



# 1 Einleitung

Die Erde besteht zu mehr als 50 Gew.-% aus Metallen.<sup>[1]</sup> Die obere Erdkruste enthält dabei 24 Gew.-% an Metallen und selbst jeder Mensch trägt ungefähr 2% metallische Elemente in sich. Stärke, Festigkeit, Belastbarkeit, Formbarkeit, thermische und elektrische Leitfähigkeit sind nur einige der Eigenschaften die Metalle vom Gebrauch im täglichen Leben bis hin zur Raumfahrt unabdingbar in unserer heutigen Gesellschaft machen. Deswegen liegt die Weltjahresproduktion allein an Stahl bei über einer Milliarde Tonnen.<sup>[2,3]</sup>

Während über Jahrzehnte das Hauptaugenmerk der Forschung in der Metallurgie darauf lag, die Eigenschaften von Metallen und Legierungen durch ihre Herstellung und Zusammensetzung zu beeinflussen und verbessern, entwickelte sich in den letzten Jahren ein neues Forschungsfeld: Metall-Nanomaterialien, Metalle mit einer Ausdehnung zwischen einzelnen Atomen und dem Volumenmaterial (*Bulk*). Diese zeigen interessante, größen-, form- und morphologieabhängige Eigenschaften, die neue Möglichkeiten in Wissenschaft und Technologie eröffnen. Optische, elektronische und magnetische Eigenschaften beispielsweise können sich grundlegend von denen des dreidimensional-periodischen Festkörpers unterscheiden. Zum Beispiel zeigen einige Metalle nanopartikulär aufgrund von Oberflächenplasmonenresonanzabsorption eine starke Färbung. Dieser Effekt wurde schon in der Antike zur Herstellung von Pigmenten ausgenutzt. Heutzutage wird der Einsatz in der Katalyse, photodynamischen Therapie, Photovoltaik und organischen Synthese untersucht.<sup>[4-7]</sup>

Obwohl das Periodensystem zu über vier Fünfteln aus metallischen Elementen besteht,<sup>[3]</sup> beschäftigen sich die meisten Arbeiten zu Metall-Nanomaterialien bisher mit den drei Münzmetallen Kupfer, Silber und Gold sowie den Edelmetallen Platin und Palladium.<sup>[2,8]</sup> Aufgrund intensiver Forschung lässt sich Größe und Form dieser Nanopartikel mit enormer Genauigkeit steuern und einstellen. Allein zum Thema Gold-Nanopartikel wurden in den letzten 10 Jahren über 80.000 wissenschaftliche Artikel veröffentlicht.<sup>[9]</sup> Interessanterweise ist die Literatur zu den übrigen, unedleren Metallen aber meist sehr überschaubar. Dies betrifft vor allem die frühen Übergangsmetalle.

Unedle Metalle sind im Allgemeinen sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Viele Metalle werden durch die Bildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche passiviert. Diese



Passivierungsschicht beträgt meist einige Nanometer und verhindert die weitere Oxidation des Metalls durch die Umgebungsluft.<sup>[10]</sup> Nanomaterialien haben jedoch nur eine Ausdehnung in dieser Größenordnung. Die vollständige Oxidation von unedlen Metall-Nanopartikeln an der Luft ist die Folge. Hinzu kommt, dass Nanopartikel gegenüber Volumenmetallen eine stark vergrößerte Anzahl an nicht abgesättigten Oberflächenatomen im Vergleich zu Volumenatomen haben. Die Nanopartikel werden erheblich reaktiver, je kleiner die Partikel sind und je unedler das Metall ist. Die gesteigerte Reaktivität betrifft auch die Oxidation und führt zu einer enormen Luftempfindlichkeit der Nanopartikel. Viele unedle Metalle sind nanoskalig pyrophor. Deshalb stellt die Synthese dieser Materialien eine große Herausforderung dar und ist mit hohem präparativen Aufwand verbunden. Um die Darstellung von Nanopartikeln unedler Metalle zu realisieren, müssen Schutzgastechiken verwendet und somit der strikte Ausschluss von Umgebungsluft gewährleistet werden. Weiterhin betrifft dies auch die Handhabung, Aufarbeitung und Charakterisierung der Nanopartikel. All diese Schritte müssen ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Darüber hinaus müssen alle Ausgangssubstanzen und Lösungsmittel sorgfältig ausgewählt, aufwendig aufgereinigt und von Wasser sowie Sauerstoff befreit werden.

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, Nanopartikel unedler Metalle auf reduktivem Weg in Flüssigphase darzustellen. Dabei ist neben dem effektiven Ausschluss von (Re)oxidation der Nanopartikel bei der Synthese, die Reaktionskontrolle eine große Herausforderung. Einerseits ist es nicht selbstverständlich, dass Synthesen zu nanopartikulären Materialien führen. Andererseits ist die Zielsetzung aber auch, die Nanopartikel in hoher Qualität und Reinheit darzustellen. Deshalb soll hierbei das Augenmerk auf der Synthese sehr kleiner, nicht agglomerierter Nanopartikel in einheitlicher Form und Größe liegen.

Nanopartikel unedler Metalle sind in zweierlei Hinsicht relevant. Zum einen besteht ein großes grundlegendes Interesse. Viele unedle Metalle sind in der oben beschriebenen Qualität und Reinheit nanoskalig bisher kaum zugänglich. Weiterhin besitzen die Nanopartikel Eigenschaften die im dreidimensional-periodischen Festkörper nicht beobachtet werden. Hierbei sind beispielsweise die gesteigerte Reaktivität oder Oberflächenplasmonenresonanz zu nennen. Zum anderen sind Metall-Nanopartikel im Hinblick auf anwendungsorientierte Forschung bedeutsam. Neben der Herausforderung die Oxidationsempfindlichkeit zu kontrollieren, eröffnet die erhöhte Aktivität und Reaktivität auch Möglichkeiten, zum Beispiel in der heterogenen Katalyse. Katalytische Prozesse laufen an freien Koordinationsstellen von Metalloberflächen ab. Bei nanoskaligen Metallen ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis stark erhöht und die katalytische Aktivität kann verbessert werden.



---

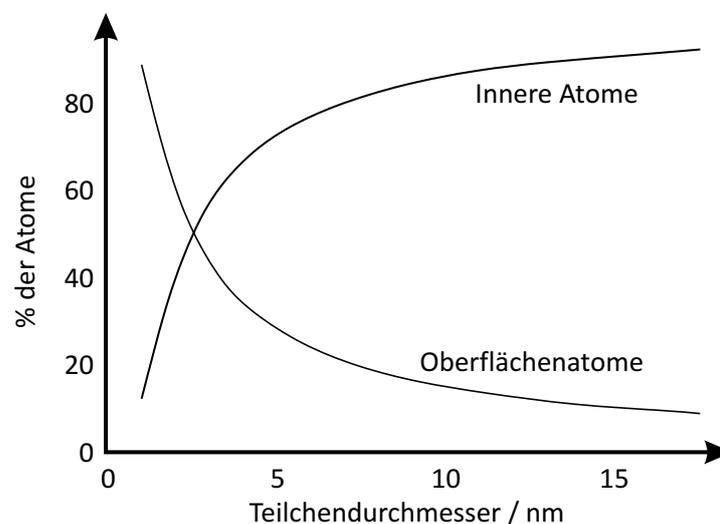
Damit ist die Zielsetzung dieser Arbeit, Konzepte zur Synthese von Nanopartikeln unedler Metalle in Flüssigphase zu entwickeln. Unter Demonstration der breiten Anwendbarkeit der Synthese sollen diese auf die Darstellung durchweg oxidfreier und qualitativ hochwertiger Nanopartikel optimiert werden.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Nanopartikel

Der Begriff „Nano“ ist aus dem griechischen abgeleitet und kann mit „Zwerg“ (gr. Nanos) übersetzt werden. Das internationale Einheitensystem (SI) verwendet „nano“ als Einheitenpräfix für  $10^{-9}$ , woraus sich auch schon die Größenordnung von Nanomaterialien folgern lässt. Im Allgemeinen werden Substanzen als Nanomaterialien bezeichnet, die eine Ausdehnung von 1 – 100 nm haben. Dazu gehören Materialien in unterschiedlichsten Formen und Morphologien wie Partikel, Drähte, Stäbchen, Würfel, Röhren und vieles mehr. Im Folgenden sollen aufgrund der Thematik der Arbeit nur sphärische Nanopartikel näher betrachtet werden.



**Abbildung 2.1:** Verhältnis zwischen inneren und Oberflächenatomen von Nanopartikeln in Abhängigkeit von deren Durchmesser (modifiziert nach [11]).

Bedingt durch die geringe Größe von Nanopartikeln nimmt das Verhältnis von Oberflächen zu inneren Atomen drastisch zu (Abbildung 2.1). Zerteilt man einen Festkörper mit 1 cm Kantenlänge in Nanopartikel mit 1 nm Durchmesser, so vergrößert sich die Oberfläche



von  $6 \text{ cm}^2$  auf  $6000 \text{ m}^2$ . Die Oberfläche bestimmt die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Materialien, die sich teilweise grundlegend von denen des ausgedehnten Festkörpers (*Bulk*) unterscheiden. Einige dieser Eigenschaften sollen nun im Hinblick auf Metall-Nanopartikel betrachtet werden.<sup>[5]</sup>

### Metall-Nanopartikel

Der Schmelzpunkt gilt im dreidimensional-periodischen Festkörper als Materialkonstante. Tatsächlich wird dieser aber im nanopartikulären Bereich größenabhängig. Aufgrund der großen Anzahl an nicht abgesättigten, und damit schwächer gebundenen Oberflächenatome kann zum Beispiel bei Gold eine Abnahme des Schmelzpunktes von  $1064 \text{ °C}$  (Volumenmaterial) auf unter  $500 \text{ °C}$  bei Nanopartikeln mit Durchmessern unter  $5 \text{ nm}$  beobachtet werden.<sup>[5,12]</sup>

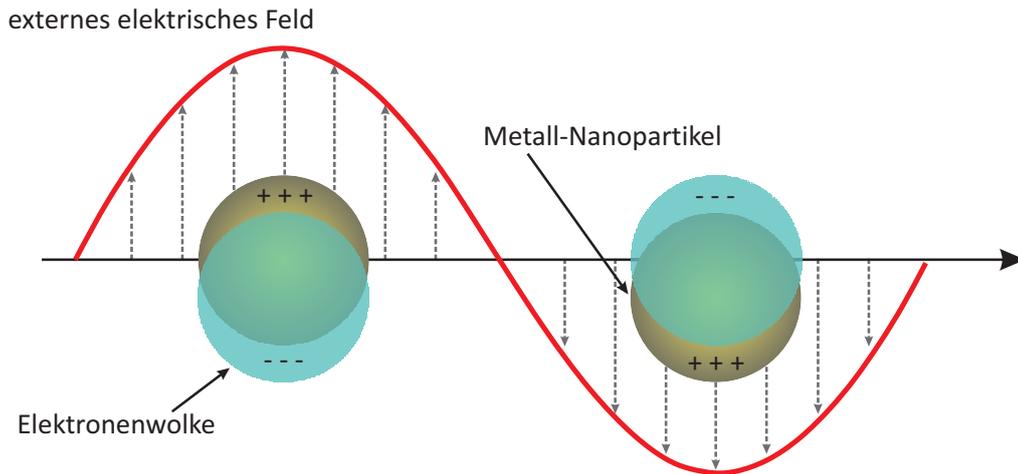
Des Weiteren führt die große Anzahl an Oberflächenatomen mit nicht abgesättigter Koordinationssphäre zu einer erhöhten Aktivität und Reaktivität der Nanopartikel. Dies ist beispielsweise im Hinblick auf Katalyse oder chemische Synthese ein Vorteil. Jedoch ist dies besonders bei unedlen Metallen auch eine große Herausforderung, da die Nanopartikel vor allem gegenüber den Luftbestandteilen Sauerstoff und Wasser extrem reaktiv sind. Am Beispiel von Eisen lässt sich dies veranschaulichen. Während *Bulk*-Eisen an Luft langsam über einen Zeitraum von Monaten durch Oxidation rostet, sind Eisen-Nanopartikel pyrophor und entzünden sich spontan bei Kontakt mit Luft. Dies erfordert das Arbeiten unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit von der Synthese über die Probenaufbereitung bis hin zur chemischen Analyse.<sup>[13]</sup>

Interessanterweise zeigen nanoskalige Metalle teilweise starke Färbungen. Schon in der Antike wurden Gläser mit Gold rot gefärbt. Der physikalische Hintergrund dafür ist die Oberflächenplasmonenresonanz, ein größenabhängiger Effekt, der im folgenden Abschnitt näher beschrieben werden soll.

### Oberflächenplasmonenresonanz

Plasmonen sind Quasiteilchen, die Schwingungen der freien Elektronen in Festkörpern beschreiben (analog zu Phononen, die Quasiteilchen der Gitterschwingungen). Elektromagnetische Strahlung kann an die Schwingungen der Leitungselektronen ankoppeln und Oberflächenplasmonen anregen. Aufgrund der kleinen Größe von Nanopartikeln dominieren diese Oberflächeneffekte.

Das elektrische Feld der einfallenden Strahlung induziert durch Verschiebung der Ladungsdichte der Leitungselektronen gegen die Atomrümpfe, einen Dipol im Nanopartikel (Abbildung 2.2). Eine rückstellende Kraft versucht die Ladungsneutralität wieder herzustellen. Eine bestimmte Resonanzfrequenz (bei sphärischen Partikeln) passt zu dieser kollektiven Oszillation der Leitungselektronen und kann absorbiert werden.<sup>[12,14]</sup>



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Erzeugung von Oberflächenplasmonen in Metall-Nanopartikeln (modifiziert nach [15]).

Für viele Elemente wie Pb, In, Hg, Sn oder Cd liegt diese Frequenz im UV-Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Durch d-d-Übergänge verschiebt sich die Resonanzfrequenz der Münzmetalle in den sichtbaren Bereich und führt zur intensiven Färbung der Metall-Nanopartikel der Gruppe 11. Theoretische Rechnungen zeigen, dass auch andere Übergangsmetalle eine Absorption im sichtbaren Bereich zeigen sollten, jedoch ist der experimentelle Nachweis aufgrund der raschen Oxidation der unedlen Übergangsmetalle schwierig.<sup>[14,16]</sup>

Die Oberflächenplasmonenresonanz ist nicht nur ein Größeneffekt, sondern auch abhängig von Form und umgebendem Dielektrikum. So konnte beispielsweise die Farbe von Silber-Nanopartikeln durch Veränderung der Form von gelb bis blau variiert werden.<sup>[2,17-19]</sup>

## 2.2 Synthesekonzepte

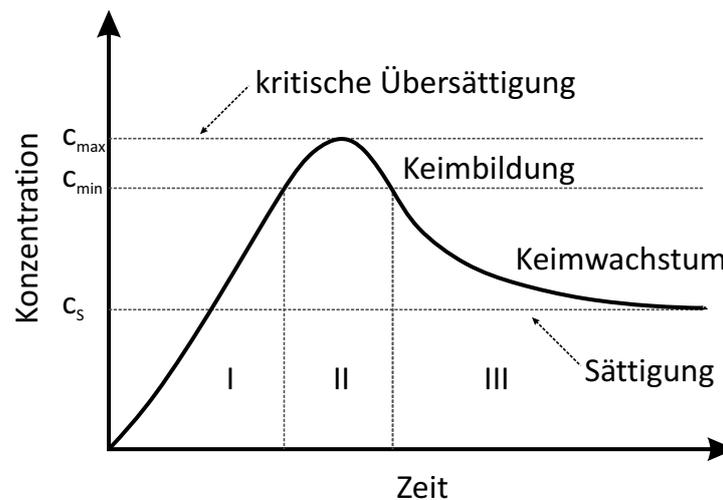
Synthesemethoden für Nanopartikel lassen sich in zwei Klassen unterteilen, welche im Allgemeinen durch die zwei englischen Begriffe Top-down (*dt.* von oben nach unten)

und Bottom-up (*dt.* von unten nach oben) in der Literatur beschrieben sind. Die Top-down-Methoden gehen vom ausgedehnten Festkörper (*Bulk*) aus. Dieser wird solange zerkleinert bis nanoskalige Partikel erhalten werden. Hier sind vor allem physikalische Methoden wie Kugelmahlen, Lithographie oder Laserablation angesiedelt. Sie zeichnen sich durch einfache und kostengünstige Darstellung großer Materialmengen aus, welche jedoch oft, zum Beispiel durch Mahlkörperabrieb, verunreinigt sind. Bei den meist harschen Synthesebedingungen ist die Kontrolle von Größe, Form, Morphologie und Agglomeration der dargestellten Nanomaterialien schwierig.<sup>[8]</sup> Im Gegensatz zu Top-down-Methoden geht man beim Bottom-up-Ansatz von atomaren oder molekularen Edukten aus und baut daraus Nanopartikel auf. Dieses Prinzip kann sowohl in Flüssig- als auch in der Gasphase (zum Beispiel chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Drahtentladungen, Elektrospinnen) umgesetzt werden.<sup>[20]</sup>

Im Folgenden soll die Betrachtung auf Flüssigphasenmethoden beschränkt werden, die sich durch eine kontrollierte Synthese auszeichnen. So lassen sich Größe, Form und Morphologie exakt einstellen. Agglomeration lässt sich, beispielsweise durch den Einsatz von Oberflächenstabilisatoren, effektiv verhindern. Zusätzlich können diese Liganden eine Funktionalität tragen oder die Dispergierbarkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln beeinflussen. Darüber hinaus lassen sich Nanopartikel unter sehr milden Bedingungen herstellen, sodass man zu thermodynamisch metastabilen Phasen gelangen kann. Beispiele für Flüssigphasenmethoden sind die Mikroemulsions-, Heißinjektions (*engl. Hot-Injection*)- oder Polyolmethode.<sup>[12,21-24]</sup> Jedoch haben die nasschemischen Methoden auch Nachteile, die Oberflächen der dargestellten Nanopartikel sind immer mit Molekülen belegt. Selbst wenn keine langkettigen Oberflächenstabilisatoren bei der Synthese eingesetzt wurden, adsorbiert zumindest das Lösungsmittel auf den Nanopartikeln.

Zur Synthese qualitativ hochwertiger Nanopartikel müssen die Prozesse der Keimbildung und des Keimwachstums kontrolliert werden. Theoretisch beschreibt dies das Modell von *LaMer* und *Dinegar*. Dieses lässt sich anhand von Abbildung 2.3 beschreiben. In Phase I wird eine Lösung übersättigt, bis bei einer kritischen Konzentration  $c_{min}$  die Keimbildung (II) beginnt. Die Keimbildung ist ein endothermer Prozess, da zum Beispiel Energie benötigt wird um die Solvathülle zu entfernen und die Oberflächenspannung des Lösungsmittels zu überwinden. Die Konzentration in Lösung fällt danach soweit ab, dass nur noch Keimwachstum stattfindet (III), welches einen exothermen Prozess darstellt. Zur Synthese einheitlicher Nanopartikel müssen beide Prozesse zeitlich voneinander getrennt werden. Fällt die Konzentration nicht schnell genug unter  $c_{min}$ , entstehen weiter Keime, während andere schon wachsen. Das hat eine breite Größenverteilung der Nanopartikel zur Folge. Beispielsweise über die Reaktionstemperatur lässt sich Synthese beeinflussen.

Hohe Temperaturen führen zur Begünstigung der endothermen Keimbildung. Dadurch wird der größte Teil Edukts durch die Keimbildung verbraucht, und es resultieren kleine Partikel. Eine weitere Möglichkeit zur Größenkontrolle, ist die Zugabe eines Oberflächenstabilisators, dieser koordiniert nach der Keimbildung an die Oberfläche der Keime und verhindert das Keimwachstum (siehe Kapitel 4). Des Weiteren lässt sich über die rasche Zugabe einer hochkonzentrierten Edukt-Lösung die Keimbildung begünstigen und wiederum den größten Teil des Edukts für Keime verbrauchen (siehe Kapitel 5).<sup>[5,25,26]</sup>



**Abbildung 2.3:** Zeitlicher Verlauf der Konzentration eines Edukts die zur Keimbildung und zum Keimwachstum führt nach LaMer und Dinegar (modifiziert nach [25]).

## Synthese von Metall-Nanopartikeln

Zur Synthese von Metall-Nanopartikeln, insbesondere Nanopartikel unedler Metalle, in flüssiger Phase wird oft von zwei Ansätzen ausgegangen. Zum einen kann man von einem Edukt ausgehen, das bereits in der Oxidationsstufe 0 vorliegt. Bei geeigneten Bedingungen kann sich dieses zu Nanopartikeln zersetzen. Ausgangssubstanzen sind beispielsweise Carbonyl- oder metallorganische Verbindungen wie Alkyle oder Aryle, welche oft toxisch, flüchtig, empfindlich und teuer sind oder aufwendig selbst synthetisiert werden müssen. Die Zersetzungsreaktion kann thermisch, durch Mikrowellen-, UV-Bestrahlung oder Ultraschall durchgeführt werden. Meist müssen dazu hochsiedende Lösungsmittel (zum Beispiel ionische Flüssigkeiten, langkettige Amine oder Phosphine) verwendet werden, die durch ihre hohe Viskosität die Abtrennung der dargestellten Nanopartikel erschweren und so zu Ausbeuteverlusten führen. Die Zersetzung der Komplexe läuft meist unter relativ harschen

Bedingungen und damit nicht unter kinetischer Kontrolle ab. Ein Zugang zu metastabilen Phasen ist daher schwierig.<sup>[27,28]</sup>

Die zweite Möglichkeit ist die Reduktion eines Metallsalzes. Einfache Metallsalze wie Halogenide oder Acetylacetonate sind meist relativ günstig und in hoher Reinheit kommerziell verfügbar. Die Bildung der  $M^0$ -Nanopartikel läuft über eine Redoxreaktion ab und kann im Gegensatz zu thermischen Zersetzungsreaktionen auch bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Damit ist man bei der Wahl des Lösungsmittels flexibler und kann dieses individuell auf die Synthese anpassen. Es ist jedoch zu beachten, dass vor allem bei der Synthese unedler Metall-Nanopartikel ein inertes Lösungsmittel gewählt werden muss. Eine Herausforderung ist die Wahl des Reduktionsmittels, da unedle Metalle sehr niedrige Normalpotentiale haben. In der Synthese von Nanopartikeln weit verbreitete Reduktionsmittel wie Hydrazin oder Natriumborhydrid stoßen dabei an ihre Grenzen. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über einige Reduktionsmittel und ihr Normalpotential  $E^0$ . Es ist zu beachten, dass dieses von einigen Faktoren wie Temperatur oder Lösungsmittel abhängt. Ein Vergleich ist daher oft schwierig.<sup>[2,29]</sup>

**Tabelle 2.1:** Normalpotentiale einiger Reduktionsmittel (nach [29]).

<b>Reduktionsmittel</b>	<b>Normalpotential</b>
Hydrazin (DMSO)	-0,41 V
Natriumborhydrid (Diglyme)	-0,6 V
Lithiumaluminiumhydrid (THF)	-0,7 V
Na (NH <sub>3</sub> , fl.)	-2,25 V
[NaNaph] (THF)	-3,10 V

Die weit verbreitete Polyolmethode zur Synthese von Nanopartikeln sowie ihre Weiterentwicklung zur Synthese von unedlen Metall-Nanopartikeln soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Polyole sind mehrwertige Alkohole wie Glycerin, Diethylenglycol oder Polyethylenglycol (Abbildung 2.4). Sie haben hohe Siedepunkte und sind damit gute Lösungsmittel um die Keimbildung gegenüber dem Keimwachstum bei der Synthese zu bevorzugen. Ihr chelatisierender Charakter kann die Keimbildung zusätzlich beeinflussen. Er führt zu einer Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche der synthetisierten Nanopartikel, wodurch Agglomeration verhindert und kolloidale Stabilität gewährleistet werden kann.<sup>[30,31]</sup> Im Hinblick auf die Synthese von Metall-Nanopartikeln bieten Polyole durch ihre hohe Dielektrizitätskonstante eine gute Löslichkeit für eine Vielzahl von Metallsalzen und machen damit eine breite Anwendung der Methode möglich.<sup>[32-35]</sup>