instituts für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin; 1993 Berufung zum Universitätsprofessor für Anorganische Chemie am Fachbereich Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin; 2000–2001 Stellvertretender Geschäftsführender Direktor des Instituts für Chemie; 2001–2004 Geschäftsführender Direktor des Instituts für Chemie; 2001 Mitglied Editorial Board »Journal Fluorine Chemistry«.

Ca. 350 Publikationen, 10 Bücher bzw. Buchkapitel, 8 Review-Artikel und 9 Patente.

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Chemie

E-Mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de • www.kemnitzlab.de

Kooperationen

- Moskauer Staatliche Universität, Prof. S.I. Troyanov
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Dr. W. Unger, Dr. U. Beck, Dr. F. Emmerling
- ICMCB Bordeaux, Prof. Dr. A. Tressaud, Dr. A. Demourgues
- Universität Bukarest, Prof. S. Coman
- Universität Manchester, Prof. Dr. S. Schröder
- Fraunhofer-Institut IKTS, Außenstelle Hermsdorf, Dr. U. Reichel
- Fraunhofer-Institut ISC Würzburg, Dr. P. Löbmann
- Fraunhofer-Institut PYCO Teltow, Prof. M. Bauer
- CENTROSOLAR Glas GmbH & Co. KG Fürth, Dr. T. Hofmann
- Solvay Chemicals Hannover, Dr. J. Eicher
- Prinz Optics, Stromberg, Dr. B. Lintner