



1 Einleitung

Das „Dreiperiodensystem“ ist nicht etwa eine frühe Form des 1869 von *D. I. Mendelejew* und *L. Meyer* vorgestellten „Periodensystems der Elemente“, sondern beschreibt die grobe, archäologische Unterteilung der Menschheitsgeschichte.^[1] Die Epochen werden jeweils nach dem wichtigsten Material benannt, welches primär für die Werkzeugherstellung genutzt wurde und damit für den Fortschritt der Menschheit ausschlaggebend war. Während mit der Verwendung von Stein über einen langen Zeitraum (Steinzeit, vor 2,6 Mio. Jahren—etwa 7000 v. Chr.) nur allmähliche Verbesserungen der Lebenssituation erreicht werden konnten^[2], führte die Gewinnung und Verarbeitung von Metallen zu einer raschen Entwicklung der sozialen und kulturellen Strukturen. Es waren zuerst gediegen vorkommende Metalle wie Gold, Silber und Kupfer, die gesammelt und durch Kaltschmieden nutzbar gemacht wurden. Erste kleine Metallwerkzeuge (z.B. Nadeln, Äxte, Kessel) fertigten die Menschen in der Bronzezeit (in Mitteleuropa zwischen 2200 v. Chr.–800 v. Chr.) an. Die Aneignung von Schmelzprozessen, Legierungsverfahren und Schmiedetechniken kann als Geburtsstunde der heutigen „Metallurgie“ angesehen werden.^[3,4] Der Handel mit den dafür benötigten Ressourcen (z.B. Erzen), die Entwicklung neuer Waffen und metallischen Primitivwährungen förderte die soziale Differenzierung und Interaktion der Völker. In der sich anschließenden Eisenzeit (in Mitteleuropa zwischen 800 v. Chr.–1. Jh. v. Chr.) konnten, auf Grund der geologischen Häufigkeit und Verbreitung der Eisenerze, auch schwere (landwirtschaftliche) Geräte in großer Stückzahl hergestellt werden, wodurch der Fortschritt wesentlich vorangetrieben wurde.^[5] Die damals entwickelten Gewinnungs- und Verarbeitungsprozesse bildeten die Grundlage der modernen Stahlindustrie und des damit erreichten Fortschritts.

Was in der frühen Menschheitsgeschichte begann, setzt sich heute in ähnlicher Weise fort. Metalle und Metalllegierungen werden für spezielle Anwendungen stetig in ihrer Form (z.B. als Pulver, poröse Strukturen oder Nanopartikel) und Zusammensetzung (z.B. Hochleistungsstähle und Spezialmetalle für Medizintechnik, Maschinen- und Automobilbau, Luft- und Raumfahrt) erforscht und weiterentwickelt. Die zielorientierte Generierung neuer metallischer Materialien mit anwendungsrelevanten Eigenschaften ist eine der Zukunftstechnologien des neuen Jahrtausends.^[6]



Die Verbindung der einzigartigen Metalleigenschaften mit den inovativen Konzepten der Nanotechnologie öffnet den Zugang zu hochentwickelten Materialien für Anwendungen in der Mikro- und Dünnschichtelektronik, Katalyse, Optik, Sensortechnik, klinischen Diagnose, Energieumwandlung und der Werkstoffkunde.^[7] Nanostrukturierte Funktionsmaterialien zeichnen sich grundsätzlich durch drei Charakteristika aus: 1) die geringe Größe (in mindestens einer Dimension < 100 nm); 2) das damit verbundene, hohe Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis und 3) die begrenzte Anzahl von Atomen und die daraus resultierenden größenabhängigen Eigenschaften („Quanteneffekte“). Dazu zählen z.B. die mit abnehmender Partikelgröße sinkende Schmelztemperatur der Metalle sowie die Absorption von sichtbarem Licht (Oberflächenplasmonenresonanz) und die damit einhergehenden intensiven Farben einiger Metallkolloide.^[8,9] Da je nach Anwendung bestimmte Anforderungen an die Partikeleigenschaften gestellt werden, ist die Synthese einheitlicher Nanopartikeln mit definierter Form und Zusammensetzung sowie geringer Größenverteilung der Schlüsselschritt von Grundlagenforschung zu technischer Relevanz.^[10,11]

Zum einen soll die vorliegende Arbeit deshalb ihren Beitrag zur Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Metallnanopartikel leisten. Hier konnte in den letzten Jahren vor allem das Wissen über die Synthese und die Eigenschaften von monometallischen Nanopartikeln (allem voran Partikel der Edelmetalle Au, Ag, Pt, Pd) vielfältig erweitert und präzisiert werden.^[12,13] Im Gegensatz dazu stellt die kontrollierte Synthese von multimetallischen Nanopartikeln mit komplexen Zusammensetzungen, Formen und Architekturen (z.B. Intermetallische Phasen, Kern@Schale-Partikel, Heterostrukturen) sowie von Partikeln unedlerer Metalle immer noch eine vielschichtige Herausforderung dar.^[10,14] Im grundlagenorientierten Teil der Arbeit (Abschnitte 3.1 und 3.2) wurden in erster Linie Synthesemethoden verwendet, deren spezifische Eigenschaften und Randbedingungen besonders zur gezielten Synthese von komplexen Metallnanopartikeln mit neuartigen Morphologien (z.B. Mikroemulsionsmethode) und Zusammensetzungen (z.B. Aminmethode) geeignet sind.

Zum anderen ist es Ziel der Arbeit hochwertige Metall- und Legierungnanopartikel für konkrete Anwendungen zugänglich zu machen. Während Synthese und grundlegende Charakterisierung für verschiedene Metallnanopartikel bereits vielfach in der Literatur beschrieben wurden (z.B. In, Ni, Sn, Pb, Ge, Fe, Bi, Co, Cu), scheitern systematische Untersuchungen und die tatsächliche Anwendung der Partikel oftmals an der limitierten chemischen und kolloidalen Stabilität der Substanzen.^[15,16] Im Rahmen des anwendungsorientierten Teils der Arbeit (Abschnitte 3.3 und 3.4) wurden die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Metall- und Legierungnanopartikel mittels zielorientierten Synthese- und Aufbereitungsverfahren gesteuert und an die weitere Verarbeitung ange-



passt. Die Synthesemethoden wurden dafür nach praxisrelevanten Gesichtspunkten (z.B. hohe Ausbeute, einfache Reaktionsführung, Hochskalierbarkeit) ausgewählt und weiter entwickelt (z.B. Polyolmethode und wasserbasierte Synthesen).

Der Fokus liegt in beiden Teilen der Arbeit – Grundlagenforschung und anwendungsbezogene Synthesen – auf Materialien mit technologischer Bedeutung: Das Element Indium besitzt als Metall und in Form seiner Verbindungen (z.B. InN, InP, InAs, In₂O₃, In₂Se₃) hohe Relevanz als Bestandteil niedrigschmelzender Legierungen, in der Halbleitertechnik, bei der Herstellung von Leuchtdioden (LEDs), transparenten Elektroden (z.B. ITO) und Dünnschicht-Solarzellen.^[17] Die Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold eignen sich auf Grund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit für generelle Anwendungen in der Elektronik. Nanopartikel der Münzmetalle finden, dank ihrer optischen Eigenschaften, Verwendung in der Analytik/Diagnostik (z.B. Detektion von Biomolekülen, oberflächenverstärkte *Raman*-Spektroskopie) und werden zur Katalyse von Oxidationsreaktionen eingesetzt.^[18,19] Nickel ist wesentlicher Bestandteil industriell bedeutender Legierungen (Nickelstahl, Cu-Ni-Legierungen). Zudem dient feinverteiltes Nickel als technischer Hydrierungs-Katalysator.^[17] Der Ferromagnetismus des Metalls führt bei Ni⁰-NP zu superparamagnetischem Verhalten.^[20] Osmium und Iridium zeichnen sich durch ihre hohen Schmelzpunkte aus. Beide Metalle werden in Form entsprechender Legierungen für die Herstellung besonders harter bzw. chemisch beständiger Bauteile und Geräte verwendet. Ebenso wie Nickel finden Osmium und Iridium Verwendung in der heterogenen Katalyse.^[17]