

Blickpunkt Anorganik

Zwischen Keramik und Metall

Metalle sind typischerweise weniger temperatur- und oxidationsbeständig als Keramiken. Aber sie leiten Strom und Wärme besser. Eine Substanzklasse vereint die Charakteristika beider Materialklassen: Carbid- und Nitrid-Schichtverbindungen aus der Familie der MAX-Phasen.

Keramiken sind oft anorganische Oxide. Es gibt aber auch sauerstofffreie Varianten. Die bekanntesten sind Siliciumcarbid und Bornitrid – nichtmetallisch und mit klassischen Keramikeigenschaften: Sie widerstehen hoher Temperatur und Korrosion.

Die Vielfalt der anorganischen Verbindungen hat die Trennung zwischen Metall und Keramik aufgeweicht, denn eine stetig wachsende Substanzklasse hat sowohl Charakteristika von Keramiken als auch von Metallen.

Diese Elemente bilden MAX-Phasen

Bei den MAX-Phasen handelt es sich um Schichtverbindungen, die keinen Sauerstoff enthalten, sondern auf Kohlenstoff, Stickstoff oder sogar beidem basieren – dafür steht das „X“ in MAX (Abbildung 1). Außerdem enthalten sie Übergangsmetalle oder Seltene Erden („M“) – auch eine Kombination ist möglich. Die „A“-Elemente gehören zu den Hauptgruppen 13, 14 und 15, in den 2010er Jahren sind späte Übergangsmetalle dazugekommen. Viele Artikel nennen auch Bor als X-Elementvariante,

The diagram shows a simplified periodic table with the following elements highlighted:

- MAX-Phase(n) (M, A, X):** M includes Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sb, Te, I, Xe. A includes Al, Si, P, S, Cl, Ar. X includes B, C, N, O, F, Ne.
- MXene (M, X):** M includes Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sb, Te, I, Xe. X includes B, C, N, O, F, Ne.

Abb. 1. Die hervorgehobenen Elemente im Periodensystem bilden MAX-Phasen, die mit rotem Rand bilden MXene. MAX-Phasen sind ternäre Schichtverbindungen, sie sind leitend und temperaturstabil. MXene sind graphenähnliche Schichten mit variabler Funktionalisierung. Vereinfachte Darstellung, die etwa geordnete MAX-Phasen und deren Elemente nicht zeigt.

diese MAX-Phasen kristallisieren aber in anderen (Schicht-)Strukturen und sind hier daher ausgeklammert.

Ende der 1960er Jahre waren etwa 70 MAX-Phasen bekannt. Die Zahl steigt, unter anderem, weil neue Elemente in die Struktur eingebaut oder miteinander kombiniert werden. Ein Review-Artikel von Dezember 2023 erfasste mehr als 300 MAX-Phasen, darunter auch feste Lösungen und geordnete quaternäre Varianten.

Die Basis sind also ternäre Carbide, Nitride und Carbonitride, die chemisch variabel sind – man stelle sich das Mix-and-match-Prinzip angewendet vor. Einmal gut schützen, heizen und heraus kommt für die meisten Kombinationen in Abbildung 1 eine MAX-Phase.^{1–3)}

Strukturen von MAX-Phasen

Die Kristallstruktur der MAX-Phasen mit der allgemeinen Summenformel M_2AX ist wie folgt: Eine hexagonale Struktur (Raumgruppe $P6_3/mmc$) besteht aus Schichten kantenverknüpfter M_6X -Oktaeder, die sich mit Schichten aus A-Elementen abwechseln (Abbildung 2). M_6X -Oktaeder sind von binären Übergangsmetallcarbiden bekannt, zum Beispiel kristallisiert Titancarbid in dieser Struktur – quasi eine NaCl-Struktur aus Titan und Kohlenstoff. Diese Gegebenheit ist mit ein Grund für die besonderen Eigenschaften der MAX-Phasen. Die Stapelfolge zwischen M_6X -Oktaederschichten und A-Schichten ist auch variabel, sodass sich verschiedene Zusammensetzungen erreichen lassen: Die mit Abstand am weitesten

Christina Birkel (oben) ist Professorin an der Arizona State University, USA, und Kooperationsprofessorin an der TU Darmstadt, wo sie das Gebiet der anorganischen Festkörper- und Materialchemie vertritt. Niels Kubitzka hat im Jahr 2023 bei Birkel in Darmstadt promoviert und arbeitet seit Anfang des Jahres als Postdoktorand in einem Sonderforschungsbereich zu magnetischen Materialien, an dem Birkel beteiligt ist.



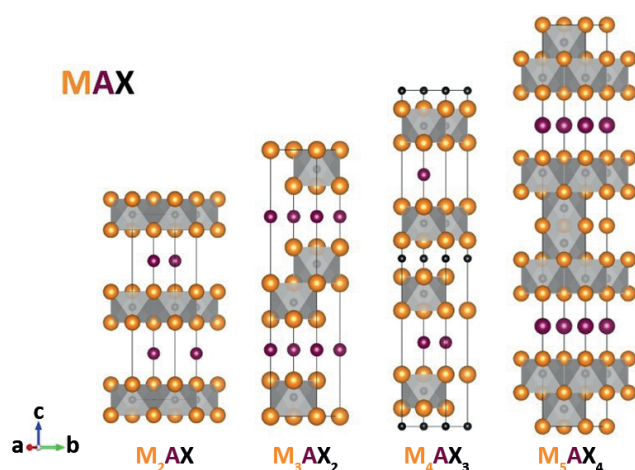


Abb. 2. Kristallstrukturen der MAX-Phasen, dargestellt mit vertikaler c-Achse. Der c-Gitterparameter steigt mit zunehmendem n in $M_{n+1}AX_n$. M-Atome sind orangefarben, A-Atome dunkelrot und X-Atome grau. Die grauen Polyeder stellen M_6X -Oktäeder dar.

verbreiteten MAX-Phasen sind M_2AX , die sich der Stöchiometrie folgend als „211“ schreiben lassen. Häufige Varianten sind außerdem M_3AX_2 (312) und M_4AX_3 (413). Ihre Strukturen unterscheiden sich am stärksten durch den steigenden c-Gitterparameter (Abbildung 2).

Woher Ti_2AlC seine Eigenschaften hat

Die besonderen Eigenschaften von MAX-Phasen liegen an ihrer Kristallstruktur und der Elektronenstruktur: Der Bindungscharakter einer MAX-Phase, beispielsweise Ti_2AlC , ist eine Mischung aus kovalent (Ti-C-Bindungen), ionisch (Ti-Al-Interaktionen) und metallisch (sich überlappende Ti-d-Orbitale). M_6X -Oktäeder sind die kovalenten Teile, wie sie im binären Carbide TiC vorkommen. Diese Oktäeder rufen den Keramik-Charakter hervor. Deshalb sind MAX-Phasen häufig steif, hitze- und korrosionsresistent. Die d-Orbitale der Übergangsmetalle (M-Elemente) dominieren die Zustandsdichte der MAX-Phasen, also die Anzahl der Zustände pro Energieintervall. Sie sind für das metallische Verhalten verantwortlich. Daher sind MAX-Phasen elektrisch und thermisch leitend, was für Keramiken ungewöhnlich ist.⁴⁾ Sie sind besonders für Anwendungen als Struktur-

werkstoffe interessant und ließen sich beispielsweise als Schutzschicht für Bauteile wie Heizelemente oder Düsen für Gasbrenner nutzen, die ohne sie keine hohen Temperaturen aushalten würden.

Funktionen

Seit einigen Jahren werden bei MAX-Phasen verschiedene magnetische Eigenschaften beschrieben, allerdings weitgehend für dünne Schichten, nicht für größere Partikel und Pulver.⁵⁾ Die MAX-Phase Mn_2GaC etwa ist ferromagnetisch nahe Raumtemperatur.⁶⁾ Sie hat magnetische Übergänge, die mit Phasenübergängen überlappen. Das ist Voraussetzung für magnetokalorische Materialien,⁷⁾ also solche, die sich in einem externen Magnetfeld erwärmen und ohne Feld wieder abkühlen. Diese Effekte sind allerdings weiter zu untersuchen, vor allem in größeren Partikeln statt dünnen Schichten. Wo liegt da die Herausforderung? Die Entstehung dünner Schichten ist oft kinetisch kontrolliert, etwa bei der Molekularstrahlepitaxie/Gasphasenabscheidung. Bei klassischen Festkörperreaktionen bildet sich jedoch das thermodynamische Produkt, da Temperaturen von etwa 1000 °C nötig sind, um die festen Reaktionspartner zur Reaktion zu bringen.

Dabei entsteht aus den Elementen nicht die MAX-Phase Mn_2GaC , sondern die thermodynamisch stabile Antiperovskit-Phase Mn_3GaC .

Andere Elemente und Kombinationen ergeben MAX-Phasen mit vielfältigen Eigenschaften. Der Großteil der MAX-Phasen sind jedoch Carbide, etwa 87 %. Ungefähr 6 % sind Nitride und nur 2 % Carbonitride. Die restlichen 5 % entfallen auf Verbindungen mit untypischen X-Elementen wie Bor und Phosphor. In den letzten Jahren wurden mehrere Carbonitrid-MAX-Phasen erstmals synthetisiert und untersucht. Das erweiterte die bisher einzigen Carbonitride $Ti_2AlC_{1-x}N_x$ und $Ti_3Al(C_{1-x}N_x)_2$ um $V_2GaC_{1-x}N_x$,⁸⁾ $V_2GeC_{1-x}N_x$ ⁹⁾ und $Cr_2GaC_{1-x}N_x$.¹⁰⁾ Kohlenstoff und Stickstoff zu mischen, beeinflusst die Eigenschaften: Die magnetische Suszeptibilität von $Cr_2GaC_{1-x}N_x$ steigt mit dem Stickstoffgehalt. Gleiches gilt für $V_2GeC_{1-x}N_x$, wobei zudem die elektrische Leitfähigkeit steigt.

MXene: graphenähnliche Nanoschichten

MAX-Phasen dienen auch als Ausgangsstoffe für eine weitere Materialklasse: Im Jahr 2012 veröffentlichten Forschende an der Drexel University (USA) erstmals die Synthese von MXenen der allgemeinen Zusammensetzung $M_{n+1}X_nT_x$, wobei T für die Oberflächengruppen steht.^{11,12)}

AUF EINEN BLICK

MAX-Phasen sind eine Klasse ternärer Übergangsmetallbasierter Carbide und (Carbo-)Nitride.

Sie leiten gut und sind temperaturbeständig. Grund dafür ist ihre Kristallstruktur.

Außerdem sind sie Ausgangsverbindungen für zweidimensionale Verbindungen, die MXene. Diese ähneln Graphen, ihre Zusammensetzung und Oberflächenchemie ist aber vielseitiger.

Die Beiträge zur Serie Blickpunkt Anorganik verfassen seit Juni 2024 im Wechsel Christina Birkel und Simon Krause.

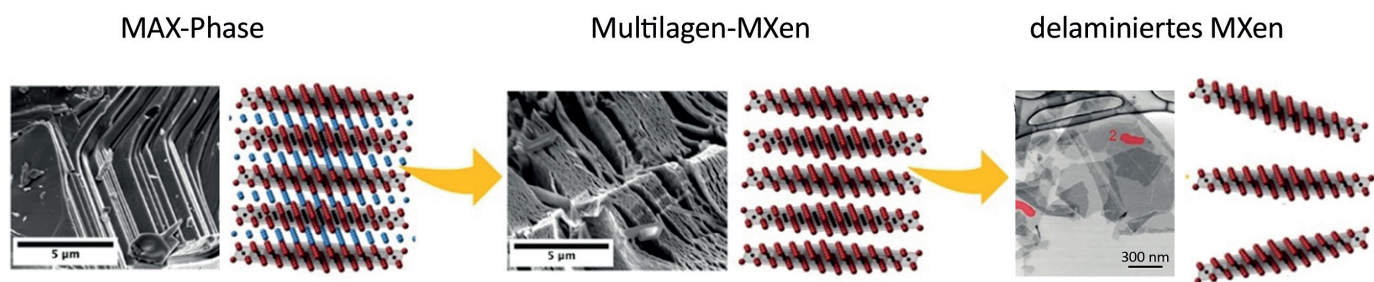


Abb. 3. MAX-Phasen (links), MXen-Schichtpakete (Mitte) und delaminierte Schichten (D-MXene, rechts). Aufgenommen mit Elektronenmikroskopie (links, Mitte) und Rasterkraftmikroskopie (rechts).

Seitdem gelten diese zweidimensionalen Materialien als „hot topic“. Das liegt vor allem an ihren Eigenschaften: MXene sind Graphen-ähnliche Nanoschichten mit großer Oberfläche, aber anders als Graphen, das nur aus Kohlenstoff besteht, sind Zusammensetzung und funktionelle Oberflächengruppen von MXenen variabel – T_x ist meist eine Mischung aus F-, Cl-, OH- und O-Gruppen. Außerdem lassen sie sich leichter als leitende Filme oder

stabile kolloidale Lösungen erhalten. Aus diesen Gründen sind sie vielversprechend für Anwendungen zur Energieumwandlung, -speicherung (Katalysatoren, Superkondensatoren) und in der Biomedizin (Biosensoren, antibakterielle Beschichtung) sowie unter anderem als Membranen und zur Abschirmung elektrotechnischer Geräte.

MXene lassen sich aus MAX-Phasen top-down herstellen: Um das A-Element Al oder Ga zu entfernen, wird die MAX-Phase typischerweise chemisch geätzt.¹³⁾ Dazu dienen aggressive Säuren wie Flußsäure, die sich auch in situ aus LiF und HCl herstellen lässt. Dabei entstehen zunächst van-der-Waals-Schichtpakete aus M_6X -Schichten (Abbildung 3). Indem kleinere Moleküle eingelagert werden, lassen sich die Schichten dann teilweise oder vollständig trennen, genannt Delaminieren. Nach einem solchen Prozess fällt das MXen als wässrige kolloidale Lösung an, aus der sich durch Filtration ein metallischer Film abscheidet. Oft werden die Nanoschichten in der Lösung weiterverarbeitet. Auch hier ist die chemische Zusammensetzung wichtig: Molybdänbasierte MXene haben bei manchen Reaktionen die höchste katalytische Aktivität, etwa bei solchen zur Wasserspaltung.¹⁴⁾

MXene lassen sich nicht nur durch Ätzen mit Flußsäure synthetisieren, sondern beispielsweise auch durch Behandlung mit Lewis-Säuren wie $CuCl_2$ und $ZnCl_2$. Dabei ersetzt vermutlich das Metallion zunächst das A-Element in der MAX-Phase, wobei sich das Chlorid des A-Elements bildet und elementares

Metall der Lewis-Säure. Beides wird nach der MXen-Bildung durch Waschen mit wässriger Säure entfernt.

Derzeit tut sich einiges auf dem Gebiet. Vor Kurzem veröffentlichten Forschende einen Artikel, der das Gebiet wohl lange beschäftigen wird: In den vermeintlich sauerstofffreien MAX-Phasen und MXenen befindet sich nicht nur oberflächlich Sauerstoff, sondern auch in den Schichtstrukturen selbst (Kasten).

KÜRZLICH ENTDECKT: Sauerstoff in MAX-Phasen

MAX-Phasen und MXene sind Verbindungsklassen mit fast endlosen chemischen Zusammensetzungen, und es werden immer mehr. Eine neue Studie dieses Jahres erweitert den chemischen Spielraum: Forschende in Warschau analysierten die Zusammensetzung der MAX-Phasen und MXene Schicht für Schicht mit Sekundärionen-Massenspektrometrie.¹⁵⁾ Dabei fanden sie Sauerstoff nicht nur oberflächlich, sondern auch in den Schichtstrukturen. Der Sauerstoff bleibt zudem während des Ätzens zwischen den Schichten, die Ergebnisse gelten also sowohl für MAX-Phasen als auch für MXene. Wie viel Sauerstoff enthalten die Verbindungen – handelt es sich bei den Verbindungen in diesem Text um Oxycarbide, Oxynitride und Oxycarbonitride? Lässt sich der Sauerstoffgehalt kontrollieren?

Es ist nicht einfach, diese Fragen zu beantworten, denn viele andere Charakterisierungstechniken eignen sich nicht für die Aufklärung von leichten Elementen wie C, N und O. Um diese Materialien zu ergründen, sollten Experimentalchemiker:innen, Theoretiker:innen und Expert:innen auf dem Gebiet neuer Charakterisierungsmethoden weiterhin zusammenarbeiten.

- 1) M. W. Barsoum, MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides; Wiley-VCH, Weinheim, 2013
- 2) N. Kubitzka, C. Büchner, J. Sinclair, R. M. Snyder, C. S. Birkel, ChemPlusChem 2023, 88, 8, e202300214
- 3) C. M. Hamm, C. S. Birkel; MAX Phases and MXenes. In Comprehensive Inorganic Chemistry III [Hrsg.: J. Reedijk, K. Poeppelmeier], Elsevier, 2023, 27
- 4) M. Radovic, M. W. Barsoum, Am. Ceram. Soc. Bull. 2013, 92, 3, 20
- 5) A. S. Ingason, M. Dahlqvist, J. Rosén, J. Phys.: Condens. Matter 2016, 28, 43, 433003
- 6) A. S. Ingason, A. Petruhins, M. Dahlqvist et al., Mater. Res. Lett. 2013, 2, 2, 89–93
- 7) M. Dahlqvist, A. S. Ingason, B. Alling et al., Phys. Rev. B 2016, 93, 1, 014410
- 8) N. Kubitzka, A. Reitz, A.-M. Zieschang et al., Inorg. Chem. 2022, 61, 28, 10634
- 9) N. Kubitzka, B. Beckmann, S. Jankovic et al., Chem. Mater. 2024, 36, 3, 1375
- 10) N. Kubitzka, I. Huck, H. Pazniak et al., J. Mater. Chem. C 2024, 12, 7552
- 11) M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle et al., ACS Nano 2012, 6, 2, 1322
- 12) B. Anasori, Y. Gogotsi; 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications; Springer International Publishing, Cham, 2019
- 13) M. Alhabeb, K. Maleski, B. Anasori et al., Chem. Mater. 2017, 29, 18, 7633
- 14) Z. W. Seh, K. D. Fredrickson, B. Anasori et al., ACS Energy Lett. 2016, 1, 3, 589
- 15) P. P. Michałowski, Nanoscale Horiz. 2024, 9, 9, 1493