

Getrennt und geschützt mit flüssigen Salzen

Dorothea Marquardt, Christoph Janiak

Metallnanopartikel tendieren in Lösung dazu, sich zusammenzuballen. Ionische Flüssigkeiten bewahren sie davor. In diesen lassen sich daher besonders gut Metallverbindungen zu Nanopartikeln zersetzen. Elegant und schnell geht das mit Mikrowellenstrahlung.

◆ Metallnanopartikel eignen sich wegen ihrer großen Oberflächen gut als Katalysatoren. Je kleiner die Partikelgröße ist, desto größer ist der Anteil der Oberflächenatome. Diese bestimmen mit ihren nicht abgesättigten Bindungen die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel.

Die große Oberflächenenergie macht Metallnanopartikel aber kinetisch weniger stabil und führt zur Agglomeration. Additive, welche die Partikel voneinander abschirmen, stabilisieren kleine Partikel (Abbildung 1). Doppelschichten aus Ionen wirken elektrostatisch; koordinierende Liganden, Polymere und Tenside schützen sterisch. Beides verhindert die Agglomeration.¹⁾ Tendenziell deaktivieren die stabilisierenden Additive jedoch die Oberflächen der Metallnanopartikel für die Katalyse.

Vorteile ionischer Flüssigkeiten

◆ Ionische Flüssigkeiten (ioniq liquids, IL) sind salzartige Verbindungen aus schwach koordinierenden Kationen und Anionen. Die Schmelzpunkte von ionischen Flüssigkeiten liegen definitionsgemäß unter 100 °C.²⁾

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch einen ionogenen Charakter, eine hohe Polarität, Polarisierbarkeit und Dielektrizitätskonstante aus, verbunden mit vernachlässigbar niedrigem Dampfdruck, hoher thermischer sowie chemischer Stabilität und großem elektrochemischem Fenster. Da sich die Eigenschaften über die Kombinationen von Kationen mit Anionen maßgeschneidert anpassen lassen, gelten ionische Flüssigkeiten als Designer-Lösungsmittel.

In kommerziell erhältlichen ionischen Flüssigkeiten sind typische Kationen 1,3-Dialkyl- und 1,2,3-Trialkylimidazolium, Tetraalkylammonium oder -phosphonium, Alkylpyridinium oder Dialkylpyrrolidinium. Häufige Anionen sind zum Beispiel BF_4^- , RBF_3^- , AlCl_4^- , PF_6^- oder Triflat CF_3SO_3^- .

Insbesondere ionische Flüssigkeiten mit Imidazoliumkationen eignen sich dazu, Metallnanopartikel darzustellen und zu stabilisieren.³⁾ So lassen sich die Partikel ohne zusätzliche Additive oder Stabili-

satoren als langzeitstabile Dispersionen mit relativ einheitlichen Größenverteilungen erhalten (Abbildung 1, rechts).⁴⁾ Der genaue Mechanismus der Stabilisierung wird noch debattiert. Kleine Nanopartikel scheinen aber positiv geladen zu sein und umgeben sich daher bevorzugt mit entgegengesetzt geladenen Teilchen, die sie elektrostatisch und sterisch (elektrosterisch) stabilisieren.⁴⁾ Möglicherweise bilden sich auch Metall-N-heterocyclische-Carbenspezies und Metallhydridspezies auf der Oberfläche.⁵⁾

Sitzen an den IL-Kationen stark koordinierende Gruppen wie Amine, Thiole, Ether-, Hydroxy- und Carboxylfunktionen, stabilisieren ionische Flüssigkeiten auch rein klassisch sterisch, indem sie mit der Donorgruppe an die Partikeloberfläche koordinieren.⁶⁾

Synthese von Metallnanopartikeln

◆ Metallnanopartikel entstehen als Dispersionen in Lösungsmitteln bei der Reduktion von Metallsalzen oder bei der photolytischen, sonolytischen sowie thermischen Zersetzung von metallorganischen Vorläuferverbindungen.⁷⁾ Die Synthesebedingungen wie Temperatur, Lösungsmittel, Druck und der Stabilisator steuern Größe und Morphologie der Nanopartikel.⁸⁾

QUERGELESEN

- » Langzeitstabile Metallnanopartikel von ein bis zehn Nanometern lassen sich in ionischen Flüssigkeiten ohne stabilisierende Additive herstellen.
- » Besonders gut gelingt die Synthese mit Mikrowellenheizung.
- » Metallnanopartikeln lassen sich in ionischen Flüssigkeiten auf funktionalisierten Graphenen immobilisieren. Solche Hybridmaterialien eignen sich für Elektroden und als Katalysatoren.

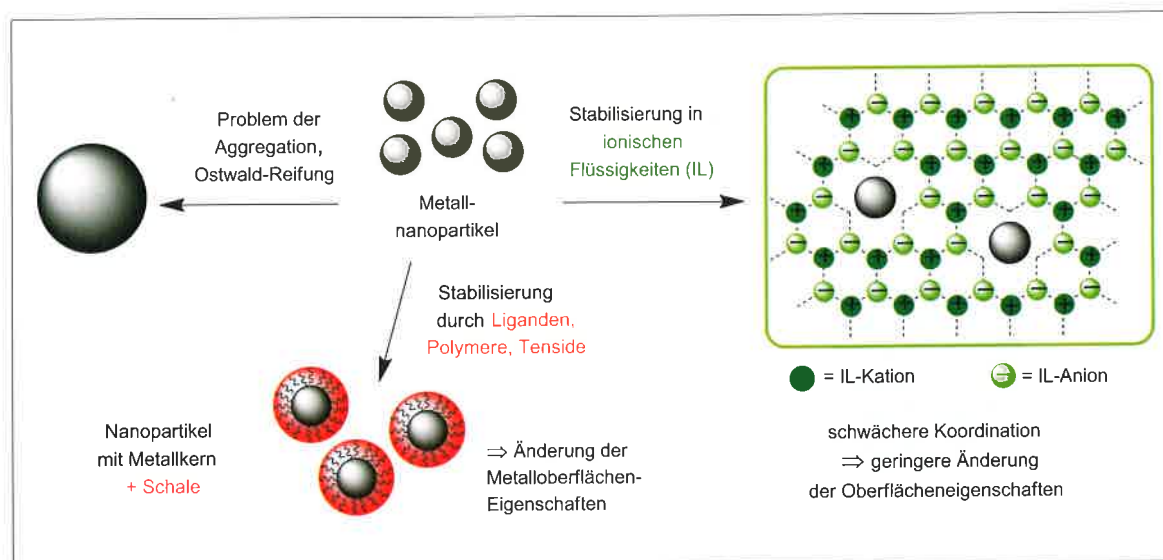


Abb. 1. Nicht stabilisierte Metallnanopartikel aggregieren mit ihren Nachbarn (links oben). Sterische Stabilisierung durch koordinierende Schutzgruppen (links unten) und ionische Flüssigkeiten (rechts) halten sie davon ab.

Abbildung 2a zeigt als Synthesebeispiel die Reduktion von Silbersalz (AgBF_4) mit H_2 in Butylmethylimidazolium-ILs. Die sauren Nebenprodukte der Reduktionsreaktion muss eine Hilfsbase abfangen, da diese sonst den Stabilisatoreffekt der IL-Matrix stören. Die protonierte Hilfsbase ähnelt dem IL-Kation. Der Durch-

messer der resultierenden Silbernanopartikel hängt stark von der Größe des IL-Anions ab: Mit dem kleinen BF_4^- bilden sich 3-nm-Partikel, mit dem größeren Triflatanion sind die Partikel etwa 8 nm groß, mit dem $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ -Anion sogar 26 nm.⁹⁾

Eine elegante, einfache und breit anwendbare Synthesemethode von

definierten Übergangsmetallnanopartikeln ist die Zersetzung von Metallcarbonylen. In diesen Verbindungen haben die Metallatome bereits die Oxidationsstufe Null. Die Nanopartikel entstehen durch konvektive Heizung, Photolyse oder besonders schnell und energiesparend durch mikrowelleninduzierte

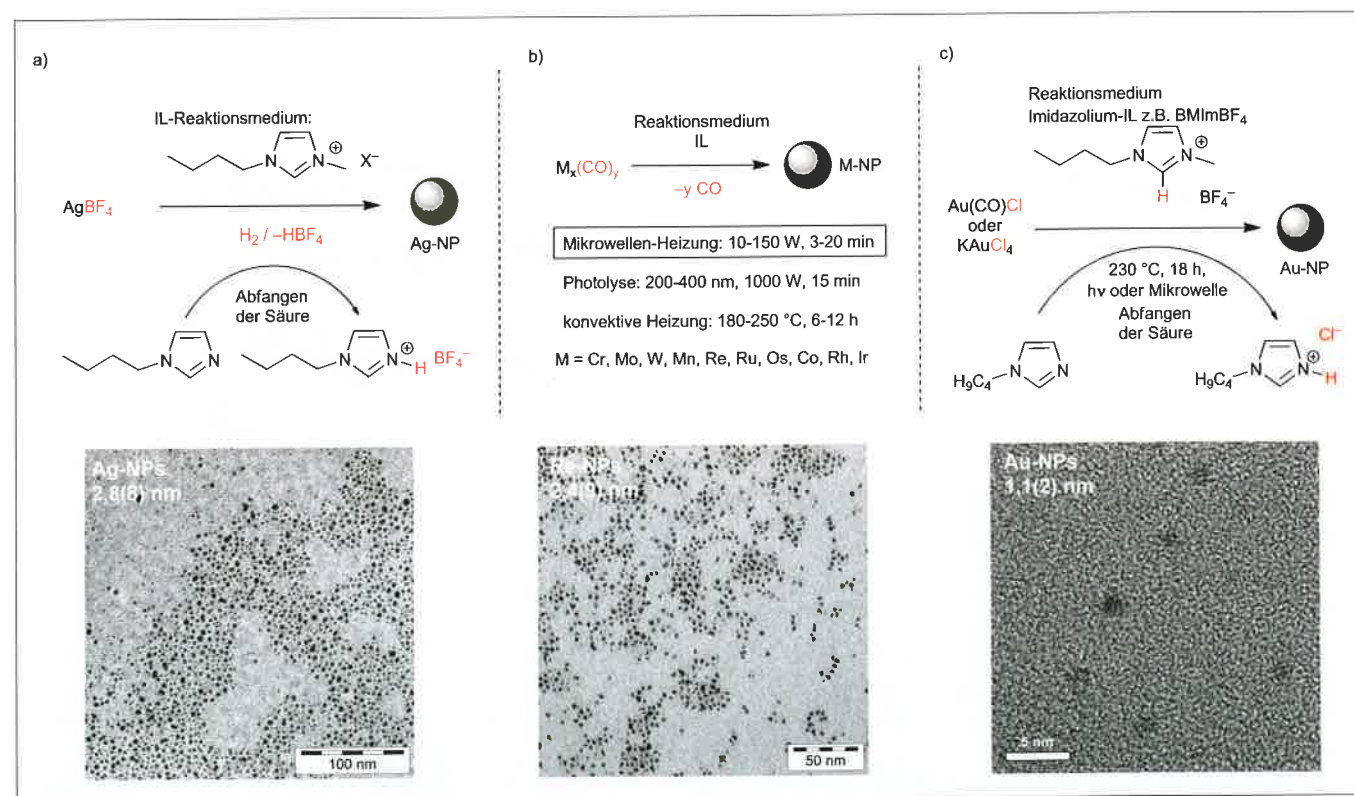


Abb. 2. a) Synthese von Silbernanopartikeln (Ag-NPs) durch Reduktion von Silbersalzen in ionischen Flüssigkeiten und TEM-Aufnahme der Ag-NPs. b) Synthese von Metallnanopartikeln durch Zersetzung von Metallcarbonylen und TEM-Aufnahme von Re-NPs, entstanden aus $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ durch Mikrowellenheizung. c) Synthese von Au-NPs in ionischen Flüssigkeiten durch Zersetzung von Goldverbindungen sowie hochaufgelöste (HR-)TEM-Aufnahme von Au-NPs in Butylmethylimidazoliumtetrafluoroborat.¹³⁾ a) bis c): In den TEM-Aufnahmen sind jeweils die mittleren Durchmesser der Metallnanopartikel angegeben.

Zersetzung von $M_x(CO)_y$ -IL-Dispersionen (Abbildung 2b, S. 755). Alle drei Methoden liefern Nanopartikel mit ähnlicher Größenverteilung. Die Dispersionen sind nicht kontaminiert, da das flüchti-

ge Nebenprodukt CO unter reduziertem Druck aus dem Reaktionsgemisch entweicht.¹⁰⁾

Ionische Flüssigkeiten sind ein besonders geeignetes Medium für Mikrowellenreaktionen: Sie absorbieren die Mikrowellenenergie effizient aufgrund ihres ionogenen Charakters, ihrer hohen Polarität, Polarisierbarkeit und Dielektrizitätskonstanten. Sie haben daher einen hohen Dissipationsfaktor ($\tan \delta$) für die Konversion von Mikrowellenenergie in Wärme.¹¹⁾ Mikrowellenheizung wirkt äußerst schnell: Die Strahlung heizt direkt die Reaktionsmischung und nicht das Gefäß. Dies führt zu schnellen und effizienten Aufheizzeiten, bei ionischen Flüssigkeiten in wenigen Sekunden auf 200 °C.^{11,12)} Sobald sich Metallnanopartikel aus den Vorstufen gebildet haben, kann die Mikrowellenstrahlung auch in die Partikel einkoppeln.

In unseren Mikrowellenzersetzungen von Metallkomplexen und metallorganischen Vorstufen betragen die Leistungen in der Regel zwischen 10 und 150 Watt für 3 bis

20 Minuten bei Ansatzgrößen von 1 bis 3 mL Dispersionsvolumen. Die Flüssigkeit wird gleichzeitig schnell gerührt. Die Metallmenge in der Dispersion beträgt 0,5 bis 2 Massenprozent. Damit ist auch die geringe Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung kein Problem. Die Temperaturverteilung in der Dispersion scheint relativ einheitlich zu sein.

Ein bis zwei Nanometer große Goldnanopartikel entstehen in ionischen Flüssigkeiten in enger Größenverteilung ohne weitere Stabilisatorliganden als langzeitstabile Dispersionen (Abbildung 2c, S. 755). Daraus lassen sich die Goldnanopartikel auch mit Thiolliganden umhüllen und in organische Lösungsmittel überführen.¹³⁾ Zyklovoltammetrische Messungen an diesen „ligandenfreien“ Nanopartikel-IL-Dispersionen zeigen, dass sie sich gequantelt aufladen lassen.¹⁴⁾

Langzeitstabile Dispersionen von Platinnanopartikeln mit $1,7 \pm 0,7$ nm Durchmesser entstehen in ionischen Flüssigkeiten bei der Zersetzung der leicht zugängli-

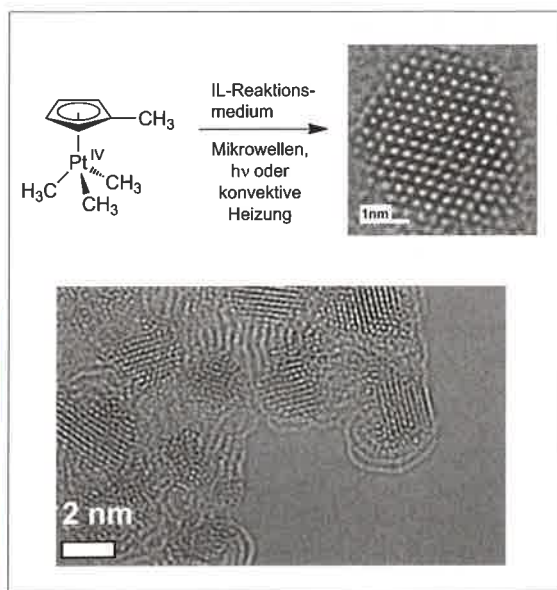


Abb. 3. Oben: Synthese von Pt-Nanopartikeln und hochaufgelöstes (HR-)TEM-Bild eines einzelnen Partikels mit Aufsicht auf die {110}-Ebene der flächenzentrierten kubischen Elementarzelle (helle Punkte = Pt-Atome). Unten: HR-TEM-Bild mehrerer Pt-Nanopartikel mit Netzebenen in der IL-Matrix.¹⁵⁾ (IL=ionische Flüssigkeit)

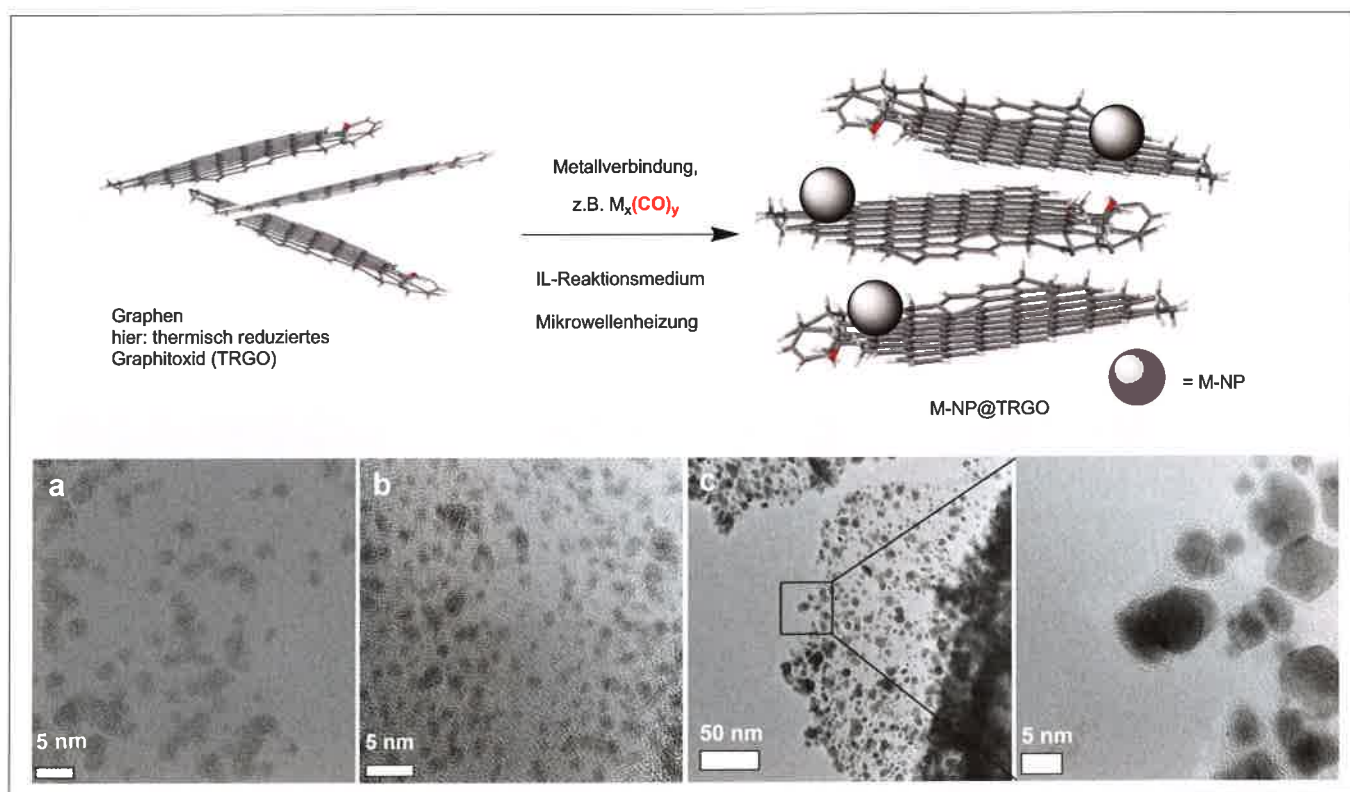


Abb. 4. Oben: Metallnanopartikel(M-NP)@TRGO-Synthese in ionischen Flüssigkeiten (IL). Die Separierung der TRGO-Schichten ist angedeutet (TRGO = thermisch-reduziertes Graphitoxid). Unten: Hochaufgelöste (HR-)TEM-Aufnahmen von a) Rh@TRGO, b) Ir@TRGO und c) Pt@TRGO (funktionalisiertes TRGO) mit etwa 6 Gew-% Metallanteil im Kompositmaterial.

chen metallorganischen Verbindung (MeCp)Pt(IV)Me₃ (Abbildung 3).¹⁵⁾

Möglicherweise eignen sich Metallnanopartikel-IL-Dispersionen als lösliche Analoga von Heterogenkatalysatoren.⁵⁾ Der vernachlässigbare Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten und ihre modulierbare Mischbarkeit mit organischen Substraten ermöglichen es, Produkte leicht abzutrennen und wiederzuverwenden. Die Dispersionen lassen sich auch für katalytische Hydrierungen, C-C-Kupplungen und andere Reaktionen rezyklisieren.¹⁶⁾

Immobilisierung auf einem Trägermaterial

◆ Stabilisiert werden Metallnanopartikel auch durch die Immobilisierung auf Trägermaterialien. Feste Nanopartikel-Hybridmaterialien sind oft leichter zu handhaben. Materialien auf der Basis von Metallnanopartikeln und Metalloxiden, Polymeren oder kohlenstoffbasierten Trägermaterialien sind gute Heterogenkatalysatoren, Elektrodenmaterialien und Wasserstoffspeicher.¹⁷⁾ Durch die Immobilisierung verringert sich auch das Katalysator-Ausbluten (Leaching).

Als Träger- oder Ummantelungsmaterialien eignen sich kohlenstoffbasierte Nanomaterialien wie Nanoröhren oder funktionalisierte Graphene. Sie sind unempfindlich gegen harsche Reaktionsbedingungen (Temperaturen bis 1000 °C) sowie säure- und basenstabil.¹⁸⁾ Als Ummantelungsmaterialien schützen sie Nanopartikel gegen erodierende Einflüsse und verhindern, dass benachbarte Partikel aggregieren.¹⁹⁾

Funktionalisierte Graphene wie thermisch reduziertes Graphitoxid (TRGO) tragen Sauerstofffunktionalitäten, zum Beispiel Epoxy-, Hydroxy- und Carboxyfunktionen. Diese begünstigen als Donorgruppen die Koordination der Nanopartikel an das funktionalisierte Graphen. Sie verbessern auch die Dis-

persionfähigkeit des festen Hybridmaterials in protischen Lösungsmitteln.¹⁸⁾

In ionischen Flüssigkeiten lassen sich zum Beispiel ligandenfreie Rh-, Ru- und Ir-Nanopartikel auf TRGO-Oberflächen immobilisieren. Die ionische Flüssigkeit stabilisiert dabei nicht nur die Nanopartikel, sondern separiert gleichzeitig die Graphenschichten voneinander (Abbildung 4, oben).²⁰⁾

Zersetzt man die Metallverbindungen in einer Dispersion von TRGO in ionischen Flüssigkeiten mit Mikrowellenstrahlung, so entsteht das M-NP@TRGO-Hybridmaterial (M-NP = Metallnanopartikel) als schwarzer flockiger Feststoff. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen Graphenschichten des Trägermaterials, die mit Metallnanopartikeln beladen sind. Die Partikeldurchmesser liegen für Ru, Rh, Ir und Pt jeweils bei 2 bis 5 nm mit engen Größenverteilungen (Abbildung 4, unten).²⁰⁾ Diese Hybridmaterialien zeigen ausgezeichnete heterogene Katalyseaktivitäten in Hydrierungen, zum Beispiel von Benzol zu Cyclohexan mit Wechselzahlen von 44 800 Mol Benzol pro Mol Metall pro Stunde. Rezyklisierung über mindestens zehn Katalysatläufe ist möglich.

Ausblick

◆ Ligandenfreie Metallnanopartikel-IL-Dispersionen und Metallnanopartikel@Graphenhybridmaterialien sind mit Mikrowellenheizung schnell und einfach zu synthetisieren. Es gilt, diese Methode auf weitere Komposite wie bimetallische und Metall-Element-Nanopartikel sowie auf andere Trägermaterialien auszuweiten.

Literatur

- 1) H. Bönnemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2455.
- 2) a) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* 2011, 111, 3508; b) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.* 2010, 22, 1196.
- 3) J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 1780.

- 4) C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 2039.
- 5) J. D. Scholten, B. C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.* 2012, 2, 184.
- 6) D. Marquardt, Z. Xie, A. Taubert, R. Thomann, C. Janiak, *Dalton Trans.* 2011, 40, 8290.
- 7) Z. Peng, H. Yang, *Nano Today* 2009, 4, 143.
- 8) K. An, S. Alayoglu, T. Ewers, G. A. Somorjai, *J. Colloid Interface Sci.* 2012, 373, 1.
- 9) E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 14.
- 10) a) C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi et al., *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 3849; b) E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Chem. Commun.* 2008, 1789; c) J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Organometallics* 2008, 27, 1976.
- 11) M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.* 2002, 35, 717.
- 12) a) M. F. Groh, M. Heise, M. Kaiser, M. Ruck, *Nachr. Chem.* 2013, 61, 26; b) I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale* 2010, 2, 1358.
- 13) E. Redel, M. Walter, R. Thomann et al., *Chem. Eur. J.* 2009, 15, 10047.
- 14) S. F. L. Mertens, C. Vollmer, A. Held et al., *Angew. Chem.* 2011, 123, 9909.
- 15) D. Marquardt, J. Barthel, M. Braun, C. Ganter, C. Janiak, *CrystEngComm* 2012, 14, 7607.
- 16) a) N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 1179; b) V. I. Pärviö, C. Hardacre, *Chem. Rev.* 2007, 107, 2615.
- 17) a) I. V. Lightcap, P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* 2013, DOI: 10.1021/ar300248f; b) M. Ding, Y. Tang, A. Star, *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 147.
- 18) a) P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* 2009, 30, 316; b) F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 1136.
- 19) H. Li, W. Kang, B. Xi et al., *Carbon* 2010, 48, 464.
- 20) D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann et al., *Carbon* 2011, 49, 1326.

Dorothea Marquardt studierte Chemie an der Universität Freiburg und promovierte dieses Jahr an der Universität Düsseldorf in der Arbeitsgruppe von Christoph Janiak. Zu ihrem Forschungsgebiet zählen Metallnanopartikel in ionischen Flüssigkeiten und auf Graphen.



Christoph Janiak ist Professor an der Universität Düsseldorf. Seine Forschungsinteressen sind poröse Koordinationspolymere/MOFs, Metallnanopartikel, supramolekulare Systeme und Katalyse. Er ist Co-Autor von Lehrbüchern. janiak@uni-duesseldorf.de

