
Einleitung

Bereits seit tausenden von Jahren schätzt die Menschheit Metalle als vielseitige Werkstoffe zur Herstellung von Werkzeugen oder Schmuckstücken.^[1] Auch in der heutigen Zeit nehmen die Metalle durch ihre charakteristischen Eigenschaften, wie beispielsweise die thermische und elektrische Leitfähigkeit, einen großen Stellenwert im alltäglichen Leben ein. So sind sie für viele der modernen Technologien unentbehrlich und daher stets im Fokus verschiedener Bereiche der Materialforschung. Ein Bereich ist die Nanowissenschaft, welche sich unter anderem mit der Darstellung metallischer Nanomaterialien beschäftigt und deren größen- und morphologieabhängige Eigenschaften untersucht. So können die elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften eines nanoskaligen Metalls grundlegend von denen des Volumenmaterials abweichen. Nanopartikuläres Gold (Gold-Kolloid) zeigt beispielsweise eine größenabhängige, purpurrote Farbe und wurde bereits in der Spätantike in Form von Pigmenten zur Färbung von Gläsern genutzt.^[2] In der aktuellen Forschung wird der Einsatz nanopartikulärer Metalle mitunter in der Katalyse, einem der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie, untersucht.^[3] So kann durch die Optimierung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses eine Vergrößerung der katalytisch-aktiven Oberfläche hervorgerufen werden.

Im Hinblick auf die Literatur zu nanopartikulären Metallen wird deutlich, dass sich die meisten Arbeiten auf einen Bruchteil der bekannten chemischen Elemente – wovon über 80 % als Metalle eingeordnet werden – beschränken. Die Münzmetalle (Kupfer, Silber, Gold) und die Edelmetalle Platin und Palladium sind dabei am besten untersucht und können bereits in den verschiedensten Größen und Morphologien dargestellt werden.^[4,5] Die übrigen Metalle finden hingegen mit zunehmend unedlerem Charakter immer weniger Erwähnung in der Literatur. Dies liegt mitunter an der Reaktivität dieser Metalle gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Bereits die Volumenmaterialien neigen bei Luftkontakt zur Oxidation und bilden abhängig vom jeweiligen Metall eine Passivierungsschicht aus. Liegen die Metalle hingegen nanopartikulär vor, so kommt es durch das große

Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und der geringen lateralen Ausdehnung unweigerlich zu einer vollständigen Oxidation der Nanopartikel. Es ist daher mit großem synthetischen Aufwand verbunden, diese Metalle nanopartikulär zu synthetisieren, zu handhaben und zu charakterisieren. Besonders bei sehr unedlen Metallen, wie beispielsweise den frühen Übergangsmetallen, wird das Arbeiten unter striktem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unerlässlich. Die Nanopartikel dieser Metalle weisen aufgrund ihrer vielen unabgesättigten Oberflächenatome eine stark erhöhte Reaktivität im Vergleich zum Volumenmaterial auf und sind daher bei Luftkontakt pyrophor.

Eine Gruppe an sehr unedlen Metallen stellen die Seltenerdmetalle dar. Die Bezeichnung Seltenerdmetalle fasst dabei die Metalle der 3. Nebengruppe Sc, Y, La (ohne Ac) sowie die Reihe der Lanthanoide zusammen und stammt noch aus der Zeit ihrer Entdeckung als Oxide (früher „Erden“) in seltenen Mineralien. Die Bezeichnung ist heutzutage leicht irreführend, da eines der seltensten Elemente dieser Gruppe (Lu) noch 200 mal häufiger in der Erdkruste vorkommt als Gold.^[6] Sie ist dennoch berechtigt, da die Mineralien der Seltenerdelemente weit verstreut und teilweise als Beimischung anderer Mineralien vorliegen. Die Seltenerdmetalle gehören zu den reaktivsten Elementen der Übergangsmetalle und werden diesbezüglich häufig mit den Erdalkalimetallen verglichen.^[7] Ihre Darstellung als Nanopartikel stellt eine entsprechend große synthetische Herausforderung dar.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Erarbeitung einer Strategie, welche trotz genannter Herausforderungen die Synthese und Charakterisierung nanopartikulärer Seltenerdmetalle ermöglicht. Die Verwendung von Schutzgastechiken ermöglicht dabei eine Arbeitsweise unter strikten Inertbedingungen und gewährleistet den Ausschluss von Luftsauerstoff bei der Synthese. Des Weiteren liegt das Augenmerk auf einer flüssigphasenbasierten Synthese, um qualitativ hochwertige Nanopartikel mit einheitlicher Form und geringer Agglomeration zu erhalten. Durch diese Arbeit soll ein genereller Zugang zu Nanopartikeln der Seltenerdmetalle eröffnet werden, da ein großes grundlegendes Interesse an diesen besteht. Es ist nur wenig über die Materialeigenschaften nanopartikulärer Seltenerdmetalle bekannt und auch ihre Reaktivität im Vergleich zum Volumenmaterial konnte bislang nicht untersucht werden. Besonders für eine potentielle Anwendung sind diese Eigenschaften und eine entsprechend gute Zugänglichkeit zu den Nanopartikeln der Seltenerdmetalle von großer Bedeutung.

Grundlagen

Dieses Kapitel soll dazu dienen, an die in dieser Arbeit diskutierten Themengebiete heranzuführen und das dazu notwendige chemische Grundverständnis zu vermitteln.

2.1 Nanopartikel

Als Nanopartikel bezeichnet man Festkörper mit einer lateralen Ausdehnung kleiner 100 nm. Die Bezeichnung ist dabei vom griechischen „Nanos“ abgeleitet und bedeutet „Zwerg“. In dem internationalen Größen- und Einheitensystem (SI) wird dies durch einen entsprechenden Umrechnungsfaktor ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) verdeutlicht. Die Einordnung von Nanomaterialien auf einer Größenskala (Abb. 2.1) hilft hierbei beim Verständnis der Größenverhältnisse:

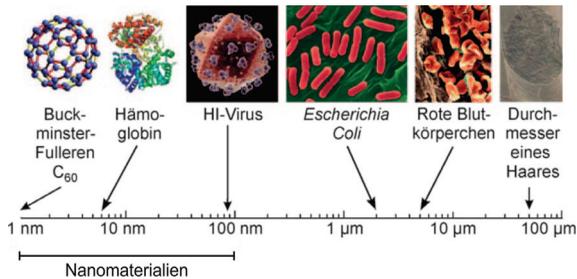


Abbildung 2.1: Einordnung von Nanomaterialien auf der Größenskala (modifizierte Abbildung nach [8]).

Die geringe Größe von Nanopartikeln ruft dabei interessante Eigenschaften hervor. So nimmt bei Nanopartikeln das Verhältnis von Oberflächenatomen zu inneren Atomen im Vergleich zum ausgedehnten Festkörper (engl. *Bulk*) stark zu. Dies führt unter anderem zu

sehr großen spezifischen Oberflächen und wirkt sich signifikant auf einige der chemischen und physikalischen Eigenschaften aus. Insbesondere bei Metall-Nanopartikeln zeigen sich deutliche Unterschiede zum Volumenmaterial.

Durch die steigende Anzahl an nicht abgesättigten und somit schwächer gebundenen Oberflächenatomen, welche mit der abnehmenden Partikelgröße einhergeht, kommt es zu einer Erniedrigung des Schmelzpunkts. Der Schmelzpunkt geht somit von einer Materialkonstante im Volumenmaterial zu einer größenabhängigen Eigenschaft im Nanomaterial über. Dieser Effekt ist beispielsweise für Gold-Nanopartikel gut untersucht. So besitzen Gold-Nanopartikel kleiner 2 nm nur noch einen ungefähr halb so hohen Schmelzpunkt wie das Volumenmaterial (1064 °C).^[9]

Ein weiterer Effekt, der durch die enorme Zunahme an unabgesättigten Oberflächenatomen zum Tragen kommt, ist die Steigerung der Reaktivität von Metall-Nanopartikeln. Während Eisen als Volumenmaterial an Luft allmählich zu rosten beginnt, kommt es bei nanoskaligem Eisen zur spontanen Entzündung bei Kontakt mit Luft. Diese Empfindlichkeit gegenüber oxidativen Stoffen kann einerseits von Vorteil für chemische Synthesen sein, stellt jedoch andererseits auch eine große Herausforderung bei der Synthese der Nanopartikel dar. So erfordert die Synthese und Handhabung von Nanopartikeln unedler Metalle eine strikte Arbeitsweise unter Inertbedingungen.^[10]

2.2 Synthesestrategien

Die Darstellung von Nanopartikeln kann grundsätzlich über zwei verschiedene Methoden erfolgen:

- Top-Down: Zerkleinerung von Feststoffen zu nanoskaligen Partikeln.
- Bottom-Up: Aufbau von Partikeln aus Atomen bzw. Molekülen.^[11]

Ein Beispiel eines etablierten Top-Down-Verfahrens (dt. *von oben nach unten*) ist die maschinelle Zerkleinerung eines Volumenmaterials in einer Kugelmühle. Mit dieser Methode können preiswert und einfach große Mengen an Nanopartikeln dargestellt werden. Allerdings weist diese Verfahrensweise in der Regel den Nachteil einer breiten Korngrößenverteilung in Kombination mit einer schwierigen Morphologiekontrolle auf. Des Weiteren können die hohen Kräfte bzw. Temperaturen bei den mechanischen Zerkleinerungsprozessen zu einer chemischen und physikalischen Veränderung und damit zu Verunreinigungen des darzustellenden Materials führen.

Bottom-Up-Methoden (dt. *von unten nach oben*) lassen sich in zwei grundlegende Synthesekonzepte, die Gasphasen- und die Flüssigphasen-Synthese, unterteilen. Einer der wichtigsten Vertreter der Gasphasensynthesen ist die chemische Gasphasenabscheidung (engl. *Chemical Vapour Deposition*, CVD). Sie ermöglicht es dreidimensionale Oberflächen gleichmäßig mit Partikeln zu beschichten, eignet sich jedoch aufgrund der notwendigen, hohen Temperaturen in der Regel nur für temperaturbeständige Substanzen.

Bei Flüssigphasen-Synthesen (z.B. Fällungsreaktionen, Hydrothermalsynthesen, Sol-Gel-Prozesse) herrschen hingegen typischerweise mildere Bedingungen, weshalb sich diese hervorragend für die kontrollierte Darstellung von Nanopartikeln eignen. Zum Einen lassen sich Morphologie und Agglomeration gut mit verschiedensten Oberflächenstabilisatoren steuern, zum Anderen ist die Größe durch eine Trennung von Keimbildung und Keimwachstum einstellbar. Es sei jedoch als Nachteil angemerkt, dass bei Flüssigphasen-Synthesen die Oberfläche der Nanopartikel immer mit Lösungsmittel- oder Stabilisator-Molekülen belegt ist.^[12]

Besagte Prozesse der Keimbildung und des Keimwachstums (zur Einstellung der Partikelgröße) lassen sich nach dem Modell von *LaMer* und *Dinegar* (Abb. 2.2) beschreiben.^[13] Übersteigt die Konzentration C einer Lösung die kritische Konzentration C_{min} , so kommt es zur Keimbildung bis diese wieder unterschritten wird (Bereich II). Bei der Keimbildung handelt es sich um einen endothermen Prozess, denn es muss unter anderem die stabilisierende Solvathülle der gelösten Substanz aufgebrochen werden. Die verbleibende Übersättigung wird durch das Wachstum der Keime abgebaut, bis die Konzentration C

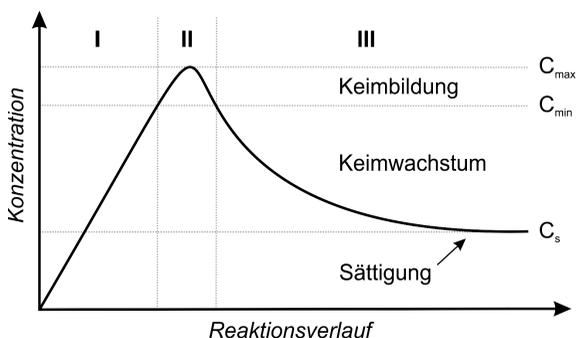


Abbildung 2.2: Keimbildung und Keimwachstum nach *LaMer* und *Dinegar* (modifizierte Abbildung nach [13]).

der Lösung die Sättigungsgrenze erreicht (Bereich III). Hierbei handelt es sich wiederum um einen exothermen Prozess. Durch eine zeitliche Trennung dieser beiden Prozesse können einheitliche Nanopartikel dargestellt werden. Ist dies nicht gewährleistet, kommt es zu einem unkontrollierten Wachstum der Keime und einer breiten Größenverteilung. Durch schnelle und hohe Übersättigung sowie durch Energiezufuhr kann der endotherme Prozess der Keimbildung begünstigt werden und der Großteil der eingesetzten Edukte zur Keimbildung genutzt werden. Weiterführend können Oberflächenstabilisatoren eingesetzt werden, um das Keimwachstum und eine Agglomeration der gebildeten Partikel zu unterbinden.^[5,13,14]

Unedle Metall-Nanopartikel

Zur Darstellung von unedlen Metall-Nanopartikeln haben sich zwei Herangehensweisen etabliert: Einerseits können metallorganische Verbindungen oder Komplexverbindungen eingesetzt werden, in welchen das Metall bereits eine formale Oxidationsstufe von Null besitzt und diese beispielsweise thermisch zersetzt werden. Denkbare Edukte sind hierfür eine Vielzahl an Verbindungen aus der Substanzklasse der Metallcarbonyle oder -organyle. Diese Substanzklassen sind jedoch nicht für jedes Metall chemisch zugänglich. Die bekannten Verbindungen besitzen dazu häufig eine starke Toxizität sowie einen geringen Dampfdruck und sind zudem aufgrund ihres oftmals pyrophoren Charakters schwierig zu handhaben. Hinzu kommt, dass die zur Zersetzung benötigten hoch siedenden Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Viskosität eine vollständige Abtrennung der Nanopartikel nur schwer gewährleisten können.^[15,16]

Andererseits können Metallsalze reduziert werden. Vor allem die Metallhalogenide, welche von den allermeisten Metallen in hohen Reinheiten kommerziell verfügbar sind, kommen hierbei als einfach handhabbare Ausgangsverbindungen in Betracht. Diese können bereits bei tiefen Temperaturen in einer Redoxreaktion mit einem geeigneten Reduktionsmittel zu Metall-Nanopartikeln reduziert werden. Gerade im Hinblick auf die bereits erwähnten thermischen Zersetzungsreaktionen von Metall-Carbonylen bzw. -organylen erlaubt dies eine größere Auswahl an möglichen inerten Lösungsmitteln. Je nach angestrebtem Metall ist es aber zwingend notwendig ein zum Normalpotential des Metalls geeignetes Reduktionsmittel zu verwenden. Hierbei sind die am weitverbreitetsten Reduktionsmittel Natriumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid. Doch auch diese stoßen für sehr unedle Metalle an ihre Grenzen, weshalb oftmals auf Alkalimetalle bzw. intermediäre Alkalimetallverbindungen zurück gegriffen wird. In Tabelle 2.1 sind einige Normalpotentiale von Metallen und Reduktionsmitteln gezeigt. Es gilt aber zu beachten, dass sich diese aufgrund ihrer Lösungsmittel- und Temperatur-Abhängigkeit nur bedingt vergleichen lassen und deshalb nur zur Abwägung der Reaktivität verwendet werden sollten.^[5,17]

Tabelle 2.1: Normalpotentiale nach [17, 18].

Reduktionsmittel	Normalpotential	Element	Normalpotential
NaBH ₄ (Diglyme)	-0,6 V	Ni	-0,257 V
LiAlH ₄ (THF)	-0,7 V	Fe	-0,44 V
K (NH _{3(l)})	-2,38 V	Mn	-1,18 V
C ₁₀ H ₈ ^{•-} (THF)	-3,10 V	Gd	-2,28 V

Hierbei stellen die Alkalimetall-Naphthalenide (C₁₀H₈^{•-}) die mitunter stärksten Reduktionsmittel dar. Sie vereinen ein sehr niedriges Normalpotential mit einer einfachen Dosierbarkeit und Zugänglichkeit aufgrund ihrer Löslichkeit bzw. Synthese in Ethern. Dies macht sie zu einem hervorragenden Reduktionsmittel für gelöste Metallhalogenide, da die entstehenden Nebenprodukte (Alkalimetallhalogenide) anhand ihrer Löslichkeit (z.B. NaCl in abs. MeOH) zudem einfach abgetrennt werden können. Jedoch muss beachtet werden, dass die unedlen Metall-Nanopartikel unter Umständen mit dem zum Aufarbeiten eingesetzten Lösungsmittel reagieren können. Für sehr unedle Metall-Nanopartikel (wie beispielsweise die in dieser Arbeit beschriebenen) wird daher Lithium-Naphthalenid eingesetzt, da die als Nebenprodukt entstehenden Lithiumhalogenide eine guten Löslichkeit in THF aufweisen und damit eine Aufarbeitung mit einem aprotischen, inerten Lösungsmittel erlauben.^[19]

Analytische Methoden

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die verwendeten analytischen Methoden und die dazugehörigen Probenpräparationen gegeben werden.

3.1 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie wird verwendet, um eine Probe abzubilden und chemisch zu analysieren. Dabei nutzt man Elektronenstrahlen zur Bildgebung, da diese im Vergleich zu konventionellen Lichtmikroskopen ein deutlich erhöhtes Auflösungsvermögen ermöglichen. Das Auflösungsvermögen beschreibt dabei den kleinstmöglichen Abstand zweier Punkte, sodass diese noch voneinander unterscheidbar sind.

Beschrieben wurde dieser Zusammenhang zwischen Wellenlänge und erzielbarer Auflösung erstmals von *Ernst Abbe* im Jahr 1873^[20]:

$$(3.1) \quad \delta = \frac{\lambda}{2NA}$$

δ	Erzielbare Auflösung
λ	Wellenlänge
NA	Numerische Apertur

Demnach beschränken Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich (380–780 nm), welche typischerweise bei klassischen Lichtmikroskopen vorliegen, die erzielbare Auflösung auf etwa 0,2 μm . Aufgrund dieser Limitierung kann die Lichtmikroskopie nicht zur sinnvollen Untersuchung von Nanomaterialien (< 100 nm) dienen. Beschleunigte Elektronen hingegen weisen deutlich geringere Wellenlängen auf, welche sich über den Welle-Teilchen-Dualismus nach *de Broglie* berechnen lassen:

(3.2)	$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v}$	λ Wellenlänge
		h Planck'sches Wirkungsquantum
		p Impuls
		m_0 Ruhemasse
		v Geschwindigkeit

Der Impuls der beschleunigten Elektronen kann über das angelegte elektrische Potential wie folgt beschrieben werden:

(3.3)	$p = m_0 v = \sqrt{2m_0 e U}$	e Elementarladung
		U Beschleunigungsspannung

Eingesetzt in die *de Broglie* Beziehung (3.2) ergibt sich hieraus der reziproke Zusammenhang zwischen Wellenlänge und angelegter Beschleunigungsspannung:

$$(3.4) \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U}}$$

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Elektronenmikroskope häufig mit Beschleunigungsspannung über 100 kV betrieben werden. Folglich besitzen die beschleunigten Elektronen Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit und können nicht mehr klassisch beschrieben werden. Die Gleichung 3.4 muss unter Berücksichtigung relativistischer Effekte für hochenergetische Elektronen erweitert werden:

(3.5)	$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U (1 + \frac{eU}{2m_0 c^2})}}$	c Lichtgeschwindigkeit
-------	---	--------------------------

In der folgenden Tabelle 3.1 sind beispielhaft die Wellenlängen beschleunigter Elektronen in Abhängigkeit von der angelegten Beschleunigungsspannung aufgeführt. Es wird ersichtlich, dass – wie durch Gleichung 3.5 beschrieben – mit steigender Beschleunigungsspannung die Wellenlänge der Elektronen abnimmt und somit nach *Abbe* (Gl. 3.1) das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops steigt. Moderne Elektronenmikroskope können daher, abhängig von den eingesetzten Beschleunigungsspannungen und Aberrationskorrektoren, ein Auflösungsvermögen von unter 0,1 nm erreichen.