

Erhard Kemnitz  
Stephan Rüdiger  
Udo Groß

# FUNFLUOS

Erfolg durch internationale Forschungskooperation

Miniaturisierung ist heute ein Haupttrend der Entwicklungen in Technologie und Wissenschaft. Der Mikrometerbereich ist als gegenwärtig kritische Strukturgröße in der Halbleitertechnologie mit 0,18  $\mu\text{m}$  erreicht. Mit der Nanoskala (1 Nanometer entspricht dem millionsten Teil eines Mikrometers; 1 mm = 1000  $\mu\text{m}$  = 1000000 nm) werden inzwischen Größenordnungen erreicht, die fast im Bereich atomarer oder molekularer Dimensionen liegen (1  $\text{Å}$  = 0,1 nm). Die Nanotechnologie wird zweifelsfrei die Wissenschaft und Technologie und damit unser Leben derart stark verändern, wie es vielleicht nur mit der Mikroelektronik vergleichbar ist. Schon heute haben die Nanowissenschaft und -technologie technikleife Anwendungen von z.B. nanoskopischen Metalloxiden, Nano-Metallpartikeln oder nanoskopischen anorganisch-organischen Verbundsystemen hervorgebracht [1].

## Einleitung

In vielen Bereichen der Wirtschaft und des täglichen Lebens finden zum Teil hoch spezialisierte anorganische Materialien Anwendung, die häufig in Form von Nanoteilchen noch weitaus bessere Eigenschaften aufweisen. Generell sind zwei grundlegende Effekte der Größenabhängigkeit zu beobachten, das sind:

- 1) der *Oberflächeneffekt* – das Verhältnis der Atome in der Oberfläche zu denen im Volumen des Teilchens wird sehr groß, wodurch die Oberflächenenergie drastisch steigt;
- 2) der *Volumeneffekt* – die Zahl der Elektronen wird im Vergleich zu grobkörnigen Teilchen deutlich erniedrigt, was zum Übergang von kontinuierlichen zu diskreten Niveaus der Elektronen und somit zu abweichenden optoelektronischen sowie magnetischen Eigenschaften führt (Quantenpunkt; engl. quantum dot).

Grafik 1  
Sol-Gel-Methode zur Synthese oberflächenreicher Metallfluoride.

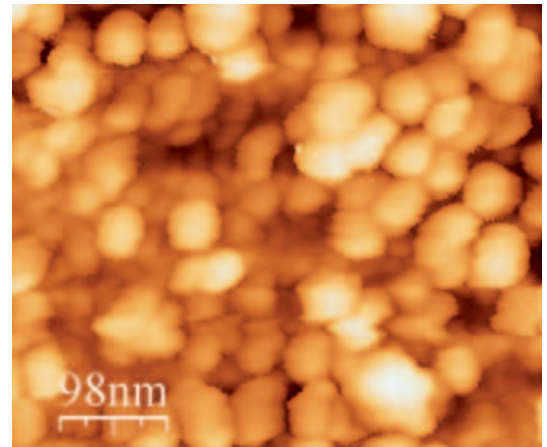
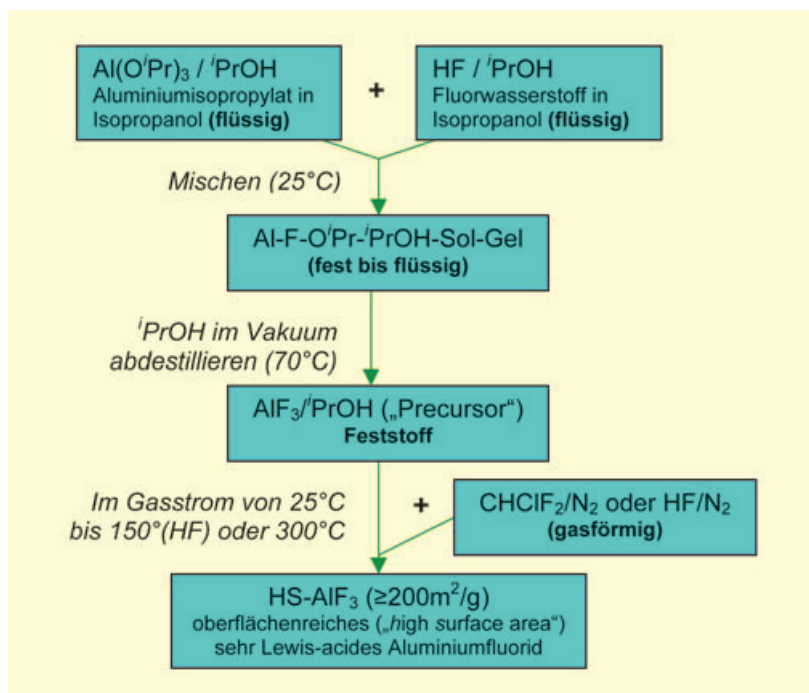


Abb. 1  
Kraftfeld-mikroskopische Aufnahme einer ultradünnen Magnesiumfluorid-Schicht. (Partner: Berlin)

Die Anwendungsgebiete reichen z.B. von Feststoffkatalysatoren für »Green Chemistry« Reaktionen über optische Materialien bis zu Pigmenten für Lacke oder sogar Sonnenschutzcremes. Neben anderen Methoden ist die Sol-Gel-Synthese eine äußerst leistungsfähige Variante zur Herstellung nano-partikulärer Materialien [2].

Allen diesen Materialien ist gemeinsam, dass sie nahezu ausschließlich oxidischen Ursprungs sind. Andererseits erweisen sich Metallfluoride in speziellen Eigenschaften den entsprechenden Oxiden als deutlich überlegen. Beispiele sind bessere chemische Beständigkeit und katalytische Aktivität ausgewählter Metallfluoride als Festbettkatalysatoren für bestimmte Reaktionen, oder auch extrem niedrige (Magnesiumfluorid) oder sehr hohe (Bleifluorid) Brechungsindizes für sichtbares Licht sowie hervorragende Durchlässigkeit im IR- und auch UV-Bereich. Das Spektrum an positiven Eigenschaften und potentiellen Anwendungsgebieten ist damit keineswegs erschöpft, vielmehr muss von einem breiten Aufgabengebiet sowohl für die angewandte als auch die Grundlagenforschung gesprochen werden.

In dieser Situation gelang in der Arbeitsgruppe der Autoren die Entdeckung eines relativ einfachen Syntheseweges zur Herstellung von Metallfluoriden mit sehr großen Oberflächen und z.T. extremer Lewis-Säurestärke [3]. Diese Entdeckung war der Ausgangspunkt für umfangreiche Initiativen, um dieses so viel versprechende Forschungsgebiet durch Einbeziehung kompetentester Partner in möglichst kurzer Zeit arbeitsteilig zu entwickeln. In einem von der EU innerhalb des 6. Rahmenprogrammes, Schwerpunktthema »Nano-Technologies and Nano-Sciences, Knowledge-based Multifunctional Materials, and New Production Processes and Devices«, geförderten Forschungsprojekt »Functionalised Metal Fluorides« (funktionalisierte Metallfluoride), Acronym FUNFLUOS, haben drei vorwiegend auf dem Gebiet der Festkörpersynthese tätige Gruppen, zwei vorwiegend analytisch bzw. Festkörper-charakterisierend arbeitende, eine theoretische Gruppe und ein mittelständisches Unternehmen aus vier Ländern ihre Anstrengungen und Ressourcen vereint.

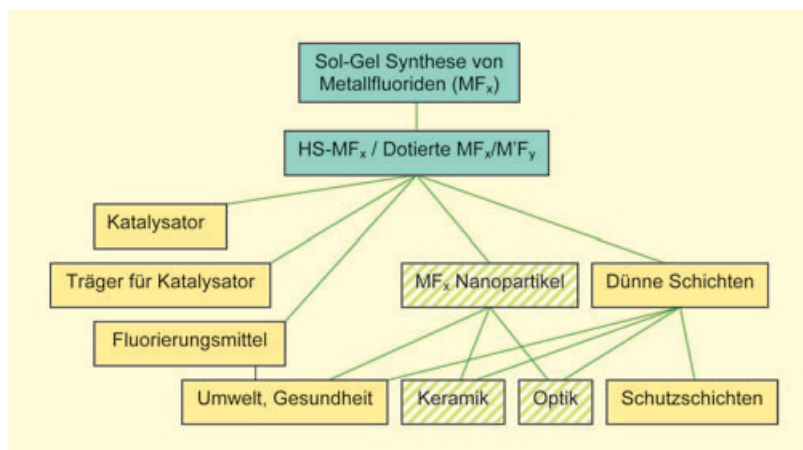
Es ist das Ziel von FUNFLUOS, einen Teil des Forschungsrückstandes, den anorganische fluoridische

Systeme gegenüber oxidischen aufweisen, aufzuholen, um deren vielfältiges Potential einer möglichen Nutzung zugänglich zu machen. Die Laufzeit des EU-Projektes beträgt zunächst 3 Jahre. Für diesen Zeitraum wurden in einem verbindlichen Plan die Arbeitsaufgaben in thematische Arbeitspakete (»Workpackages«) aufgliedert und Verantwortlichkeiten sowie Teilziele festgelegt. Die generelle Zielstellung beinhaltet sowohl Fragestellungen für Grundlagen- als auch für angewandte Forschung. So sollen neue, hoch innovative Synthesewege für anorganische fluoridische Materialien mit kontrollierbaren herausragenden Oberflächeneigenschaften entwickelt werden. Die grundlegenden physiko-chemischen, z.B. strukturellen Parameter, die für die beobachteten Oberflächeneigenschaften Voraussetzung sind, sollen auf theoretischem Wege, durch anspruchsvolle Berechnungen sowie auf der Basis hoch entwickelter analytischer Untersuchungen, u.a. mittels Röntgenspektroskopie, charakterisiert werden. Von besonderem Gewicht innerhalb von FUNFLUOS sind auch Screening und Testung funktionalisierter fluorierter Materialien u.a. in anwendungsrelevanten Prozessen, die auch unter Beteiligung des mittelständischen Unternehmens durchgeführt werden sollen.

**Ergebnisse**

Drei Synthese-Routen für fluoridische Verbindungen werden in FUNFLUOS erforscht bzw. genutzt. Als Syntheseweg für Metalloxide, z.B. für Nano-Pulver oder für Beschichtungen, sind Sol-Gel-Verfahren lange und intensiv untersucht worden. Chemisch nicht unbedingt zu erwarten, lassen sich jedoch nunmehr nach einem speziellen nichtwässrigen Sol-Gel-Verfahren [3] Metallfluoride erhalten (Grafik 1).

Prinzipiell eröffnet diese neue Sol-Gel-Synthese all die Möglichkeiten (Grafik 2), die für Metalloxide bereits bekannt, vorgeschlagen und/oder entwickelt sind. Neben oberflächenreichen Feststoffen wie z.B. Katalysatoren (siehe Tab. 1) können nunmehr auch monodisperse Metallfluorid-Nanopartikel hergestellt werden, z.B. für fluoridische Keramiken oder Nano-Beschichtungen auf nahezu beliebigen Trägern (ein Beispiel zeigt Abb. 1) [4], wobei potentielle Anwendungsgebiete von der Optik über Oberflächen-Hydrophobierung bis zur Katalyse reichen. Damit ist das Potential dieser Methode noch nicht erschöpft. Vielmehr können in idealer Weise andere Metallionen oder Metalle (nach Reduktion der ersten) in eine Metallfluorid-Matrix integriert werden. Derartige Systeme sind als Katalysator (s. Tab. 1) [5], als Quanten-Dots und für andere physikalische Anwendungen insbesondere in der Optik hoch interessant. Der Sol-Gel-Prozess ermöglicht es auch, Metalloxydfluoride zu erhalten oder unumgesetz-



te Alkoxidgruppen zur chemischen Anbindung anderer Molekülgruppen zu nutzen, z.B. als Hybridsysteme [6].

Die auf dem Sol-Gel-Weg hergestellten Metallfluoride weisen darüber hinaus Eigenschaften auf, die bisher für diese Fluoride nicht bekannt bzw. nicht erreichbar waren. So sind Sol-Gel-Aluminiumfluorid oder Magnesiumfluorid Röntgen-amorph und haben ca. 10fach größere spezifische Oberflächen gegenüber auf »klassischem« Wege hergestellten Fluoriden, weshalb sie HS-Materialien (*High Surface*) genannt werden. HS-AlF<sub>3</sub> ist zudem eine extrem starke feste (!) Lewis-Säure, deren Säurestärke nur von zwei anderen Verbindungen überhaupt, von Antimonpentafluorid und Aluminiumchlorofluorid, erreicht wird [7]. Diese Eigenschaften von HS-AlF<sub>3</sub> weichen so extrem von denen der bisher bekannten kristallinen AlF<sub>3</sub> Modifikationen ab, dass sie zu einem Schwerpunkt des FUNFLUOS-Pro-

**Grafik 2**  
Forschungs- und potentielle Einsatzgebiete der Sol-Gel-Route für Metallfluoride (Schraffiert: Gebiete, die nicht innerhalb von FUNFLUOS bearbeitet werden).

**Tab. 1**  
Beispiele für heterogen katalysierte Reaktionen, bei denen auf dem Sol-Gel-Weg hergestellte Katalysatoren mit Erfolg getestet wurden.

Reaktion	Katalysator
Isomerisierung von 1-Buten	HS-AlF <sub>3</sub>
Isomerisierung von o-Xylol	HS-AlF <sub>3</sub>
Isomerisierung von 1,2,2-Trichlor-1,1,2-trifluorethan	HS-AlF <sub>3</sub>
Isomerisierung von 1,2-Dibromhexafluorpropan	HS-AlF <sub>3</sub>
Isomerisierung von 1-Chlor-1,2,2,2-tetrafluorethan	CrF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub>
Dismutierung von Dichlordifluormethan	HS-AlF <sub>3</sub> ; CrF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub> ; FeF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub> ; VF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub>
Hydrofluorierung vonTetrachlorethylen	FeF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub>
Benzoylierung von Anisol	GaF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub> ; InF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub> ; FeF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub>
Acylierung von Anisol	FeF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub>
Alkylierung von Benzol	FeF <sub>3</sub> /MgF <sub>2</sub>
Michael Addition	MgO <sub>x</sub> F <sub>y</sub>
Hydrodechlorierung von Dichlordifluormethan	Pt/HS-AlF <sub>3</sub>
Hydrodechlorierung von Chlorbenzol	Pd/HS-AlF <sub>3</sub>
Suzuki-Kupplung	Pd/MgF <sub>2</sub>
Oxidation von Methanol	VOx/AlF <sub>3-m</sub> (OH) <sub>m</sub>
Oxidative Dehydrierung von Propan	VOx/AlF <sub>3-m</sub> (OH) <sub>m</sub>

jekt wurden; mit dem Ziel, eine wissenschaftlich fundierte Erklärung und damit einen Maßstab für weitere Synthesen zu finden.

Aus grundsätzlichem wissenschaftlichem Interesse werden in FUNFLUOS auch andere Wege zu amorphem  $\text{AlF}_3$  mit hoher Oberfläche erforscht, wobei von besonderer theoretischer Bedeutung ist, ob solche

$\text{AlF}_3$ -Proben auch hohe Lewis-Acidität aufweisen würden. Als möglicherweise erfolgreich wurde von dem Partner in Ljubljana ein Verfahren erprobt, bei dem ein leicht zersetzliches Fluoroaluminat bei niedriger Temperatur mit elementarem Fluor zu Aluminiumfluorid und flüchtigen Nebenprodukten umgesetzt wird. Das auf diesem experimentell anspruchsvollen Wege gewonnene  $\text{AlF}_3$  ist hinsichtlich Oberfläche und auch

#### **Das FUNFLUOS Konsortium – Zusammensetzung, Expertisen, Aufgaben**

FUNFLUOS vereint sechs europäische Forschungsgruppen und ein mittelständisches Unternehmen aus Deutschland, Frankreich, Großbritannien und Slowenien. Für die vielseitigen Forschungsaufgaben steht bei den Partnern ein umfassendes Arsenal an spezialisierter Forschungstechnik zur Verfügung, das von den jeweiligen Partnern für gemeinsame Projektaufgaben eingesetzt wird.

Projektkoordinator von FUNFLUOS ist Professor Dr. Erhard Kemnitz mit der Arbeitsgruppe Festkörperchemie aus dem Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin. Seine Hauptarbeitsgebiete sind Synthese und Charakterisierung von Festkörpern, insbesondere Fluoride, sowie heterogene Katalyse. Auf diesen Gebieten liegen auch die Aufgaben der Berliner Gruppe in FUNFLUOS. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der umfassenden Anwendung der in dieser Gruppe entwickelten Sol-Gel-Synthese für Metallfluoride sowie auf deren Charakterisierung und Anwendung.

Aus Frankreich ist das Institute de Chimie de la Matière Condensée, Bordeaux (ICMCB, Institut für Festkörper-Chemie Bordeaux) des Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) mit der Forschungsgruppe »Fluorierte Materialien« unter Leitung von Professor Dr. Alain Tressaud Partner in FUNFLUOS. Die Gruppe hat große Erfahrungen auf dem Gebiet der anorganischen Fluorchemie und dem der Physik von Festkörper-Fluoriden, die innerhalb FUNFLUOS in erster Linie in Synthese und Charakterisierung spezieller Fluoride oder Verbindungen mit gemischten Anionen einfließen.

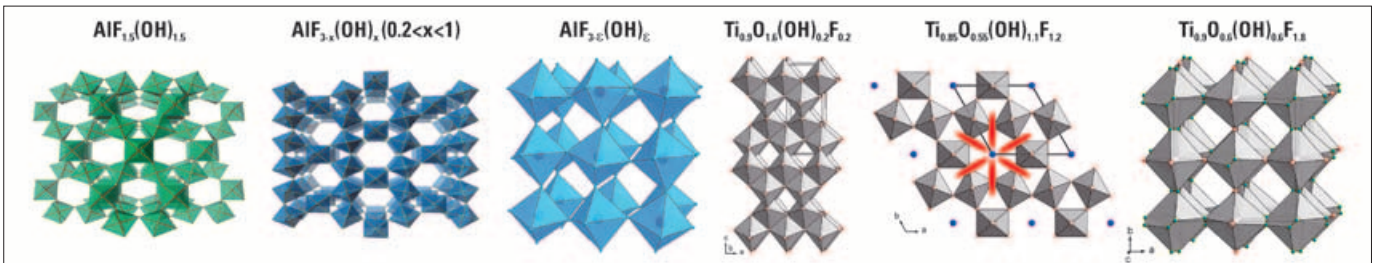
Aus Slowenien ist unter der Leitung von Dr. Tomaž Skapin eine Arbeitsgruppe des Bereiches für Anorganische Chemie und Technologie des Jožef-Stefan-Instituts, Ljubljana, FUNFLUOS-Partner. Im Projekt werden aufbauend auf langjährigen Erfahrungen primär spezielle Synthesen mit elementarem Fluor ausgeführt.

Aus Großbritannien sind drei Forschungsgruppen aus verschiedenen Einrichtungen an FUNFLUOS beteiligt. Die Gruppe unter Leitung von Professor Dr. John M. Winfield vom Department of Chemistry, University of Glasgow, Schottland, verfügt über spezielle Erfahrungen und Ausrüstungen für Radiotracer-Untersuchungen. Damit ist es möglich, präzise Aussagen zur Lewis- und auch Brønstedt-Säure abhängigen Reaktivität von Materialien, die im Rahmen von FUNFLUOS synthetisiert wurden, zu gewinnen.

Von der University of Manchester, England, ist eine Arbeitsgruppe unter der Leitung von Dr. Sven L. M. Schröder am Projekt beteiligt. Das Arbeitsgebiet von Dr. Schröder und seiner Gruppe umfasst Röntgen-Absorptions-Spektroskopie, Röntgen-Streuung und Röntgen-Fluoreszenz, speziell mittels Synchrotron-Röntgenstrahlung. Mit diesen der Gruppe zugänglichen Techniken können sehr wertvolle Informationen beispielsweise über Bindungsstärke in oberflächen-nahen Bereichen von hoch gestörten bzw. amorphen Metallfluoriden gewonnen werden.

Die dritte ebenfalls in England befindliche Computational Materials Science Group unter Leitung von Professor Dr. Nicholas M. Harrison, Imperial College London und Computational Materials Science, CCLRC Daresbury, bringt ausgewiesene Kompetenz auf dem Gebiet der Berechnung der chemischen Situation in Festkörpern mit. Diese Erfahrungen werden im Rahmen von FUNFLUOS für erstmalige Berechnungen von Metallfluorid-Oberflächen eingesetzt.

Mit der Pharmpur GmbH, Augsburg, ist ein deutsches mittelständisches Unternehmen ebenfalls unter der Leitung seines Geschäftsführers, Dr. Dirk-Henning Menz, am FUNFLUOS-Projekt beteiligt. Dieses auf die Herstellung von high-end Materialien für Medizinprodukte spezialisierte Unternehmen will aufbauend auf dem Ergebnisstand des Projektes neue, hoch wirksame Katalysatoren erfordernde Synthesewege für Medizinprodukte sowie Anwendungsmöglichkeiten von Fluoridbeschichtungen in der Medizintechnik erforschen.



Lewis-Acidität dem Sol-Gel HS-AlF<sub>3</sub> ungefähr vergleichbar. Dieses Ergebnis beweist, dass eine große spezifische Oberfläche von wesentlicher Bedeutung für die chemischen Oberflächeneigenschaften ist.

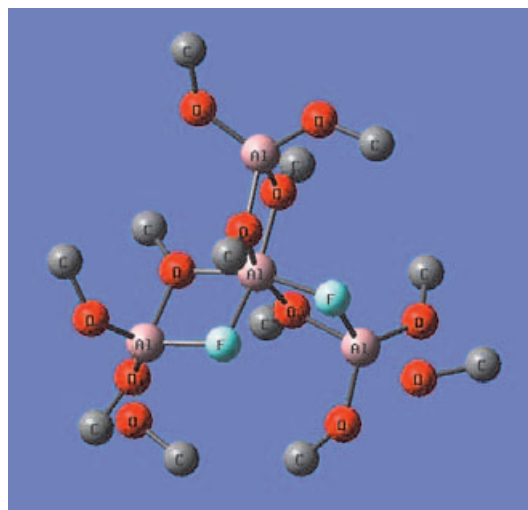
Als dritter grundsätzlicher Syntheseweg zu vorzugsweise oxyfluoridischen Materialien wurde ein der konventionellen Hydrothermal-Synthese ähnliches Mikrowellen-unterstütztes Syntheseprinzip von dem Partner in Bordeaux entwickelt. Auf diesem Wege konnte eine Reihe neuartiger, kristalliner Hydroxid- und Hydroxidoxidfluoride von Aluminium und Titan hergestellt werden (Abb. 2), von denen einige hohe UV-Abschirmung mit guter Transparenz im sichtbaren Bereich vereinen. Ein generelles Ziel dieser Arbeiten besteht im Aufdecken von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen innerhalb dieser Verbindungsgruppe.

Das Sol-Gel-Fluorierungsverfahren zeichnet sich dadurch aus, dass Fluorwasserstoff in einem Lösungsmittel unter Ausschluss von Wasser mit der organischen Verbindung eines Metalls, z.B. einem Alkoxid, umgesetzt wird. Dabei wird der organische Rest durch Fluor ersetzt. (Grafik 1) Auf dem Sol-Gel-Wege hergestelltes amorphes Aluminiumfluorid (HS-AlF<sub>3</sub>) hat Eigenschaften, die sich so extrem von denen der bekannten kristallinen Aluminiumfluoride unterscheiden, dass es im Mittelpunkt von FUNFLUOS steht. Der experimentelle Verlauf der Reaktion konnte in guter Übereinstimmung mit quantenchemischen DFT-Rechnungen schematisch beschrieben werden. (Abb. 3)

Die Koordinierung von Lösungsmittelmolekülen am Metall und die Existenz von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen führen zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks und verhindern die Kristallisation des Metallfluorids [8,9]. Das zunächst gebildete Aluminiumfluorid-Sol ist geeignet, um Filme, Überzüge und Schutzschichten zu erzeugen bzw. um Dotierungen mit anderen Metallionen und chemische Verknüpfungen mit reaktiven Partnern vorzunehmen.

Die schrittweise Entfernung des Lösungsmittels führt zum Übergang vom Sol- in den Gel-Zustand mit einer

stark gestörten Struktur des Metallfluorids. (Abb. 4) Dieser Zustand bleibt auch im Feststoff nach vollständiger Abgabe des Lösungsmittels erhalten. Das pulverförmige nanoskopische Material ist röntgenamorph und weist Oberflächen von 250–450 m<sup>2</sup>/g auf, im Unterschied zum kristallinen AlF<sub>3</sub> mit Oberflächen von



10–30 m<sup>2</sup>/g. Aus Festkörper-NMR- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergeben sich stark gestörte mesoporöse Strukturen mit mikrokristallinem Charakter. (Abb. 5) Diese führen dazu, dass in der Oberfläche nicht die übliche chemische Umgebung und Abschirmung des Aluminiums durch sechs Fluoratome, sondern durch eine geringere Anzahl von Al-F-Bindungen erfolgt ist. Damit wird das Metallzentrum

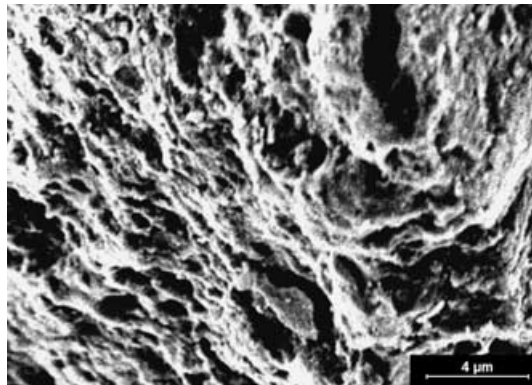


Abb. 2 Mittels Mikrowellen-unterstützter Synthese von dem FUNFLUOS-Partner in Bordeaux hergestellte Aluminium- und Titanverbindungen.

Abb. 3 Mittels DFT-Rechnungen (in Berlin) erhaltener Zwischenzustand, der bei der Sol-Gel-Fluorierung durchlaufen wird. 2 Fluoridionen (blau) sind bereits an Aluminium (rosa) koordiniert und haben 2 Alkoxy-Gruppen freigesetzt, die als Alkoholmoleküle Aluminium solvatisieren (rot = Sauerstoff; grau = Kohlenstoff; Wasserstoff nicht dargestellt).

Abb. 4 Aluminiumfluorid-Alkohol Gel (Partner: Berlin)

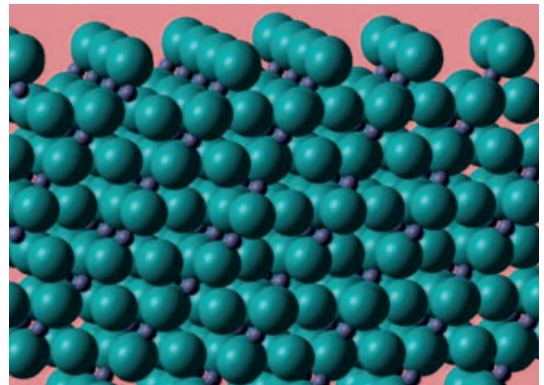




**Abb. 5**  
Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme von HS-AlF<sub>3</sub>. (Partner: Berlin).

besser zugänglich für chemische Reaktionspartner. Die Lewis-Acidität und damit die Reaktivität des Aluminiumfluorids als Katalysator in der heterogenen Katalyse erhöht sich dadurch wesentlich, wie die Beispiele in Tab. 1 belegen.

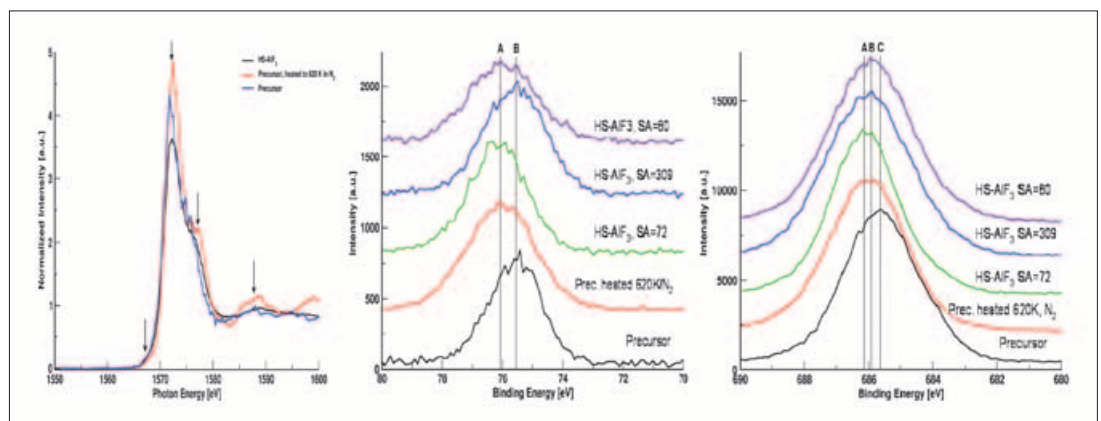
Röntgenabsorptionsspektren (XANES, EXAFS), angefertigt von unserem Partner in Manchester, geben Informationen zur Nahordnung und Metallkoordination



**Abb. 7**  
Berechneter Energie-ärmster Oberflächenzustand von α-AlF<sub>3</sub>. Man erkennt, dass die Aluminiumatome auch an der Oberfläche durch Fluoratome wirksam abgeschirmt sind. (Partner: London)

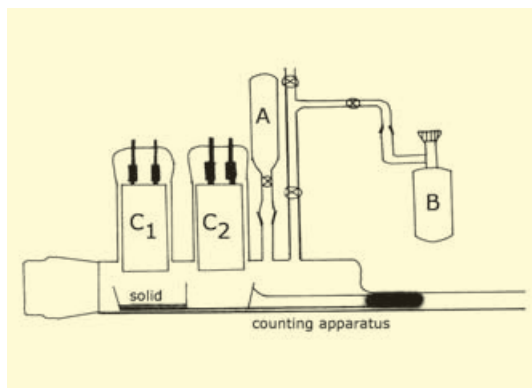
Fluoratome koordiniert sind, wodurch Al nicht als reaktives Zentrum wirken kann. (Abb. 7) Infolge zunehmender struktureller Störungen sind nur noch fünf bzw. vier Fluoratome am Al gebunden, wodurch Reaktionen an diesem nunmehr zugänglichen Al-Atom möglich werden, was, wie im HS-AlF<sub>3</sub> experimentell gefunden, die katalytische Aktivität erklärt.

**Abb. 6**  
Röntgenspektroskopische Untersuchungen der Oberfläche amorpher Aluminiumfluoride. Die differierenden Signallagen zeigen strukturelle Unterschiede in der Umgebung der Aluminiumatome an. (Partner: Manchester)



in der Oberfläche mit dem physikalischen Nachweis von penta- und tetrakoordinierten Aluminiumzentren. (Abb. 6) Die theoretische Gruppe des ICL London hat mit quantenchemischen DFT-Rechnungen erstmalig Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften für Aluminiumfluoridoberflächen modelliert und berechnet [10,11]. Daraus ergibt sich, dass im kristallinen α-AlF<sub>3</sub> die Al-Atome in der Oberfläche vollständig durch

**Abb. 8**  
Schematische Darstellung einer Apparatur zur Bestimmung von chemischen Oberflächeneigenschaften mittels radioaktiv markierter Testsubstanzen. (Solid: feste Probe; A und B: Reaktant-Reservoir; C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> Geiger-Müller-Zählrohre). (Partner: Glasgow)



Mit einer speziellen Methode der radioaktiven Isotopenmarkierung von Reaktionspartnern des AlF<sub>3</sub> (Abb. 8) konnte unser Projektpartner in Glasgow den Nachweis hoher katalytischer Aktivität in Modellreaktionen bestätigen. Mit den Isotopen <sup>36</sup>Cl und <sup>18</sup>F in Probenmolekülen ist es gelungen, Teilschritte der katalytischen Reaktion wie Adsorption in der Oberfläche, dissoziative Adsorption und C-Cl- bzw. C-F-Bindungsaktivierung quantitativ zu beurteilen. Für das stark Lewis-acide HS-AlF<sub>3</sub> ergibt sich danach eine Reaktivität, die der der stärksten bekannten Lewis-Säuren entspricht.

Prinzipiell ist das Sol-Gel-Verfahren auf eine Anzahl weiterer Metallfluoride und Oxidfluoride anwendbar. Gemeinsam mit dem Partner aus Bordeaux werden Reaktionen sowohl im wässrigen wie auch im nichtwässrigen System zur Herstellung von Metalloxydfluoriden und Metallhydroxidfluoriden untersucht. Von besonderem Interesse sind TiOF<sub>2</sub>-Pigmente mit unterschiedlichen charakteristischen Eigenschaften [12]. Diese dienen u.a. als Lichtschutzfilter im UV-VIS Bereich in Polymeren und anderen organischen Materialien. (Abb. 9)

Der industrielle Partner im Projekt, die mittelständische Pharmpur GmbH, ist an den innovativen Produkten des Sol-Gel-Verfahrens für die Herstellung von Medizinprodukten interessiert. So werden auf der Basis dieser neuen hochwirksamen Katalysatoren alternative umweltfreundliche Synthesewege mit Perfluoralkylalkanoliodiden zu Medizinprodukten für die ophthalmologische Chirurgie erarbeitet. Zur gezielten Änderung von Oberflächeneigenschaften werden Metallfluoridschichten aus Solen auf Oberflächen von Medizingeräten unterschiedlichen Materials abgeschieden und untersucht. (Abb. 10)

Die Entwicklung eines Sol-Gel-Fluorierungsverfahrens, das dem bekannten und erfolgreichen Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Metalloxiden gleichkommt, ist im letzten Jahrzehnt intensiv verfolgt worden, ohne jedoch einen entscheidenden Durchbruch zu erreichen. Hintergrund des Interesses waren dabei Metallfluoride bzw. Fluoridgläser als optische Materialien für photonische Anwendungen mit einem prospektierten US-Markt von mehreren Milliarden Dollar, jedoch unter der Voraussetzung, dass die bestehenden technologischen Barrieren und hohen Kosten durch innovative Fortschritte überwunden werden können. Das an der Humboldt-Universität entwickelte und patentierte neuartige Verfahren der Sol-Gel-Fluorierung entspricht diesen Anforderungen, wobei die fluoridischen Nano-Materialien des Prozesses einen weit größeren Anwendungsbereich als den photonischen Markt betreffen, wie in Grafik 2 gezeigt ist.

Da nunmehr auch Metallfluoride in der Größenskala von Nanoteilchen vergleichsweise einfach zugänglich werden, kann der Strauß an miniaturisierten Materialien für eine Reihe hochinteressanter Anwendungen erweitert werden. Denn neben den zunächst interessantesten Anwendungen auf dem Gebiet der Photonik und der heterogenen Katalyse, sind schon jetzt weitere Anwendungen auszumachen. So sind Metallfluoride hervorragende Sinterhilfsmittel. In Kombination mit dem Oberflächeneffekt lassen sich diese ohnehin schon einzigartigen Eigenschaften weiter verbessern, was für den Bereich der Keramikherstellung von Interesse ist. Die Möglichkeit der Aufbringung dünner Schichten nach dem neuen Verfahren ist ein weiterer Vorteil. Aber auch die besseren optischen Eigenschaften von Metallfluoriden – sie weisen sowohl niedrigere wie auch höhere Brechungsindizes auf als bisher genutzte Metalloxide – werden durch den Größeneffekt, der generell bei Teilchen im unteren Nanometerbereich beobachtet wird, weiter verstärkt. Die Möglichkeit der einfachen Aufbringung dünner Schichten ist wiederum ein immenser Vorteil. Metallfluoride haben im Ver-

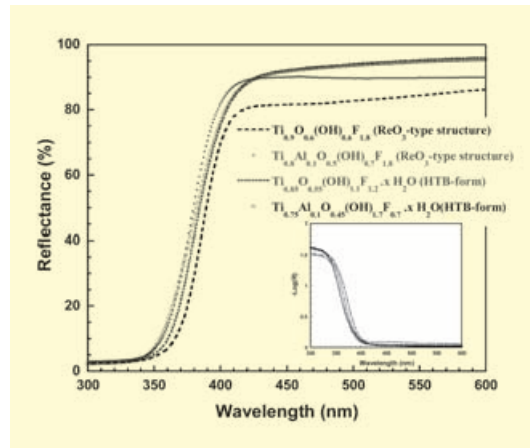
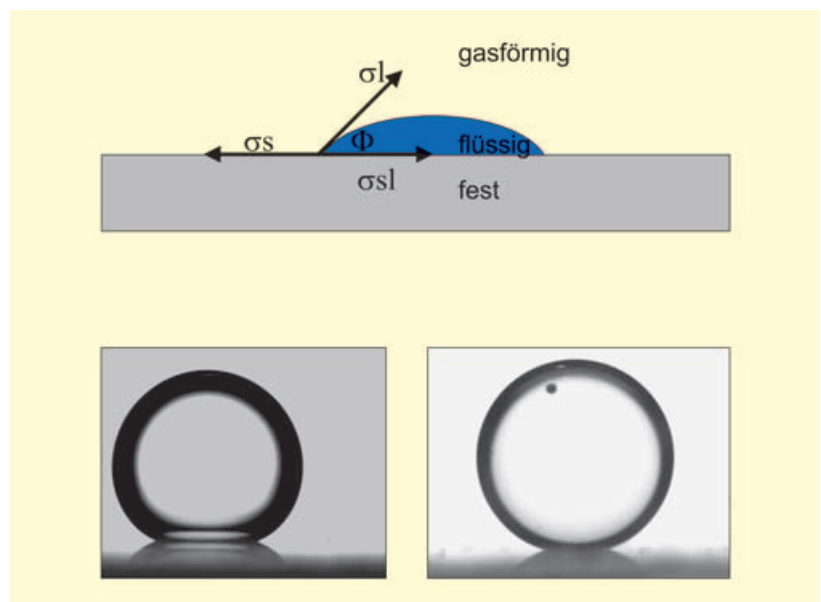


Abb. 9  
Diffuse Reflexion und Absorption (kleines Bild) im UV- bis sichtbaren Bereich für verschiedene Titan-haltige Verbindungen (Synthese und Messung in Bordeaux).

gleich mit Metalloxiden auch bessere »Filtereigenschaften« im IR- und UV-Bereich, wodurch neue, effektivere Farbstoffpolarisatoren preiswert zugänglich werden könnten. Ein weiterer Vorteil von Metallfluoriden ist ihre ausgesprochene Hydrophobie (Wasser abstoßende Wirkung), die – gepaart mit der ebenfalls für Fluoride typischen antifungiziden Wirkung (Pilzbildung unterdrückend bzw. zerstörend) – geradezu prädestiniert ist für die Aufbringung korrosionsresistenter, wasserabweisender und dabei noch pilzunterdrückender Oberflächen. Die möglichen Anwendungen könnten von der Beschichtung medizinischer Geräte bis hin zu Außenbeschichtungen von Fassaden oder Dächern reichen. Die hier aufgeführten Anwendungsbereiche sind nicht Gegenstand des EU-Projektes, haben sich aber als interessante neue Gebiete im Zuge der Bearbeitung ergeben. Es werden nicht die Letzten bleiben!

Abb. 10  
Quantifizierung von Oberflächeneigenschaften anhand des Grenz winkels zu einem Tropfen einer definierten Flüssigkeit. (Partner: Augsburg)





**Prof. Dr. Erhard Kemnitz**

Jg. 1951. Studium der Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin, 1977 Promotion zum Dr. rer. nat. an der Humboldt-Universität. Humboldt-Preis 1978 für die Promotionsarbeit. 1983 Gastwissenschaftler an der Technischen Universität von Dänemark, Lyngby; *Facultas docendi*. 1986 Habilitation in Anorganischer Chemie an der Humboldt-Universität, 1988 Dozent für Anorganische Chemie. 1989/90 Gastwissenschaftler am Max-Planck-Institut für Festkörperchemie. Seit 1992 Professor für Anorganische Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin.

**Kontakt**

Humboldt-Universität zu Berlin  
 Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I  
 Institut für Chemie  
 Brook-Taylor-Str. 2  
 D-12489 Berlin  
 Tel.: +49 30 2093-7555  
 Fax: +49 30 2093-7277  
 E-Mail: [erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de](mailto:erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de)  
[www.chemie.hu-berlin.de/kemnitz/index.html](http://www.chemie.hu-berlin.de/kemnitz/index.html)

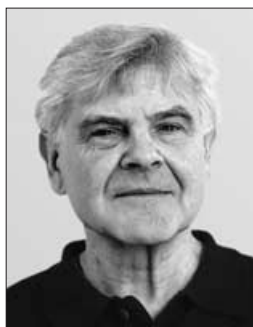


**Dr. Stephan Rüdiger**

Jg. 1943. Studium der Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin, 1972 Promotion zum Dr. rer. nat. an der Humboldt-Universität. 1972–1982 am Institut für Mikrobiologie und Hygiene; 1983–1991 am Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften, Berlin, zuletzt als Bereichsleiter Halogenchemie. 1992 als Visiting Professor an der University of Alabama, Tuscaloosa. 1992–1996 an der Freien Universität Berlin; seit 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der Humboldt-Universität, AG Prof. E. Kemnitz.

**Kontakt**

Humboldt-Universität zu Berlin  
 Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I  
 Institut für Chemie  
 Brook-Taylor-Str. 2  
 D-12489 Berlin  
 Tel.: +49 30 2093-7425  
 Fax: +49 30 2093-7277  
 E-Mail: [stephan.ruediger@chemie.hu-berlin.de](mailto:stephan.ruediger@chemie.hu-berlin.de)



**Dr. Udo Groß**

Jg. 1941. Studium der Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin, 1971 Promotion zum Dr. rer. nat. an der Humboldt-Universität. 1971–1982 am Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften, Berlin, 1983–1991 am Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften, Berlin. 1992–1996 an der Freien Universität Berlin; seit 1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie der Humboldt-Universität, AG Prof. E. Kemnitz.

**Kontakt**

Humboldt-Universität zu Berlin  
 Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I  
 Institut für Chemie  
 Brook-Taylor-Str. 2  
 D-12489 Berlin  
 Tel.: +49 30 2093-7427  
 Fax: +49 30 2093-7277  
 E-Mail: [udo.gross@chemie.hu-berlin.de](mailto:udo.gross@chemie.hu-berlin.de)

**Literatur**

- [1] P. Yang (Hrsg.): *The Chemistry of Nanostructured Materials*, World Scientific Publ., Singapore 2003.
- [2] S. Sakka (Hrsg.): *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Kluwer, Boston 2005.
- [3] E. Kemnitz / U. Groß / St. Rüdiger: EP patent 1440939 A1, Method for the preparation of amorphous metal fluorides, 2003, Humboldt-Universität zu Berlin, Germany.
- [4] E. Kemnitz / U. Groß / St. Rüdiger: Patentanmeldung PCT/EP2005/003524, Methods for the preparation of fluoride glass gel and the use thereof, Humboldt-Universität zu Berlin, Germany.
- [5] Siehe z.B.: J. Krishna Murthy / U. Groß / St. Rüdiger / E. Ünveren / W. Unger / E. Kemnitz: Synthesis and characterization of chromium(III)-doped magnesium fluoride catalysts, *Appl. Catal.A* 282, 2005, 85.
- [6] K. Scheurell / E. Kemnitz: Amorphous Aluminium Fluoride as new Matrix for Vanadium-containing Catalysts, *J. Mater. Chem.*, 15, 2005, 4845.
- [7] E. Kemnitz / U. Groß / St. Rüdiger / S. Chandra Shekar: Amorphe Metallfluoride mit außergewöhnlich großer spezifischer Oberfläche, *Angew. Chem.* 115, 2003, 4383.
- [8] St. Rüdiger / U. Groß / M. Feist / H.A. Prescott / S. Chandra Shekar / S.I. Troyanov / E. Kemnitz: Non-aqueous synthesis of high surface aluminium fluoride – a mechanistic investigation, *J. Mater. Chem.* 15, 2005, 588.
- [9] J. Krishna Murthy / U. Groß / St. Rüdiger / J.M. Winfield / E. Kemnitz: Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride, *J. Solid State Chem.* 179, 2006, 739.
- [10] A. Wander / B.G. Searle / C.L. Bailey / N.M. Harrison: The Composition and Structure of the  $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>(0001) Surface, *J. Phys. Chem. B* 109, 2005, 22935.
- [11] A. Wander / C.L. Bailey / B.G. Searle / S. Mukhopadhyay / N.M. Harrison: Identification of possible Lewis acid sites on the  $\beta$ -AlF<sub>3</sub>(100) surface: an *ab initio* total energy study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2005, 3989.
- [12] X. Rocquefelte / F. Goubin / Y. Montardi / A. Demourgues / A. Tressaud / M.H. Whangbo / S. Jobic: Analysis of the refractive indices of TiO<sub>2</sub>, TiOF<sub>2</sub>, and TiF<sub>4</sub>: Concept of optical channel as a guide to understand and design optical materials, *Inorg. Chem.* 44, 2005, 3589.

**Internet**

<http://funfluos.com>