

1. Einleitung

Die Geschichte der menschlichen Zivilisation ist untrennbar mit Metallen und metallischen Werkstücken verbunden. Die Gewinnung und Verarbeitung verschiedenster Metalle wie Eisen, Kupfer, Zinn und Gold sind seit jeher entscheidende Triebkräfte für die gesellschaftliche Entwicklung und des technologischen Fortschritts.^[1] Das sukzessive Aufkommen unterschiedlicher Metalle in der Menschheitsgeschichte ist prägend, was durch Epochen, die von der Kupfersteinzeit bis hin zur Antike nach Metallen benannt sind, deutlich wird.^[2] Durch die industrielle Revolution und Elektrifizierung im 18. und 19. Jahrhundert vervielfachte sich die Menge und Anzahl der verarbeiteten Metallen nochmals erheblich. Getrieben durch die Entwicklung von Computern und durch die Miniaturisierung elektronischer Geräte in den letzten 80 Jahren werden für heutige Technologien alle stabilen Metalle des Periodensystems für technische Anwendungen genutzt.^[1,3] Durch die Abhängigkeit des technologischen Fortschritts von Metallen verwundert es nicht, dass fortlaufend an der Entdeckung neuer und an der Weiterentwicklung bekannter metallhaltiger Materialien und deren Eigenschaften geforscht wird.

Inzwischen sind auch Metalle in ihrer nanopartikulären Form Gegenstand der Forschung. Aufgrund ihrer Größe und Morphologie unterscheiden sich die Eigenschaften von Nanopartikeln zum Teil deutlich von denen des entsprechenden Volumenmaterials. So weisen Metall-Nanopartikel aufgrund ihres stark erhöhten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses eine verringerte Schmelztemperatur^[4] sowie eine starke Reaktivitätszunahme auf.^[5] Die hohe Anzahl an Oberflächenatomen von Nanopartikeln ermöglicht gleichzeitig den effizienten und ressourcenschonenden Einsatz von Edelmetallen in der heterogenen Katalyse. So werden Edelmetall-Nanopartikel standardmäßig in Abgaskatalysatoren von Kraftfahrzeugen eingesetzt.^[6] Zudem werden sie zur Oxidation von Alkoholen oder Alkanen^[7] sowie in Hydrierungsreaktionen^[8] verwendet. Neben Effekten, die auf die vergrößerte Oberfläche zurückzuführen sind, können Metall-Nanopartikeln auch optische, elektrische und magnetische Eigenschaften aufweisen, die sich deutlich von denen der Volumenmetalle unterscheiden. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die größenabhängige, rote bis violette Farbe von Gold-Nanopartikeln, die bereits seit der Spätantike zur Färbung von Gläsern und Keramiken verwendet wurden.^[9,10]

Die Literatur zu Metall-Nanopartikel zeigt, dass Nanopartikel der edlen Platinmetalle und Münzmetalle gut untersucht sind und bereits in einer Vielzahl an unterschiedlichen Größen und Morphologien zugänglich sind.^[11–13] Im Gegensatz hierzu wurden Synthesewege und Eigenschaften von Nanopartikeln aller weiterer Metalle wenig untersucht, wobei das Wissen zu Synthesestrategien oder Eigenschaften der Nanopartikel immer geringer wird, je unedler das jeweilige Metall ist. Dieser Effekt liegt maßgeblich in der Reaktivität der unedlen Metalle gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit begründet. Im Fall der Volumenmetalle führt die

Oxidation an Luft zur Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht, die für viele Metalle eine Schichtdicke von einigen Nanometern aufweist.^[14,15] Für Partikel mit Durchmessern von wenigen Nanometern führt eine Oxidation durch Sauerstoff folglich nicht zur Ausbildung einer Passivierungsschicht, sondern zur vollständigen Oxidation. Um eine Kontamination mit Oxiden zu verhindern, muss die Synthese und Handhabung von Nanopartikeln unedler Metalle daher unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit erfolgen. Die Oxidationsempfindlichkeit der Nanopartikel steigt mit dem unedlen Charakter des jeweiligen Metalls immer weiter an. Somit stellt gerade die Synthese von oxidfreien Nanopartikeln der unedelsten Übergangsmetalle sowie der Seltenerdmetalle eine hohe präparative Herausforderung dar.

Ziel dieser Arbeit ist die Ausarbeitung eines Synthesekonzepts zur Darstellung von Nanopartikel unedler Übergangsmetalle sowie Seltenerdmetalle in Flüssigphase am Beispiel von Vanadium, Chrom, Mangan, Terbium und Thulium. Im Anschluss daran liegt das Augenmerk auf der Erkundung des chemischen Verhaltens der dargestellten Nanopartikel durch deren Verwendung in beispielhaften Reaktionen. Für Übergangsmetall-Nanopartikel und Seltenerdmetall-Nanopartikel ist mit abweichenden Reaktivitäten zu rechnen, was in unterschiedlichen Standardpotentialen und der charakteristischen Oxophilie der Metalle begründet liegt. Über die Reaktionen wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob Metall-Nanopartikel geeignete Ausgangssubstanzen zur Synthese neuer Verbindungen in Flüssigphase nahe Raumtemperatur ($T < 100\text{ °C}$) an der Grenze von homogenen und heterogenen Reaktionsbedingungen darstellen.

2. Grundlagen

Das folgende Kapitel soll an die Themengebiete herañföhren, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden. Um dies zu erreichen, wird das hierfür benötigte chemische Grundverständnis vermittelt.

2.1 Nanopartikel

Im Allgemeinen wird ein Festkörper als Nanomaterial bezeichnet, falls dieser eine Ausdehnung von weniger als 100 nm in eine der drei Raumrichtungen aufweist. Sowohl der Begriff des Nanopartikels als auch das Präfix „Nano-“, das als Dezimalpräfix (1 nm = 10⁻⁹ m) bereits auf die Größenordnung der Nanopartikel verweist, leiten sich vom griechischen Wort „Nanos“ (dt. Zwerg) ab. Die Größe von Nanopartikeln lässt sich eindrucksvoll anhand eines Vergleichs mit der Größe eines Fußballs und der Größe der Erde veranschaulichen, wobei beim Vergleich der Durchmesser d der drei Objekte grob folgendes Verhältnis gilt:^[16]

$$(2.1) \quad \frac{d_{\text{Nanopartikel}}}{d_{\text{Fußball}}} = \frac{d_{\text{Fußball}}}{d_{\text{Erde}}}$$

Aufgrund der geringen Größe von Nanopartikeln können deren Eigenschaften deutlich von denen des entsprechenden Volumenmaterials abweichen. Dies kann einerseits über größenabhängige Quanteneffekte erklärt werden, die auftreten können, wenn die elektronische Struktur eines Materials von der Partikelgröße abhängig ist. Der Effekt beruht dabei auf dem Übergang von Atomen mit diskreten Energieniveaus hin zum Volumenmaterial mit Valenz- und Leitungsband.^[4,17] So zeigen Quantenpunkte, bei denen es sich um nanopartikuläre Halbleitermaterialien handelt, eine größenabhängige Farbe und Lumineszenz.^[17] Darüber hinaus können Metall-Nanopartikel eine größenabhängige Farbe aufweisen, die durch die größenabhängige Plasmonenresonanz verursacht wird.^[10] Die Farbe von Gold-Nanopartikel reicht dabei beispielsweise von blau bis purpurrot und unterscheiden sich somit deutlich von der typischen goldenen Farbe des Volumenmetalls.^[10,18] Nanopartikel weisen zudem ein erheblich erhöhtes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis im Vergleich zu den entsprechenden Volumenmaterialien auf, was mit einer erhöhten Anzahl an schwächer gebundenen Oberflächenatomen einhergeht. Dies äußert sich im Fall von Metall-Nanopartikeln beispielsweise in einer Abnahme des Schmelzpunktes im Vergleich zum Volumenmaterial.^[4,18]

Nanopartikel unedler Metalle weisen zudem eine erheblich höhere Reaktivität verglichen mit dem Volumenmetall auf. Dies kann erneut durch die wesentlich größere Oberfläche der

Partikel begründet werden. Qualitativ hochwertige Metall-Nanopartikel werden darüber hinaus nicht von einer Passivierungsschicht umhüllt, welche beim Volumenmetall aus Metalloxiden, -hydroxiden und -carbonaten bestehen kann und das Volumenmetall vor weiterer Oxidation schützt.^[14] So sind beispielsweise Eisen-Nanopartikel bei Luftkontakt pyrophor, wohingegen Eisen als Volumenmetall an Luft gehandhabt werden kann und nur sehr langsam unter Ausbildung einer Rostschicht oxidiert.^[19] Die hohe Reaktivität von Nanopartikeln unedler Metalle bei Kontakt mit Luft, Feuchtigkeit oder anderen Oxidationsmitteln stellt eine große präparative Herausforderung bei deren Synthese, Charakterisierung und Handhabung der Metall-Nanopartikel im Allgemeinen dar, da zu jeder Zeit der vollständige Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit gewährleistet sein muss. Die hohe Reaktivität der Metall-Nanopartikel eröffnet jedoch auch die Möglichkeit, sie als Edukte für die chemische Synthese einzusetzen.

2.2 Synthese von Nanopartikeln

In der Literatur sind bereits unterschiedlichste Synthesestrategien beschrieben worden, mit deren Hilfe Nanopartikel in verschiedenen Größen und Morphologien zugänglich gemacht werden können. All diese Synthesestrategien lassen sich dabei einer von zwei generelleren Methoden zuordnen, den Top-Down-Methoden (dt. von oben nach unten) und Bottom-Up-Methoden (dt. von unten nach oben).^[20,21]

Bei den Top-Down-Verfahren wird vom entsprechenden Volumenmaterial ausgegangen, das üblicherweise mittels physikalischer Methoden zu Nanopartikeln zerkleinert wird. Ein Beispiel für ein etabliertes Top-Down-Verfahren ist das Vermahlen des Volumenmaterials in einer Kugelmühle, wodurch pulverförmige Nanopartikel kostengünstig in großen Mengen zugänglich gemacht werden können. Allerdings weisen die so dargestellten Nanopartikel einen hohen Agglomerationsgrad und eine breite Größenverteilung auf. Darüber hinaus kann eine Verunreinigung der Nanopartikel mit Abrieb der verwendeten Mahlkörper ein weiteres Problem darstellen.^[18,20,21] Die Laserablation stellt ein weiteres Top-Down-Verfahren dar, bei der das entsprechende Volumenmaterial mithilfe eines gepulsten Hochenergie-Lasers beschossen wird. Durch Absorption der Laserstrahlung wird ein Teil des Volumenmaterials verdampft, wobei durch nachfolgende Kondensation des Dampfes Nanopartikel erhalten werden können. Auch bei diesem Top-Down-Verfahren weisen die dargestellten Nanopartikel breite Größenverteilungen bei gleichzeitig starkem Agglomerationsgrad auf, zudem stellt der hohe Energieverbrauch für den Laserbetrieb einen weiteren Nachteil dar.^[20,21]

Den Top-Down-Verfahren stehen die Bottom-Up-Methoden gegenüber, bei welchen Nanopartikel in Gas- oder Flüssigphasensynthesen ausgehend von atomaren oder

molekularen Baueinheiten aufgebaut werden. Ein Beispiel für eine Bottom-Up-Synthese in der Gasphase stellt die Chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition, CVD) dar, bei der eine gasförmige Vorläuferverbindung an einer heißen Oberfläche zur Reaktion gebracht wird, wobei sich Nanopartikel oder Nanoschichten ausbilden.^[20] Die benötigte hohe Temperatur, die Aggregation erhaltener Nanopartikel sowie oftmals teure Edukte stellen jedoch auch bei dieser Methode Nachteile dar.^[21] Mithilfe von Flüssigphasensynthesen, die sich wiederum beispielsweise in Hydrothermal-, Fällungs- oder Sol-Gel-Verfahren untergliedern lassen, können die Größe und Morphologie der synthetisierten Nanopartikel meist effektiver kontrolliert werden.^[18] So kann durch Zugabe von Oberflächenstabilisatoren die Morphologie der Nanopartikel gesteuert und deren Agglomeration unterdrückt werden. Darüber hinaus können die Keimbildung und das Keimwachstum in Flüssigphasensynthesen kontrolliert werden, wodurch sich die Größe der dargestellten Nanopartikel einstellen lässt. Die unausweichliche Beladung der Partikeloberflächen mit Stabilisatormolekülen oder mit Lösungsmittelmolekülen stellt jedoch ein Nachteil der Flüssigphasensynthesen dar, da die adsorbierten Spezies die chemischen Eigenschaften oder auch die Funktion der synthetisierten Nanopartikel negativ beeinflussen können.^[18,20,21]

Die Bildung von Nanopartikeln in Flüssigphasensynthesen kann über das Modell von *LaMer* und *Dinegar*, das in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist, unter Einbezug von Keimbildung und Keimwachstum erklärt werden.^[22,23]

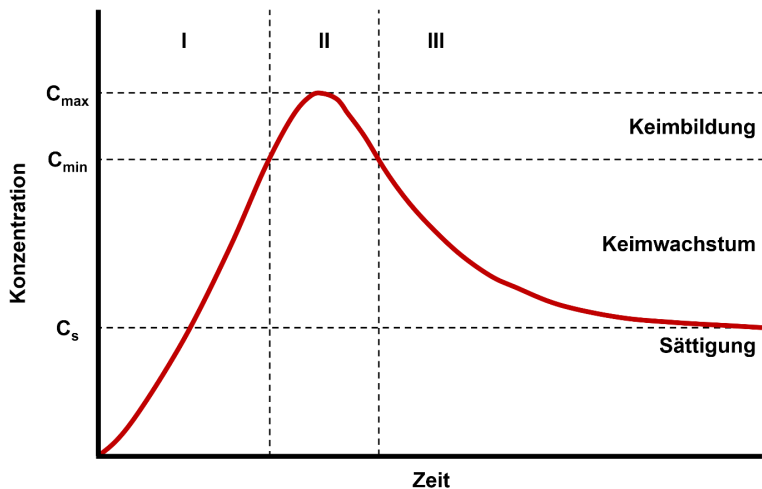


Abbildung 2.1: Beschreibung der Nanopartikelbildung über das Modell von *LaMer* und *Dinegar* (modifizierte Abbildung nach [23]).

In diesem Modell wird die Bildung von Nanopartikeln in drei Stufen unterteilt (I-III). Hierbei steigt zunächst die Konzentration c der Lösung in der ersten Stufe über die

Sättigungskonzentration c_s hinaus an. Bei der Keimbildung handelt es sich um einen endothermen Prozess, da für die Entstehung eines Partikelkeims zunächst die Solvathülle der Edukte aufgebrochen und die Oberflächenspannung der flüssigen Phase überwunden werden muss. Aus diesem Grund setzt die Keimbildung nicht bereits bei Erreichen der Sättigungskonzentration, sondern erst bei Überschreiten der kritischen Übersättigung c_{min} ein (Stufe II). Durch Ausbildung von Partikelkeimen sinkt die Konzentration der Verbindung in Lösung ab. Die Keimbildung läuft danach so lange weiter ab, bis c_{min} wieder unterschritten wird. Ab diesem Punkt (Stufe III) findet nur noch Keimwachstum der bereits entstandenen Partikelkeime statt, da es sich bei diesem Prozess aufgrund der freiwerdenden Gitterenergie um einen exothermen Prozess handelt. Das Wachstum der vorhandenen Partikelkeime setzt gleichzeitig mit der Keimbildung ein und läuft so lange ab, bis die Konzentration erneut auf die Sättigungskonzentration abfällt.^[18,22,23]

2.3 Synthese von Nanopartikeln unedler Metalle

Um Nanopartikel unedler Metalle in schmaler Größenverteilung frei von Verunreinigungen durch Metalloxide zugänglich zu machen, muss zunächst eine geeignete Synthesestrategie erarbeitet werden. Wohingegen in der Literatur für Nanopartikel von Edelmetallen wie Gold, Platin oder Silber bereits viele unterschiedliche Synthesewege beschrieben wurden,^[11–13] ist das Wissen zur Herstellung von Nanopartikeln unedler Metalle bedingt durch ihre hohe Reaktivität und Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit wesentlich limitierter.

Die wenigen bekannten Synthesewege, mit deren Hilfe qualitativ hochwertige Nanopartikel unedler Metalle ohne Oxidverunreinigungen dargestellt werden können, lassen sich grob in zwei Methoden unterteilen. Zum einen lassen sich Metall-Nanopartikel darstellen, indem geeignete Vorläuferverbindungen, in denen das Metall bereits formal in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, thermisch, photochemisch oder sonochemisch zersetzt werden. Als Vorläuferverbindungen eignen sich hierbei Metallcarbonyle im besonderen Maße, da von vielen Metallen stabile Carbonylverbindungen bekannt sind.^[24–26] Die Synthese von Nanopartikeln über die Zersetzung von Metallcarbonylen lässt sich jedoch nur für jene Metalle anwenden, deren Carbonyle stabil und im besten Fall sogar kommerziell erhältlich sind. Darüber hinaus handelt es sich bei Metallcarbonylen um hochgiftige, flüchtige und leicht brennbare Verbindungen, was deren Handhabung erschwert.

Nanopartikel unedler Metalle können darüber hinaus durch die Reduktion von Metallsalzen hergestellt werden. Meist werden hierfür Metallhalogenide verwendet, da diese in hoher Reinheit kommerziell erhältlich sind und sich diese bereits bei Raumtemperatur mit einem

geeigneten Reduktionsmittel in Flüssigphasensynthesen zu Metall-Nanopartikeln reduzieren lassen.^[5,27] Hierbei ist zu beachten, dass das Standardpotential des gewählten Reduktionsmittels geringer als das des Metalls sein muss, um eine Reduktion zum elementaren Metall zu gewährleisten. Eine Übersicht mit Standardpotentialen einiger Metalle und Reduktionsmittel ist in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.1: Standardpotentiale ausgewählter Metalle und Reduktionsmittel.^[28–30]

Metall	Standardpotential	Reduktionsmittel	Standardpotential
Fe	-0,447 V	NaBH ₄ (Diglyme)	-0,6 V
Cr	-0,744 V	LiAlH ₄ (THF)	-0,7 V
Mn	-1,185 V	Na (NH ₃)	-2,25 V
Tm	-2,319 V	Li[Naph] (THF)	-3,10 V

Anhand dieser Standardpotentiale ist ersichtlich, dass die häufig verwendeten Reduktionsmittel LiAlH₄ und NaBH₄ für die Darstellung von Nanopartikel der unedlen Übergangsmetalle sowie der Lanthanoide nicht mehr verwendet werden können. Stattdessen müssen hier stärkere Reduktionsmittel wie Alkalimetallnaphthalenide ([Naph]) für die Synthese der Metall-Nanopartikel verwendet werden. Da Lösungen von Lithium- oder Natriumnaphthalenid in Ethern zudem bei Raumtemperatur gehandhabt und einfach mittels einer Spritze portioniert werden können, stellen die Naphthalenide ideale Reduktionsmittel für die Synthese qualitativ hochwertiger Nanopartikel unedler Metalle dar.

3. Analytische Methoden

3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine Analysemethode, mit deren Hilfe die Struktur, Zusammensetzung und Reinheit (poly)kristalliner Proben untersucht werden kann. Die Röntgendiffraktometrie beruht darauf, dass Röntgenstrahlung an kristallinen Verbindungen, die eine dreidimensionale, periodische Anordnung aufweisen, gebeugt wird. Voraussetzung hierfür ist, dass die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung dieselbe Größenordnung aufweist, wie die interatomaren Abstände innerhalb der Probe (etwa $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Dies ist für die in Beugungsexperimenten verwendete Röntgenstrahlung ($\lambda: 10^{-8}\text{-}10^{-12} \text{ m}$) erfüllt. Die für die Röntgendiffraktometrie benötigte Röntgenstrahlung wird im Labormaßstab mit einer Röntgenröhre generiert (Abbildung 3.1).^[31,32]

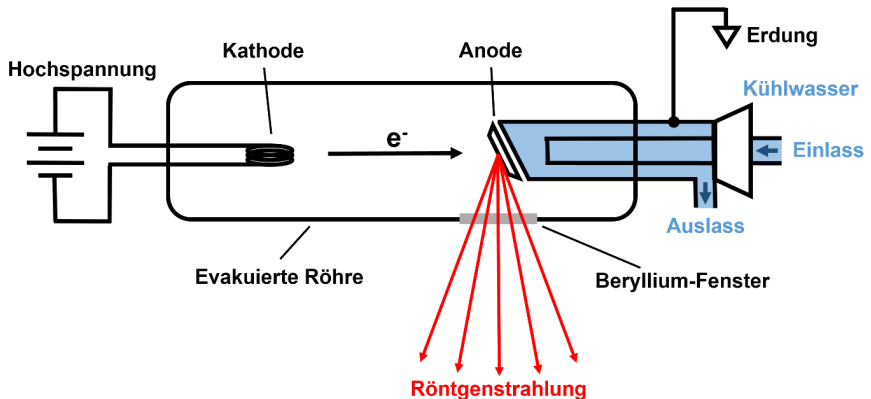


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre (modifizierte Abbildung nach [33]).

Eine Röntgenröhre ist aus einem evakuierten Zylinder aufgebaut, in dessen Inneren eine Kathode aus Wolframdraht so stark aufgeheizt wird, dass Elektronen ins Vakuum der Röhre emittiert werden. Durch Anlegen einer Hochspannung (30-50 kV) werden die freigewordenen Elektronen in Richtung der Anode beschleunigt, die üblicherweise aus einem Kupferblock mit aufgebrachtener Metallplatte aufgebaut ist. Die Metallplatte wiederum besteht aus hochreinem Kupfer oder Molybdän, seltener auch aus Silber, Eisen oder Chrom. Beim Aufprall der Elektronen auf das Targetmaterial wird Röntgenstrahlung freigesetzt. Da jedoch nur 1-2 % der Energie der Elektronen in Röntgenstrahlung umgewandelt wird, geht die restliche Energie als Wärme verloren. Daher muss die Anode rückseitig mit Wasser gekühlt werden.^[31,33–35]

Beim Aufprall der Elektronen auf die Metallplatte entsteht Röntgenstrahlung durch zwei unterschiedliche Prozesse (Abbildung 3.2). Durch wiederholte elastische Streuung von Elektronen an Atomkernen werden diese unter Abgabe eines Teils ihrer kinetischen Energie

abgebremst. Die abgegebene Energie wird unter anderem in Form von Röntgenstrahlung frei. Da die Elektronen die Atomkerne mit variablen Abständen passieren können, verlieren diese bei jedem Abbremsvorgang unterschiedlich viel Energie. Daher wird für die Bremsstrahlung ein kontinuierliches Röntgenspektrum erhalten, wobei die maximale Energie der freiwerdenden Röntgenstrahlung von der angelegten Beschleunigungsspannung bestimmt wird.^[34,35] Darüber hinaus können aus Atomen des Targetmaterials Elektronen aus tiefliegenden Schalen unter Ionisierung des Atoms herausgeschlagen werden. Der so erhaltene angeregte Zustand relaxiert umgehend durch Übergang eines höherliegenden Elektrons in die tieferliegende Schale unter Emission eines Röntgenquants. Die Röntgenstrahlung zeichnet sich hier durch charakteristische Wellenlängen aus. Die Energien der so erhaltenen charakteristischen Röntgenstrahlung ist elementspezifisch. Die Benennung der charakteristischen Röntgenstrahlung richtet sich nach der Hauptquantenzahl ($n = K, L, M$) der kernnahen Schale, aus der das Elektron herausgeschlagen wurde, sowie der Differenz der Hauptquantenzahlen beider beteiligter Schalen (α für $\Delta n = 1$, β für $\Delta n = 2$). Aufgrund von Spin-Bahn-Wechselwirkung können die Energieniveaus weiter aufspalten, die so erhaltenen Unterniveaus werden durchnummeriert.^[32,34,35] Das Spektrum der Röntgenröhre resultiert somit aus einer Überlagerung der kontinuierlichen Bremsstrahlung und der charakteristischen Röntgenstrahlung (Abbildung 3.2). Der Strahlaustritt der generierten Röntgenstrahlen aus der Röntgenröhre hinaus wird über schwach absorbierende Beryllium-Fenster gewährleistet. Da für Beugungsexperimente gewöhnlich nur K_α -Strahlung verwendet wird, muss die Röntgenstrahlung monochromatisiert werden. Hierfür wird typischerweise ein zylindrisch angeschliffener Germanium-Einkristall verwendet.^[34,35]

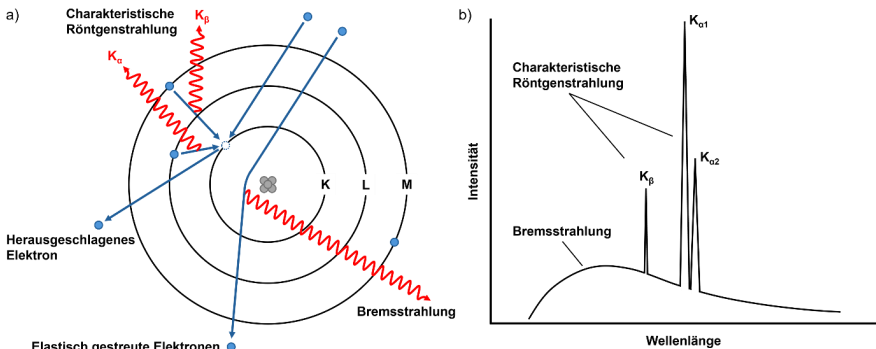


Abbildung 3.2: Mechanismen zur Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung (a), sowie Spektrum einer Röntgenröhre (b) (modifizierte Abbildung nach [31]).