

GUDRUN SCHOLZ

Lokale Struktur nanoskopischer fluoridischer Festkörper

Festkörper-NMR / Mechanochemie

Untersuchungen zur Spezies-Identifizierung in nanostrukturierten fluoridischen Festkörpern und zum Mechanismus ihrer Bildung, hergestellt über den fluorolytischen Sol-Gel-Prozess (AK Kemnitz) oder mechanochemische Synthesen stehen im Fokus des Interesses. Als leistungsstarke analytische Methode wird dafür vor allem die Festkörper-NMR genutzt, deren Einsatz sowohl für kristalline, partiell kristalline als auch röntgenamorphe Proben möglich ist.

Abb. 1 (oben rechts)
Symbolische Darstellung der mechanochemischen Synthese von Ammoniumhexafluoroaluminat $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ aus Ammoniumfluorid (NH_4F) und Aluminiumisopropoxid $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ in einer Planetenmühle.

Internet

www.chemie.hu-berlin.de/scholz

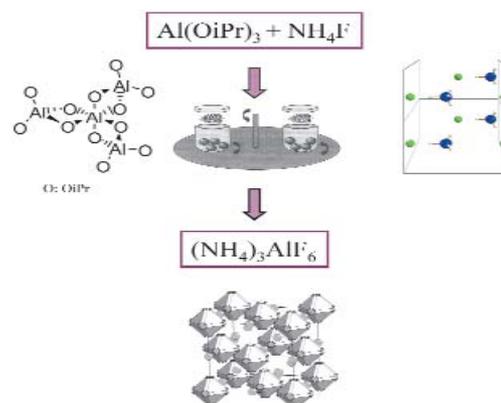
Kooperationen

- Prof. Dr. Ch. Jäger, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin.
- Prof. Dr. J.-Y. Buzaré, Université du Maine, Le Mans, France.

Allgemeine Einführung in das Fachgebiet

Die mechanochemische Synthese in einer Planetenmühle (exemplarisch gezeigt am Beispiel der Synthese von $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, Abb. 1) bietet einen erstaunlich einfachen und lösungsmittelfreien Zugang zu nanoskopischen fluoridischen Festkörpern, die je nach Precursorverbindung und ablaufender chemischer Reaktion kristallin, partiell kristallin oder röntgenamorph ausgebildet werden. Ebenso wie bei Precursoren, Intermediaten oder

Endprodukten des fluorolytischen Sol-Gel-Prozesses (z.B. amorphe Metallfluoride, Metallalkoxid- oder Metallhydroxidfluoride) bietet die Festkörper-NMR einen unikalen Zugang zu lokalen Strukturen in diesen Verbindungen. Diese Untersuchungen sind von besonderem Wert, wenn sich die Proben auf Grund fehlender Gitterperiodizität einer Charakterisierung durch die Röntgenpulverdiffraktometrie entziehen. Bei den Kernspinsonden liegt der Schwerpunkt der Arbeiten auf ^{19}F , ^{27}Al , ^{13}C , sowie ^1H / ^2H als komplementäre Sonden. Messmethodiken für Festkörper-NMR Untersuchungen an low- γ -Kernen wie z. B. ^{25}Mg werden derzeit aufge-



baut. Daraus ergeben sich folgende Schwerpunkte für die Forschungsarbeit:

Forschungsgebiete

- Festkörper-NMR Untersuchungen zur Ausbildung lokaler Strukturen beim fluorolytischen Sol-Gel-Prozess [1,2]

Um zu einer mechanistischen Interpretation des Sol-Gel-Prozesses zu gelangen, werden Sole, nasse Gele, Xerogele und nanoskopische Metallfluoride untersucht. Die Entwicklung spezieller Inserts für MAS Rotoren gestattet hierbei die Rotation von Solen und nassen Gelen bis zu 12 kHz. Es geht um die Identifizierung und Zuordnung lokaler Spezies und deren Veränderung mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad.

Abstract

Studies are mainly focused on species identification in nanostructured solid fluorides as well as on the mechanism of their formation. These solids are either prepared by fluorolytic sol-gel reactions (research group: Kemnitz) or by mechanochemical synthesis. Ideally, solid state NMR can be used as powerful analytical tool applicable both for crystalline, partially crystalline and X-ray amorphous samples.



Abb. 2
Dr. Gudrun Scholz, Privatdozentin am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin.

– Festkörper-NMR Untersuchungen zur Spezies-Identifizierung in kristallinen und amorphen fluoridischen Festkörpern [3,4].

Als ein Beispiel ist in Abb. 3 die Identifizierung verschiedener AlF_xO_{KZ-x} Einheiten (Koordinationszahl (KZ): 4,5,6; x: 4,5) in einem röntgenamorphen Aluminiumisopropoxidfluorid $AlF_x(OiPr)_{3-x}$ mit Hilfe von ^{27}Al 3Q MAS NMR Experimenten gezeigt.

Präparativ konzentrieren sich die Arbeiten auf die mechanochemische Syntheseroute, das betrifft:

- Die mechanochemische Synthese und lokale Struktur nanoskopischer Metallfluoride [5] und Metallhydroxidfluoride, wie z.B. Aluminiumhydroxidfluoride in Pyrochlorstruktur: $AlF_x(OH)_{3-x} \cdot H_2O$ [6]; und
- Die mechanochemische Synthese anorganisch-organischer Hybridmaterialien auf fluoridischer Basis.

Dazu wird vor allem eine Planetenmühle genutzt (P7, Premium Line, Fa. Fritsch), die Mahlvorgänge unter direkter Einstellung der Gasatmosphäre gestattet.

Ausgewählte Publikationen

[1] E. Kemnitz, G. Scholz, S. Rüdiger, pp. 1–38, in »Functionalized Inorganic Fluorides«, Ed. A. Tressaud, 2010, J. Wiley & Sons, Ltd, UK.

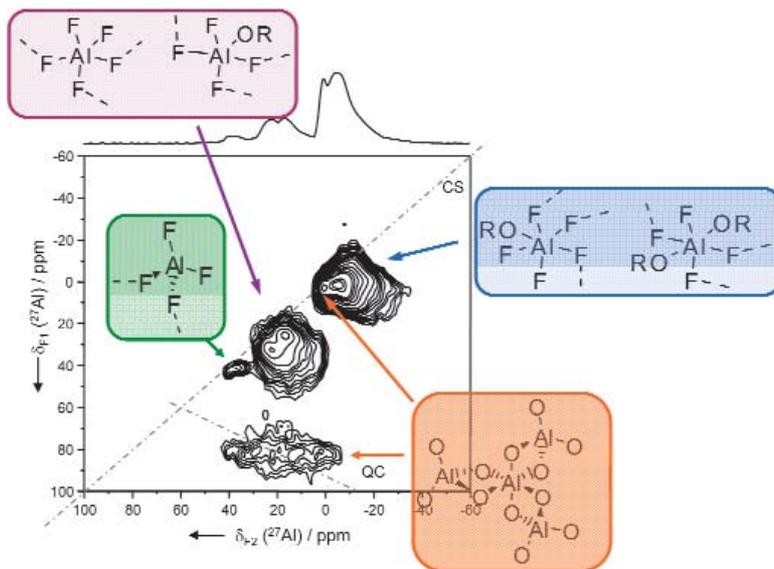


Abb. 3
 ^{27}Al 3Q MAS NMR Spektrum einer Aluminiumisopropoxidfluorid-Probe $AlF_x(OiPr)_{3-x}$, hergestellt über den fluorolytischen Sol-Gel-Prozess und Zuordnung der lokalen AlF_xO_{KZ-x} Einheiten (Ausgangsmolverhältnis Al/F = 1:1; Rotationsfrequenz: 27,5 kHz [4]).

[2] R. König, G. Scholz, E. Kemnitz, *Solid State NMR* 32 (2007) 78–88.
 [3] G. Scholz, S. Brehme, R. König, D. Heidemann, E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10535–10543.
 [4] R. König G. Scholz, A. Pawlik, C. Jäger, B. van Rossum and E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 15576–15585.
 [5] G. Scholz, E. Kemnitz, *Solid State Sciences* 11 (2009) 676–682.
 [6] G. Scholz, S. Brehme, M. Balski, R. König, E. Kemnitz, *Solid State Sciences* 12 (2010) 1500–1506.

PD Dr. Gudrun Scholz

Jg. 1956, Chemiestudium (1974–1979) und Promotion (1984, AK Prof. Haberditzl) an der Humboldt-Universität zu Berlin; Wiss. Tätigkeit auf quantenchemischem und ESR-spektroskopischem Gebiet am Zentralinstitut für Anorganische Chemie Berlin (1984–1991), dem Zentrum für Anorganische Polymere Berlin (1992–1993) und der Humboldt-Universität zu Berlin (1994–2004, AK Prof. Stöfer); Habilitation (2004) an der Humboldt-Universität zu Berlin zum Thema: »Spin probes in solids with coexisting crystalline and non-crystalline regions – aspects of local structure in fluorides and oxides of aluminium«; Seit 2004: Leiterin des Festkörper-NMR Labors am Institut für Chemie (AK Kemnitz); Arbeitsaufenthalte im Ausland als Visiting Scholar (1994, Argonne National Lab., Illinois), Visiting Lecturer (1999, 2000, Université du Maine, Le Mans), Visiting Professor (2008, Université du Maine, Le Mans) ; 115 Publikationen.

Humboldt-Universität zu Berlin • Institut für Chemie

E-Mail: Gudrun.Scholz@chemie.hu-berlin.de • www.chemie.hu-berlin.de/scholz