

# **Synthese und Untersuchung von mono- und bimetallischen Nanopartikeln, Immobilisierung auf funktionalisierten Graphenoberflächen und Katalyse**

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Kai Schütte  
aus Bremen

Düsseldorf, Februar 2015



Angefertigt am Institut für Anorganische Chemie  
und Strukturchemie I

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. C. Janiak

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. C. Ganter

# Erklärung

Gemäß §16 (10) der Prüfungsordnung 2011 des Studiengangs Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf versichere ich hiermit diese Abschlussarbeit eigenständig, ohne fremde Hilfe, nach bestem Wissen und Gewissen angefertigt zu haben. Sie wurde ohne die Verwendung von Quellen – bis auf die nachfolgend genannten – erstellt.

---

Ort, Datum

---

Kai Schütte

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde Zeit von Februar 2012 bis Januar 2015 unter Anleitung von *Prof. Dr. Christoph Janiak* am Institut für *Anorganische Chemie und Strukturchemie I* der Heinrich-Heine Universität zu Düsseldorf angefertigt. Im Folgenden möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak* für die interessante und herausfordernde Themenstellung. Ohne den großzügig gewährten wissenschaftlichen Freiraum und die hervorragenden Arbeitsbedingungen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn *Prof. Dr. Christian Ganter* danke ich für die freundliche Übernahme des Co-Referates sowie zahlreiche, anregende Gespräche.

*Dr. Juri Barthel* vom *Ernst Ruska Zentrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen* des Forschungszentrums Jülich danke ich herzlich für die Durchführung der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (besonders am PICO), für seine geduldige Unterstützung bei der Gerätebedienung und für die zahlreichen und interessanten Diskussionen.

Für den Beitrag zur instrumentellen Analytik danke ich *Anette Ricken* für AAS-Messungen, *Peter Behm* und *Beate Rau* für die NMR-Messungen, *Birgit Tommes* für die IR-Messungen, sowie *Ralf Bürgel* und *Peter Tommes* für die massenspektrometrischen Analysen.

Den Bachelor/Master of Science Absolventen / Diplomstudenten *Amira Baizingheva*, *Christin Grunow*, *Julia Rosellen*, *Sebastian Moll*, *Vesko Ilievski*, *Manuel Endres*, *Susann Wegner* und *Alexa Schmitz* danke ich für ihr Interesse und ihre engagierte Unterstützung im Labor im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten.

Außerdem danke ich meinen Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre und ständige Gesprächsbereitschaft.

Meinen langjährigen Bürokollegen *Dietmar Frunzke* und *Hajo Meyer* danke ich für die tollen Gespräche, ständige Hilfsbereitschaft und nette Büroatmosphäre.



Meinen Freunden *Sebastian Appel, Jana Reineke, Janina Dechnik, Gamal Makhloufi, Laure Cuignet, Kai Ries, Martin Davi, Markus Jonek, Martin Wickenheiser, Sebastian Glomb, Lars Wallbaum, Jan Engelbert* und *Karsten Klauke* danke ich für die tolle Arbeitsatmosphäre, die vielen netten Abende, die besten Grillfeiern aller Zeiten und zahlreichen Kellertouren.

Mein besonderer Dank gilt meiner Lebensgefährtin *Dr. Clarissa Kroll*, die immer für mich da war und mich in allen schwierigen Situationen unterstützt hat. Vielen Dank!

Abschließend möchte ich meiner gesamten Familie und hier besonders meinen Eltern *Peter* und *Monika Schütte* für ihre liebevolle Unterstützung danken.

**Für meinen Vater**

# Inhaltsverzeichnis

|             |                                                                                                         |           |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>    | <b>Einleitung.....</b>                                                                                  | <b>1</b>  |
| <b>1.1</b>  | <b>Geschichte der Nanopartikel und Kolloidchemie.....</b>                                               | <b>1</b>  |
| <b>1.2</b>  | <b>Eigenschaften von Nanopartikeln.....</b>                                                             | <b>3</b>  |
| 1.2.1       | Oberflächeneffekt.....                                                                                  | 4         |
| 1.2.2       | Plasmonenresonanz .....                                                                                 | 5         |
| 1.2.3       | Größenquantisierungseffekt .....                                                                        | 7         |
| <b>1.3</b>  | <b>Herstellung von Nanopartikeln .....</b>                                                              | <b>9</b>  |
| 1.3.1       | Synthese von Nanopartikeln in Flüssigphasenprozessen .....                                              | 17        |
| 1.3.2       | Polyol Prozess .....                                                                                    | 18        |
| 1.3.3       | Photochemische Reduktion.....                                                                           | 19        |
| 1.3.4       | Nanopartikel-Synthese durch Reduzierung mit Natriumcitrat.....                                          | 19        |
| 1.3.5       | Thermolytische Zersetzungsverfahren .....                                                               | 20        |
| <b>1.4</b>  | <b>Nanopartikel in der Katalyse .....</b>                                                               | <b>20</b> |
| <b>1.5</b>  | <b>Intermetallische Verbindungen .....</b>                                                              | <b>22</b> |
| 1.5.1       | Hume-Rothery-Phase.....                                                                                 | 25        |
| 1.5.2       | Laves-Phasen .....                                                                                      | 27        |
| 1.5.3       | Zintl-Phasen.....                                                                                       | 28        |
| 1.5.4       | Heusler-Phasen .....                                                                                    | 28        |
| <b>1.6</b>  | <b>Graphen.....</b>                                                                                     | <b>29</b> |
| <b>1.7</b>  | <b>Ionische Flüssigkeiten .....</b>                                                                     | <b>34</b> |
| <b>1.8</b>  | <b>FeF<sub>2</sub>-, CoF<sub>2</sub>-Nanopartikel als neuartige Elektrodenmaterialien .....</b>         | <b>39</b> |
| <b>1.9</b>  | <b>Seltenerdenfluoridnanopartikel .....</b>                                                             | <b>41</b> |
| <b>1.10</b> | <b>Amidinate .....</b>                                                                                  | <b>42</b> |
| <b>1.11</b> | <b>Photoelektronenspektroskopie (XPS) .....</b>                                                         | <b>43</b> |
| <b>2</b>    | <b>Aufgabenstellung und Motivation .....</b>                                                            | <b>49</b> |
| <b>3</b>    | <b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                                                  | <b>51</b> |
| <b>3.1</b>  | <b>Darstellung von Nanopartikeln aus den Amidinaten.....</b>                                            | <b>51</b> |
| 3.1.1       | Amidinate .....                                                                                         | 51        |
| <b>3.2</b>  | <b>Synthese der Nanopartikel .....</b>                                                                  | <b>61</b> |
| 3.2.1       | Zersetzung von [Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> in [BMIm][BF <sub>4</sub> ]..... | 61        |
| 3.2.2       | Zersetzung von [Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> in Propylencarbonat .....        | 64        |
| 3.2.3       | Zersetzung von [Zn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> in [BMIm][BF <sub>4</sub> ]..... | 67        |

|            |                                                                                                                                                              |            |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.2.4      | Zersetzung von $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in Propylencarbonat (PC) .....                                                             | 70         |
| 3.2.5      | Zersetzung von $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ .....                                                      | 72         |
| 3.2.6      | Zersetzung von $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in Propylencarbonat (PC).....                                                              | 75         |
| 3.2.7      | Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ .....                                                      | 78         |
| 3.2.8      | Zersetzung von $[\text{V}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$ .....                                                                                       | 81         |
| 3.2.9      | Zersetzung von $[\text{Mn}_2(\mu\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2\text{-(}\eta^2\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD)}_2]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ .. | 83         |
| 3.2.10     | Zersetzung von $[\text{Fe}_2(\mu\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2\text{-(}\eta^2\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD)}_2]$ in versch. ILs ....                | 86         |
| 3.2.11     | Zersetzung von $[\text{Fe}_2(\mu\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2\text{-(}\eta^2\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD)}_2]$ in<br>Propylencarbonat .....       | 92         |
| 3.2.12     | Zersetzung von $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ .....                                                      | 95         |
| 3.2.13     | Zersetzung von $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$ in Propylencarbonat (PC).....                                                              | 97         |
| 3.2.14     | Zersetzung von $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ .....                                                                             | 100        |
| <b>3.3</b> | <b>Synthese und Trägerung der Nanopartikel auf TRGO .....</b>                                                                                                | <b>104</b> |
| 3.3.1      | Trägerung von $\text{PrF}_3$ -Nanopartikeln auf thermisch reduzierten<br>Graphitoxiden ( $\text{PrF}_3\text{@TRGO}$ ).....                                   | 108        |
| 3.3.2      | Trägerung von $\text{Ni/NiF}_2$ -Nanopartikeln auf thermisch reduzierten<br>Graphitoxiden ( $\text{NiF}_2\text{@TRGO}$ ).....                                | 125        |
| 3.3.3      | Trägerung von $\text{FeF}_2$ -Nanopartikel auf thermisch reduzierten Graphitoxiden<br>( $\text{FeF}_2\text{@TRGO}$ ).....                                    | 135        |
| 3.3.4      | Trägerung von $\text{CoF}_2$ -Nanopartikel auf thermisch reduzierten Graphitoxiden<br>( $\text{CoF}_2\text{@TRGO}$ ).....                                    | 149        |
| 3.3.5      | Trägerung von $\text{EuF}_3$ -Nanopartikeln auf thermisch reduzierten<br>Graphitoxiden ( $\text{EuF}_3\text{@TRGO}$ ).....                                   | 152        |
| <b>3.4</b> | <b>Cu/Zn Nanopartikel als neue Katalysatoren zur Methanolsynthese ...</b>                                                                                    | <b>158</b> |
| 3.4.1      | Methanolsynthese .....                                                                                                                                       | 158        |
| 3.4.2      | Synthese bimetallischer Kupfer/Zink-Nanopartikel .....                                                                                                       | 161        |
| 3.4.3      | Cu/Zn Nanopartikel als Katalysatoren in der Methanol-Synthese .....                                                                                          | 168        |
| <b>3.5</b> | <b>Ni/Ga Nanopartikel .....</b>                                                                                                                              | <b>172</b> |
| 3.5.1      | Synthese der Nickel/Gallium Phasen .....                                                                                                                     | 176        |
| 3.5.2      | Synthese der Ni/Ga-NP1 bis Ni/Ga-NP3 Phasen in organischen<br>Lösungsmitteln durch Co-Hydrogenolyse .....                                                    | 178        |
| 3.5.3      | Synthese von kolloidalen Ni/Ga-Nanopartikeln durch Co-Hydrogenolyse in<br>Mesitylen und HDA als Stabilisator ( <i>Ni/Ga-NP4 bis Ni/Ga-NP6</i> ).....         | 179        |
| 3.5.4      | Synthese von Ni/Ga-Nanopartikeln in ionischer Flüssigkeit ( <i>Ni/Ga-NP9 und<br/>-NP10</i> ).....                                                            | 181        |
| 3.5.5      | Katalytische Semihydrierung von Alkinen mit NiGa-Nanopartikeln als<br>Katalysator .....                                                                      | 187        |
| <b>4</b>   | <b>Zusammenfassung .....</b>                                                                                                                                 | <b>192</b> |

|            |                                                                                                                                                                                                       |            |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.1</b> | <b>Deutschsprachige Zusammenfassung:</b>                                                                                                                                                              | <b>192</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Englischsprachige Zusammenfassung</b>                                                                                                                                                              | <b>198</b> |
| <b>5</b>   | <b>Experimenteller Teil</b>                                                                                                                                                                           | <b>204</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Spezielle Arbeitstechniken</b>                                                                                                                                                                     | <b>204</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Chemikalien</b>                                                                                                                                                                                    | <b>205</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Geräte und Messparameter</b>                                                                                                                                                                       | <b>208</b> |
| 5.3.1      | Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)                                                                                                                                                                    | 208        |
| 5.3.2      | Elementaranalyse                                                                                                                                                                                      | 208        |
| 5.3.3      | ESI-Massenspektrometrie (ESI-MS)                                                                                                                                                                      | 208        |
| 5.3.4      | Gasanlage                                                                                                                                                                                             | 208        |
| 5.3.5      | GC/MS                                                                                                                                                                                                 | 208        |
| 5.3.6      | Ionenchromatografie (IC)                                                                                                                                                                              | 209        |
| 5.3.7      | Infrarot Spektroskopie                                                                                                                                                                                | 209        |
| 5.3.8      | Labor-Mikrowellensystem                                                                                                                                                                               | 209        |
| 5.3.9      | Magnetresonanzspektroskopie (NMR)                                                                                                                                                                     | 209        |
| 5.3.10     | Röntgen Pulver Diffraktometrie (PXRD)                                                                                                                                                                 | 210        |
| 5.3.11     | Thermogravimetrische Analyse (TGA)                                                                                                                                                                    | 211        |
| 5.3.12     | Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und<br>Hochauflösende Scanning-Transmissionselektronenmikroskopie (HR-<br>STEM)                                                             | 211        |
| 5.3.13     | Energiedispersive Röntgenspektroskopie (TEM-EDX)                                                                                                                                                      | 212        |
| 5.3.14     | Photoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA)                                                                                                                                                              | 212        |
| <b>5.4</b> | <b>Präparativer Teil</b>                                                                                                                                                                              | <b>214</b> |
| 5.4.1      | Kupfer bis( <i>N,N'</i> -Diisopropylacetamidinat) ([Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> )                                                                                          | 215        |
| 5.4.2      | Zink bis( <i>N,N'</i> -Diisopropylacetamidinat) ([Zn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> )                                                                                            | 216        |
| 5.4.3      | Kupfer bis( <i>N,N'</i> -Dicyclohexylacetamidinat) ([Cu(Cy <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> )                                                                                                       | 217        |
| 5.4.4      | Cobalt bis( <i>N,N'</i> -Diisopropylacetamidinat) ([Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> )                                                                                          | 218        |
| 5.4.5      | Nickel bis( <i>N,N'</i> -Diisopropylacetamidinat) ([Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> )                                                                                          | 219        |
| 5.4.6      | Vanadium tris( <i>N,N'</i> -Diisopropylacetamidinat) ([V( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub> )                                                                                        | 220        |
| 5.4.7      | Mangan bis( <i>N,N'</i> -Diisopropylacetamidinat) ([Mn <sub>2</sub> (μ- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> -(η <sup>2</sup> - <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -<br>MeAMD) <sub>2</sub> )] | 221        |
| 5.4.8      | Eisen bis( <i>N,N'</i> -Diisopropylacetamidinat) ([Fe <sub>2</sub> (μ- <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> -(η <sup>2</sup> - <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -<br>MeAMD) <sub>2</sub> )]  | 222        |
| 5.4.9      | Praseodym tris( <i>N,N'</i> -Diisopropylacetamidinat) ([Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub> )                                                                                      | 223        |
| 5.4.10     | 1, 2, 3, 4, 5-Pentamethylcyclopentadien                                                                                                                                                               | 224        |
| 5.4.11     | 1, 2, 3, 4, 5-Pentamethylcyclopentadienyl-Gallium                                                                                                                                                     | 225        |
| 5.4.12     | [Cp*Al] <sub>4</sub>                                                                                                                                                                                  | 226        |

---

|            |                                                                                                    |            |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.4.13     | Bis-(1,5-cyclooctadien)-nickel <sup>359</sup> .....                                                | 228        |
| 5.4.14     | Trimethylaluminiumhydrid <sup>360</sup> .....                                                      | 228        |
| 5.4.15     | 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrafluoroborat: .....                                               | 229        |
| 5.4.16     | Synthese von 1-Allyl-3-Methylimidazoliumhexafluorophosphat<br>([AllylMIm][PF <sub>6</sub> ]) ..... | 231        |
| 5.4.17     | Synthese von 1-Lauryl-3-Methylimidazoliumtriflatimid ([LMIm][NTf <sub>2</sub> ]) .....             | 232        |
| 5.4.18     | Synthese von 1-Butyl-Pyridiniumchlorid ([Bupy][Cl]) .....                                          | 233        |
| 5.4.19     | Synthese von 1-Butyl-Pyridiniumtetrafluoroborat ([Bupy][BF <sub>4</sub> ]) .....                   | 234        |
| <b>5.5</b> | <b>SH-Funktionalisierung von TRGO400</b> .....                                                     | <b>235</b> |
| <b>5.6</b> | <b>Herstellung der Nanopartikel</b> .....                                                          | <b>235</b> |
| 5.6.1      | Thermische Zersetzung der Amidinate: .....                                                         | 235        |
| 5.6.2      | Trägerung auf Graphen .....                                                                        | 238        |
| 5.6.3      | Darstellung der Ni/Ga-Nanopartikel: .....                                                          | 243        |
| 5.6.4      | Semihydrierung mit den Ni/Ga-Nanopartikeln: .....                                                  | 244        |
| 5.6.5      | Darstellung der intermetallischen Kupfer/Zink-Nanopartikel .....                                   | 244        |
| 5.6.6      | Katalytische Methanolsynthese: .....                                                               | 245        |
| <b>6</b>   | <b>Literatur:</b> .....                                                                            | <b>246</b> |

# Abkürzungsverzeichnis

## Ionische Flüssigkeiten

Es existiert keine einheitliche Systematik zur Abkürzung von IUPAC-Molekülnamen der Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten. Daher wurde in dieser Arbeit nachfolgenden Abkürzungen durch Kombination der IL-Kationen [Ka<sup>+</sup>] und IL-Anionen [A<sup>-</sup>] verwendet:

### IL-Kationen [Ka<sup>+</sup>]

[BMIm<sup>+</sup>] 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium  
[OMIm<sup>+</sup>] 1-*n*-Octyl-3-methylimidazolium  
[LMI<sup>+</sup>] 1-*n*-Lauryl-3-methylimidazolium  
[BuPy<sup>+</sup>] *n*-Butyl-pyridinium  
[OPy<sup>+</sup>] *n*-Octyl-pyridinium  
[LPy<sup>+</sup>] *n*-Lauryl-pyridinium

### IL-Anionen [A<sup>-</sup>]

[BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] Tetrafluoroborat  
[PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] Hexafluorophosphat  
[NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid  
[Tos<sup>-</sup>] Tosylat

## Physikalische Einheiten

|     |                                                                   |
|-----|-------------------------------------------------------------------|
| Å   | Ångström (1 Å = 100 pm, 1 pm = 1·10 <sup>-12</sup> m)             |
| °C  | Grad Celsius                                                      |
| mm  | Millimeter (1 mm = 1·10 <sup>-3</sup> m)                          |
| µm  | Mikrometer (1 µm = 1·10 <sup>-6</sup> m)                          |
| mol | Mol [SI-Einheit der Stoffmenge (6.023·10 <sup>23</sup> Teilchen)] |
| nm  | Nanometer (1 nm = 1·10 <sup>-9</sup> m)                           |

|          |                                                                  |
|----------|------------------------------------------------------------------|
| Pa       | Pascal (SI-Einheit für Druck, $1 \text{ pa} = 1 \text{ N/m}^2$ ) |
| pm       | Picometer ( $1 \text{ pm} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ )        |
| rad      | Bogenmaßeinheit ( $1 \text{ rad} = 57^\circ$ )                   |
| s        | Sekunde                                                          |
| $\theta$ | Standradabweichung                                               |
| $\delta$ | Dichte                                                           |

### sonstige Abkürzungen

|               |                                                    |
|---------------|----------------------------------------------------|
| $\varnothing$ | Durchschnitt                                       |
| AAS           | Atomabsorptionsspektroskopie                       |
| acac          | Acetylacetonat (2,4-Pentandionat)                  |
| Äquiv.        | Äquivalent(e)                                      |
| AFM           | Atomic Force Microscopy                            |
| at. %         | Atomprozent                                        |
| ATR           | Attenuated Total Reflectance                       |
| bcc           | kubisch innenzentriert                             |
| bct           | tetragonal innenzentriert                          |
| $t$ Bu        | <i>tert</i> -Butyl-                                |
| CNT(s)        | Carbon-Nanotube(s)                                 |
| COD           | Cyclooctadien                                      |
| COT           | 1,3,5-Cyclooctatrien                               |
| Cp            | Cyclopentadienyl-Anion                             |
| Cp*           | 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien-Anion          |
| Cp*H          | 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien                |
| CVD           | Chemical Vapor Deposition                          |
| d             | Tag(e)                                             |
| $\Delta$      | thermischer Energie (Delta)                        |
| DIBAL-H       | Diisobutylaluminiumhydrid                          |
| DLS           | Dynamic Light Scattering , dynamische Lichtstruung |
| DLVO          | Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek                   |
| EDX           | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy               |
| fcc           | kubisch flächenzentriert                           |
| FT            | Fourier Transformation                             |
| FFT           | Fast Fourier Transformation                        |



|                 |                                                   |
|-----------------|---------------------------------------------------|
| FWHM            | Full width at half maximum (Halbwertsbreite)      |
| Gew%            | Gewichtsprozent                                   |
| GO              | Graphitoxid                                       |
| h               | hour(s)                                           |
| HAADF           | High Angle Annular Dark-Field                     |
| hcp             | Hexagonal dichteste Packung                       |
| HDA             | Hexadecylamin                                     |
| HR-TEM          | High Resolution Transmission Electron Microscopy  |
| IL(s)           | Ionic Liquid(s)                                   |
| IR              | Infrarot                                          |
| IUPAC           | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| Kat.            | Katalysator                                       |
| m               | Masse                                             |
| M               | Metall                                            |
| mass%           | Massenprozentanteil                               |
| Me              | Methyl-                                           |
| MeLi            | Methylolithium                                    |
| M-NP            | Metall-Nanopartikel                               |
| n               | Stoffmenge [mol]                                  |
| MW              | Mikrowelle(n)                                     |
| MWI             | Microwave Irradiation                             |
| MS              | Massenspektrometrie                               |
| NHC             | <i>N</i> -heterozyklisches Carben                 |
| NMR             | Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy           |
| NP              | Nanopartikel                                      |
| Ph              | Phenyl-                                           |
| PPO             | Poly(2,6-dimethyl)(1,4-Phenylen)oxid              |
| ppm             | parts per million                                 |
| <sup>i</sup> Pr | <i>iso</i> -Propyl-                               |
| PTFE            | Polytetrafluorethylen                             |
| PVP             | Polyvinylpyrrolidon                               |
| PXRD            | Powder X-Ray Diffraction                          |
| R               | organischer Rest                                  |
| rac.            | racemisch                                         |

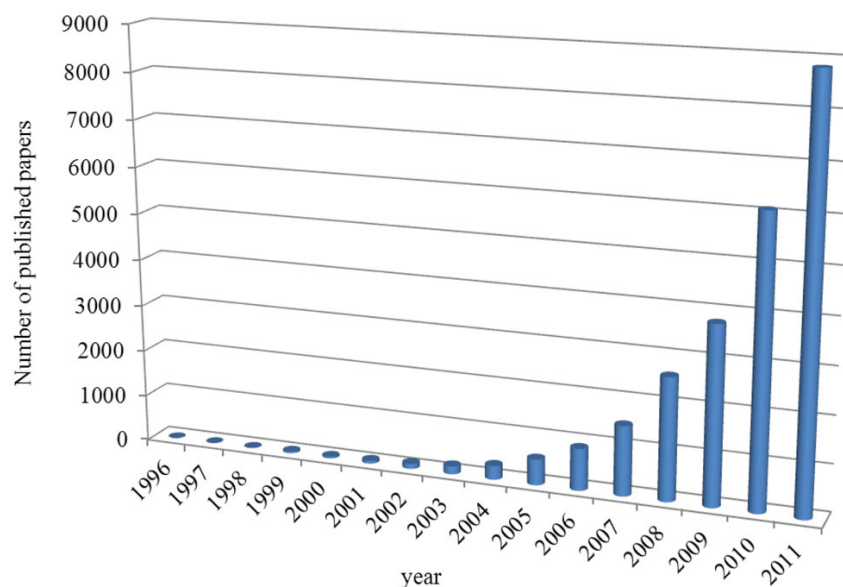
|       |                                                                           |
|-------|---------------------------------------------------------------------------|
| rpm   | rounds per minute                                                         |
| RT    | Raumtemperatur                                                            |
| s     | strong (IR-Bandenintensität)                                              |
| t     | time                                                                      |
| TEDA  | Triethyldiamin                                                            |
| TEM   | Transmissionselektronenmikroskopie                                        |
| TGA   | Thermogravimetrische Analyse                                              |
| TMEDA | N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin                                          |
| TOF   | Turn over Frequency                                                       |
| TRGO  | Thermally Reduced Graphite Oxide                                          |
| ÜM    | Übergangsmetall                                                           |
| V     | Volumen                                                                   |
| XPS   | X-ray photoelectron spectroscopy<br>(Röntgenphotoelektronenspektroskopie) |
| wt%   | weight percent                                                            |

# 1 Einleitung

## 1.1 Geschichte der Nanopartikel und Kolloidchemie

Nanomaterialien und Produkte welche nanoskopische Funktionsmaterialien enthalten, halten zusehends Einzug in unser alltägliches Leben. So enthalten bereits viele im Alltag verwandte Produkte Nanomaterialien zur Verbesserung Ihrer Eigenschaften. Dazu gehören Lacke<sup>1</sup>, Medizinprodukte<sup>2</sup>, Kosmetika<sup>3</sup> und Drogerieprodukte, aber auch Kleidung<sup>4</sup> und Elektrogeräte bis hin zu modernen Baustoffen.<sup>2</sup>

Auch in der aktuellen Forschung stellt die Nanotechnologie einen immer wichtiger werdenden Zweig dar. Von Interesse ist hierbei u.a. der Einsatz von Nanopartikeln in der Optik und Optoelektronik<sup>5</sup>, der Mikroelektronik<sup>6</sup>, der Medizin<sup>7</sup>, der Katalyse<sup>8</sup> und der Energiegewinnung durch Brennstoffzellen.<sup>9</sup> Dies wird auch an der Anzahl der Patente und Publikationen auf dem Nanosektor deutlich:



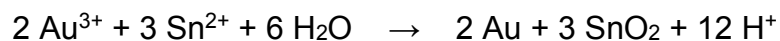
**Abbildung 1.1: Zahl der Publikationen zum Thema Nanopartikel (bearbeitete Wiederdarstellung aus Lit<sup>10</sup>)**

Die Verwendung von nanoskopischen Materialien ist schon, wenn auch unbewusst, seit der Antike bekannt. So färbten bereits die Griechen und Römer Gläser durch gefällte Gold- und Silber-Nanopartikel ein.<sup>11</sup>



**Abbildung 1.2:** Becher des Lykurgus, 4. Jh. n. Chr., in Rom hergestellt, The British Museum in London, das Glas enthält kleine Anteile an kolloidalen Gold- und Silberpartikeln, der Becher ändert seine ursprüngliche Farbe zu Rot, sobald Licht auf das Glas fällt. Dieser Effekt lässt sich durch die Plasmonenresonanz erklären.<sup>12</sup>

Im Jahr 1663 entdeckte dann der Hamburger Arzt *Andreas Cassius* den nach ihm benannten „Cassiusschen Goldpurpur“, welcher als Arzneimittel oder zum Einfärben von Porzellan verwendet wurde.<sup>13</sup> Er wurde durch die Umsetzung von Gold(III)-Salzen mit Zinn(II)-chlorid in wässrigen Lösungen erhalten:<sup>14</sup>



Aber erst *Faraday* führte 1857 die intensive Färbung der Lösungen und Gläser auf die Anwesenheit von sehr fein verteilten Metallen zurück.<sup>14, 15</sup>

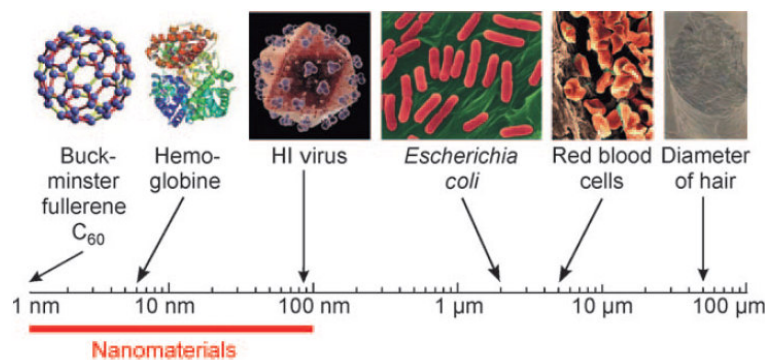
Maßgeblich mit dieser Entwicklung ist der 1861 von *Graham* geprägte Begriff des Kolloids („kolloidal“ = leimartig) verbunden.<sup>16</sup> Dieser beschrieb damit eine zweiphasige Suspension, deren Phasen sich nicht spontan trennen. Dies führte er auf die sehr feine Verteilung des einen Stoffes in dem anderen Stoff zurück. Man spricht von einer Dispersion wenn die Größe der dispergierten Partikel einen Wert von unter 1 µm aufweisen.<sup>17</sup>

Erste grundlegende Arbeiten zur Kolloidchemie lieferten *Smoluchowsky*, *Zsigmondy* und *Ostwald* Anfang des 20. Jahrhunderts.<sup>16, 18</sup>

Erst mit der Entwicklung der modernen Elektronenmikroskopie durch *Ernst Ruska*<sup>19</sup> Ende der 1950er Jahre gelang *Turkevich et al.* der Nachweis, dass tatsächlich fein verteilte Gold-Partikel mit einer Größe zwischen 3 bis 10 nm für die intensiven Färbungen verantwortlich waren.<sup>20</sup>

Der Begriff des Nanopartikels oder „ultrafine particles (UFP)“ wurde erst in den späten 1980er Jahren durch die Arbeiten von *Granqvist et al.* und *Buhrman et al.* geprägt.<sup>21</sup>

Der Begriff „nanos“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet so viel wie „Zwerg“ oder „zwerghaft“. Man spricht heute von Nanopartikeln wenn sich die Größe der dargestellten Materialien in einem Bereich zwischen 1-100 nm bewegt. Ein Nanometer (nm) ist dabei der milliardste Teil eines Meters, bzw.  $10^{-9}$  m.



**Abbildung 1.3: Größenmäßige Einordnung von Nanopartikeln (bearbeitete Wiederdarstellung aus Lit.<sup>22</sup>)**

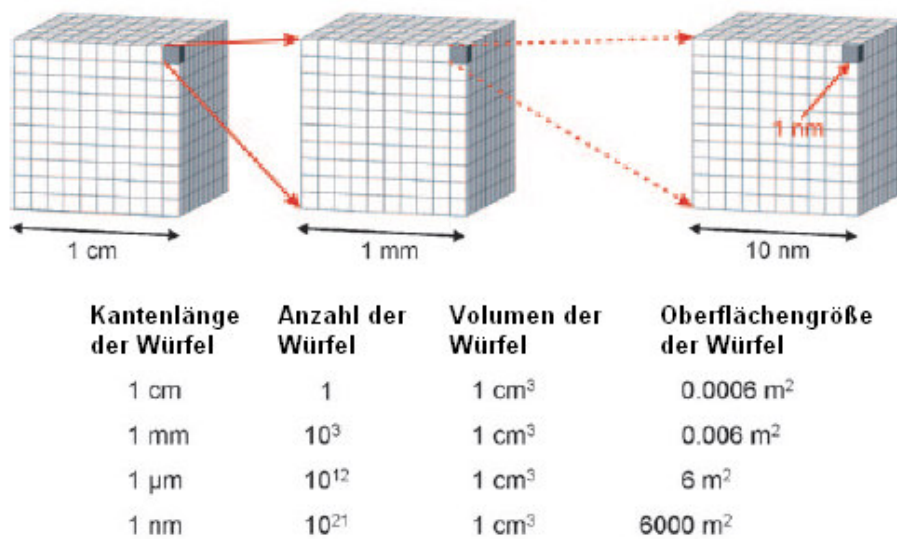
Die Nanotechnologie ist dabei eine Wissenschaft, die sich gezielt mit der Erforschung und Charakterisierung von funktionellen Materialien in der Größenordnung von 1-100 nm beschäftigt.

## 1.2 Eigenschaften von Nanopartikeln

Physikalische und chemische Eigenschaften von Stoffen sind sehr stark von deren Größe abhängig. So verändert, wie bereits beschrieben, Gold seine Eigenschaften sehr stark, wenn es vom makroskopischen Bulk-Material in den nanopartikulären Bereich übergeht. So ist z.B. neben der farblichen Veränderung (roter Goldpurpur) auch der Schmelzpunkt von Gold Nanopartikeln stark von der Partikelgröße abhängig.<sup>11, 23</sup> Hierfür ist eine Vielzahl an physikochemischen Effekten verantwortlich:

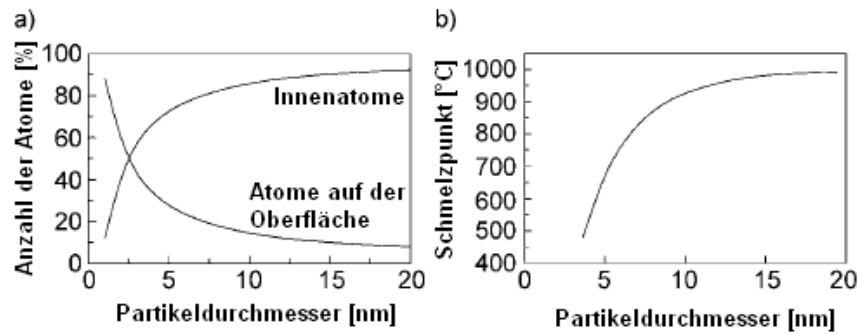
### 1.2.1 Oberflächeneffekt

Unterteilt man ein Objekt, hier exemplarisch einen Würfel mit einem Volumen von  $1\text{ cm}^3$  und einer Oberfläche von  $0,6\text{ cm}^2$  in immer kleiner werdende Würfel mit einer Kantenlänge von  $1\text{ nm}$  so bleibt zwar das Volumen konstant, allerdings vergrößert sich die Gesamtoberfläche um den Faktor  $10^7$  auf  $6000\text{ m}^2$ .<sup>24</sup>



**Abbildung 1.4:** Verdeutlichung der Oberflächenzunahme bei Unterteilung eines großen Würfels (1 cm Kantenlänge) in immer kleinere Würfel (1 nm Kantenlänge) (bearbeitete Wiederdarstellung von Lit.<sup>22</sup>)

Dies bedeutet, dass Nanomaterialien im Vergleich zu Ihren makroskopischen Stoffen eine signifikant größere Oberfläche besitzen. Verkleinert man also einen Partikel immer weiter, so nimmt auch die Anzahl seiner Atome im Inneren immer weiter ab, während sich im Vergleich immer mehr Atome an der Partikeloberfläche befinden. So befinden sich bereits bei einem  $10\text{ nm}$  großen, sphärischen Partikel bereits 20 % aller Atome an der Partikeloberfläche.<sup>24</sup> Wird die Partikelgröße nun weiter auf  $1\text{ nm}$  reduziert, so befinden sich nun 99 % aller Atome an der Partikeloberfläche<sup>24</sup> (siehe *Abbildung 1.4*). Geht man nun davon aus, dass jedes Atom von Nachbaratomen mit gleichen Eigenschaften umgeben ist, so wirken auf alle Atome im Partikelinneren die gleichen Kräfte. An der Partikeloberfläche hingegen sind die Atome nach außen hin ohne einen Bindungspartner, was dazu führt, dass mit abnehmender Partikelgröße die Oberflächenenergie im Vergleich zu der Gesamtenergie ansteigt.



**Abbildung 1.5:** a) Anzahl von inneren Atomen und Oberflächenatomen bei kleiner werdenden Partikeldurchmesser am Beispiel von Gold, b) Erniedrigung des Schmelzpunktes bei kleiner werdendem Partikeldurchmesser am Beispiel von Gold (bearbeitete Wiederdarstellung von Lit<sup>11)</sup>)

Diese Abhängigkeit der Oberflächenenergie von der Partikelgröße wird als Oberflächeneffekt bezeichnet und hat einen direkten Einfluss auf diverse physikalische und thermodynamische Kenngrößen der Stoffe. So konnten *Wronski et al.* zeigen, dass der Schmelzpunkt von Zink- und Goldnanopartikeln mit geringer werdendem Partikeldurchmesser sinkt.<sup>23, 25</sup>

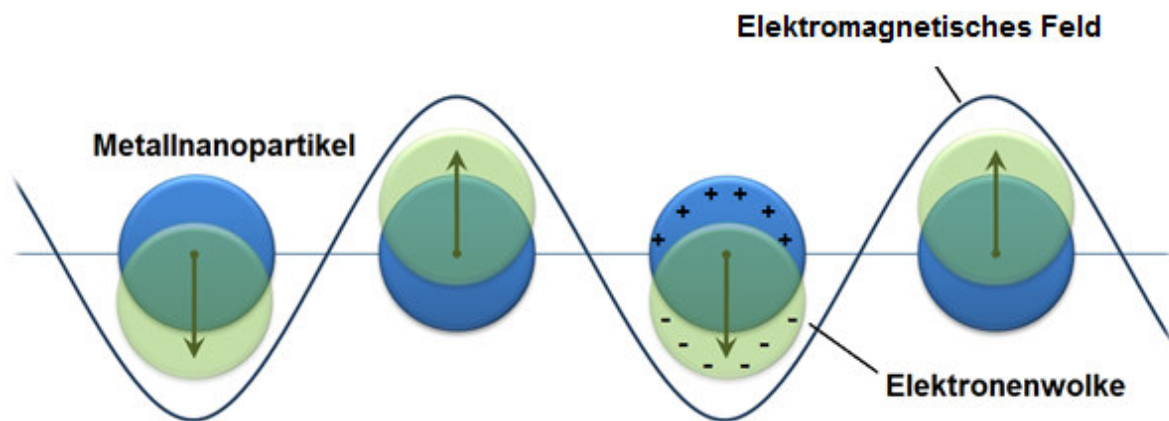
Bedingt durch die stark vergrößerte Oberfläche weisen Nanopartikel einen signifikanten Vorteil in Prozessen auf, die auf Oberflächenreaktionen beruhen<sup>26</sup>. Dies sind insbesondere katalytische Prozesse, bei denen die Substrate auf der Katalysatoroberfläche durch Physi- oder Chemisorption gebunden werden, um dort zu den gewünschten Produkten weiter zu reagieren. So erwiesen sich Gold-Nanopartikel in einer Vielzahl katalytischer Prozesse als hochreaktiv, während Gold als Bulkmaterial hier vollkommen inert auftritt.<sup>27</sup>

Auch die Plasmonenresonanz (siehe *Kapitel 1.2.2*) und der im Alltag bereits genutzte Lotuseffekt<sup>28</sup> resultieren aus dem Oberflächeneffekt.

## 1.2.2 Plasmonenresonanz

Wie bereits beschrieben, besitzen Nanopartikel bedingt durch den Oberflächeneffekt eine große Anzahl an Oberflächenatomen, woraus eine hohe Ladungsdichte an der Partikeloberfläche resultiert. Durch Wechselwirkung der Oberflächenatome, und hier insbesondere der Elektronen, mit elektromagnetischer Strahlung, kommt es zu einer Schwingungsanregung der Oberflächenteilchen relativ zum Kristallgitter.

Dabei verschieben sich die Elektronen als Gesamtheit um eine bestimmte Strecke gegenüber den fixen, positiv geladenen Atomrümpfen. Diese Schwingung wird als Plasmonenschwingung, bzw. Plasmonenresonanz bezeichnet.<sup>29, 30</sup> Ein Plasmon wird dabei als die quantisierte Schwankung der Ladungsträgerdichte in Halbleitern, Metallen und Isolatoren bezeichnet.<sup>31</sup>

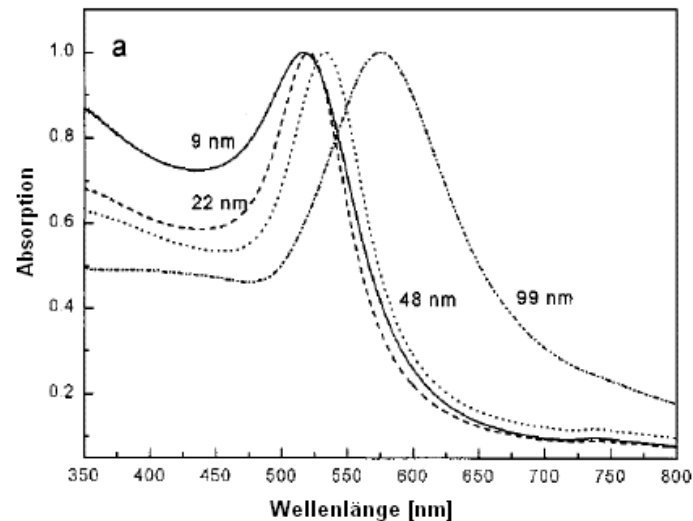


**Abbildung 1.6:** Anregung des Elektronengases in Nanopartikeln durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung (bearbeitete Wiederdarstellung nach Lit.<sup>32</sup>)

Eine erste Beschreibung dieses Effekts lieferte *Gustav Mie* im Jahre 1908 durch die exakte Vorausberechnung der Lage von Plasmonenbanden in kolloidalen Goldlösungen in Abhängigkeit unterschiedlicher Partikelgrößen. Dies gelang *Mie* durch das Anwenden und Lösen der klassischen Maxwell-Gleichungen für die Streuung von elektromagnetischen Wellen an sphärischen Objekten.<sup>33</sup>

Beobachtbar wird die Plasmonenresonanz neben dem Farbempfinden von Gold- oder Silbernanopartikeln vor allem in deren UV-Vis Spektren. So verschiebt sich die Plasmonenbande im Falle von Gold Nanopartikeln mit abnehmender Partikelgröße in den kurzwelligeren Bereich.<sup>34</sup>





**Abbildung 1.7: Lage der Plasmonenbande in Abhängigkeit von der Partikelgröße: hier für citratstabilisierte Au-Nanopartikel (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>34</sup>)**

### 1.2.3 Größenquantisierungseffekt

Der Größenquantisierungseffekt beschreibt in der Festkörperphysik das Phänomen, dass mit sinkender Partikelgröße eines Halbleiter-Nanopartikels dessen Bandlücke größer wird.<sup>35</sup> Die Erklärung dieses Effekts gelingt mit Hilfe der Theorie des „Teilchens im Kasten“. Dieses Modell beschreibt im einfachsten, eindimensionalen Fall ein einzelnes, freies Teilchen in einem potentialfreien Raum, der links und rechts durch Bereiche mit unendlich hohem Potential begrenzt wird. Innerhalb dieses Potentialkastens wirken keine Kräfte von außen auf das Teilchen, sodass es sich ohne Energieverlust mit gleichförmiger Geschwindigkeit im Kasten bewegen und von dessen Wänden ohne Energieverlust reflektiert werden kann.<sup>36, 37</sup> Dieses Kastenmodell kann übertragend als Modell für einen Nanopartikel angesehen werden.<sup>37</sup> Die Elektronen können sich innerhalb des Nanopartikels frei bewegen; die Wellenfunktion der Elektronen ist also innerhalb des Partikels nicht beschränkt. Durch das hohe Potential an den Rändern des Partikels bleibt die Wellenfunktion der Elektronen allerdings auf den Partikel beschränkt.<sup>37</sup> Die *DeBroglie* Wellenlänge eines Elektrons im Vakuum liegt bei 7,6 nm.<sup>38</sup> Dies bedeutet, dass Nanopartikel die kleiner als 7,6 nm sind die Wellenfunktion der Elektronen innerhalb des Nanopartikels beschränken. Diese Beschränkung führt nach DeBroglie zu einer Impulssteigerung des betreffenden Elektrons.<sup>39</sup>

Deutlich wird dies mit Hilfe der *DeBroglie* Gleichung:

$$E = \frac{n^2 \cdot h^2}{8mL^2}$$

Hier erkennt man, dass das LUMO mit der Ausdehnung  $L = 1$  und  $L = 0,1$  und der Hauptquantenzahl  $n = 2$  stärker destabilisiert wird, als das mit der Hauptquantenzahl  $n = 1$  wodurch die Bandlückenenergie mit sinkender Partikelgröße zunimmt. Die Zunahme der Bandlücke mit abnehmender Partikelgröße ist durch eine einfache Rechnung anhand der vereinfachten DeBroglie-Gleichung ersichtlich:

Für große Teilchen beträgt die Bandlückenendenergiedifferenz exemplarisch 3:

$$E \sim \frac{n^2}{L^2} = \frac{1^2}{1^2} = 1$$

$$E \sim \frac{n^2}{L^2} = \frac{2^2}{1^2} = 4$$

Für kleine Teilchen beträgt die Bandlückenendenergiedifferenz exemplarisch 300:

$$E \sim \frac{n^2}{L^2} = \frac{1^2}{0,1^2} = 100$$

$$E \sim \frac{n^2}{L^2} = \frac{2^2}{0,1^2} = 400$$

Mit Hilfe der Brus-Formel kann die Zunahme der Bandlückenenergie für Nanoteilchen im Vergleich zu der des Festkörpers berechnet werden:<sup>35, 40</sup>

$$\delta E = \frac{h^2}{8R^2} \cdot \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_e} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R}$$

$R$  = Partikelgröße in nm

$e$  = Ladung des Elektrons

$\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante im Vakuum

$m_e$  = effektive Masse des Elektrons

$m_e$  = effektive Masse des Elektron-Lochs

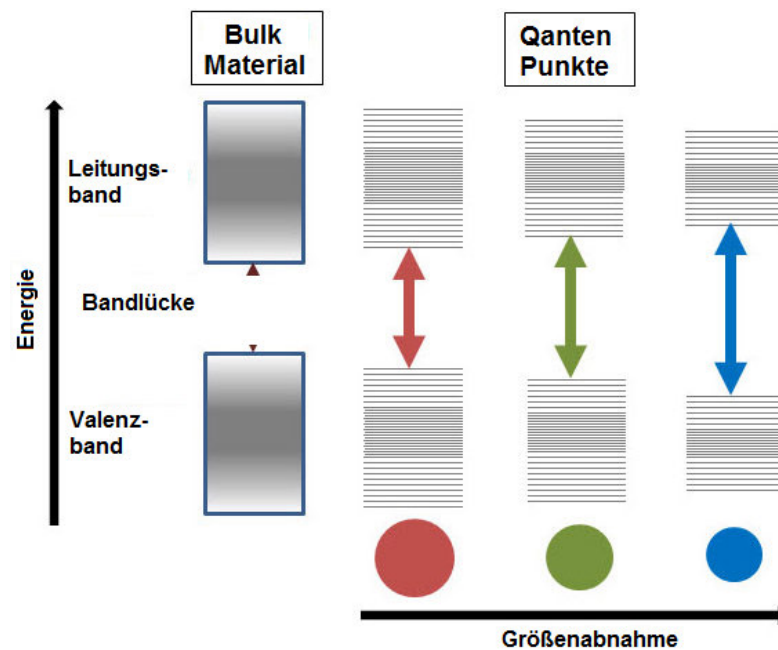
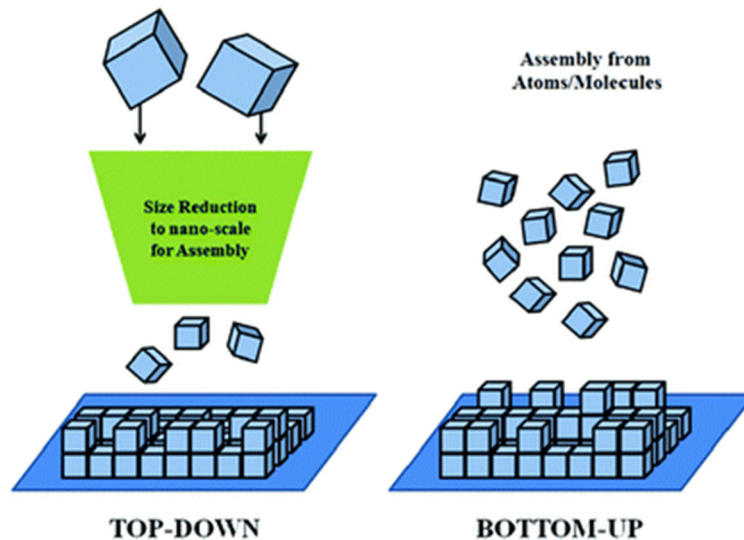


Abbildung 1.8: Größenquantisierungseffekt (Bearbeitete Wiederdarstellung nach Lit.<sup>35</sup>)

### 1.3 Herstellung von Nanopartikeln

Es existieren heutzutage unzählige Möglichkeiten zur gezielten Darstellung von Nanomaterialien. Dabei lassen sich im Wesentlichen zwei übergeordnete Herstellungsverfahren unterscheiden: das Top-Down-<sup>41</sup> und das Bottom-Up-Verfahren.<sup>42</sup> Ziel des Top-Down-Ansatzes ist es, makroskopische Materialien zu nanopartikulären Strukturen zu zerkleinern. Hierbei kommen hauptsächlich lithographische Verfahren wie die Laser Ablation Deposition (LAD)<sup>43</sup> oder Lasersputter-Techniken zum Einsatz, bei denen das makroskopische Material im Hochvakuum durch hochenergetische Laser zerkleinert wird.<sup>41, 44</sup> Ein weiterer, wichtiger Top-Down Prozess ist das zermahlen von Bulk-Materialien. Dies geschieht zumeist mit Hilfe von Hoch-Energie-Kugelmøhlen mit Mahlkugeln aus Wolframcarbid oder Edelstahl.<sup>45</sup> Die Top-Down-Verfahren werden meist zur Herstellung von Nanomaterialien verwendet, die durch Bottom-Up-Verfahren nicht zugänglich sind; dies umfasst zumeist metallische oder keramische Nanomaterialien.<sup>46</sup> Die durch Top-Down-Verfahren erhaltenen Nanomaterialien weisen allerdings zumeist eine relativ breite Partikelgrößenverteilung auf; auch ist eine gezielte Kontrolle der Partikelgröße und Partikelform nicht möglich.

Weitere Nachteile können Verunreinigungen durch die Mahlprozesse sein; des Weiteren lassen sich über Top-Down-Verfahren so gut wie keine Nanomaterialien unter 10 nm herstellen.<sup>46</sup>



**Abbildung 1.9: Methoden der Nanopartikelherstellung: Top-Down- und Bottom-Up-Strategie (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>47</sup>)**

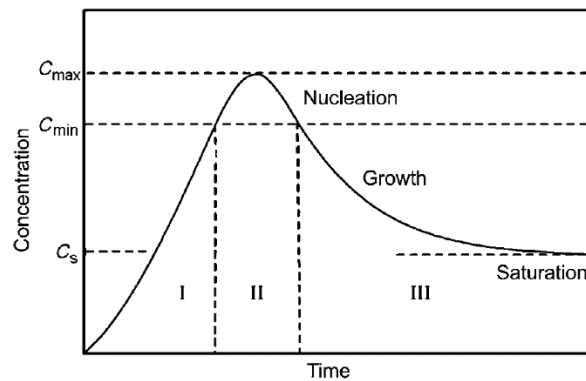
Ziel des Bottom-Up-Verfahrens ist es, ausgehend von molekularen oder auch atomaren Vorläuferverbindungen (Precursoren) Nanomaterialien durch chemische, physikalische oder auch biologische Prozesse gezielt aufzubauen.<sup>42</sup> Hier existiert eine große Zahl an unterschiedlichsten Möglichkeiten. Allgemein lassen sich diese jedoch in zwei verschiedene Herstellungsverfahren unterteilen: die Gasphasenprozesse (Aerosolverfahren) sowie die Flüssigphasenprozesse.<sup>42</sup> In Gasphasenprozessen werden die Nanomaterialien ausgehend von metallischen oder metallorganischen Precursoren direkt aus der Gasphase auf einer Oberfläche abgeschieden (CVD = chemical vapor deposition<sup>48</sup> bzw. PVD = physical vapor deposition<sup>49</sup>). Auch die thermische Zersetzung von Precursoren durch direktes Verbrennen in einer Wasserstoffflamme wird zu den Gasphasenprozessen gezählt.<sup>50</sup> Vorteile der Gasphasensynthese sind meist die einfache Abscheidung und hohe Reinheit der Nanomaterialien; auch ein up-scaling ist hier einfacher möglich.<sup>48</sup>

Weitere Synthesemethoden sind die Flüssigphasenprozesse wie die hydrothermale Synthese<sup>51</sup>, der Sol-Gel-Prozess<sup>52</sup>, Mikroemulsionsverfahren<sup>53</sup> und diverse nasschemische Fällungsreaktionen.<sup>54</sup> Hier werden meistens die entsprechenden Salze oder organometallischen Precursoren nass-chemisch oder thermisch zu reduzieren.<sup>55</sup> Vorteil hier ist die genaue Kontrolle der Partikelgröße und Größenverteilung, sowie das einfache up-scaling bis hin zum multi-Tonnen Maßstab. Daher sind diese Prozesse sowohl in der großtechnischen Nanopartikelherstellung als auch in der Forschung die am häufigsten angewandten Prozesse.

Allerdings ist die Nanopartikeldarstellung durch Fällungsreaktionen kein trivialer Prozess. Ziel der modernen Nanotechnologie ist es kleine, monodisperse Partikel zu erhalten und deren Größe durch Änderung der Reaktionsparameter reproduzierbar einstellen zu können.

Mathematische Untersuchungen zur Bildung monodisperser Nanopartikel sind bereits in den 1950er Jahren von *LaMer* und *Dinegar* durchgeführt worden.<sup>56</sup> Diese Theorie beschreibt die schlagartige, zeitlich eng begrenzte Keimbildung, abgelöst von einem deutlich langsameren Prozess des kontrollierten Wachstums der neugebildeten Nanokolloide. Startend in einer homogenen Phase setzt bei Überwindung einer Energiebarriere die Keimbildung ein und es resultiert eine heterogene Phase unter homogener Nukleation.<sup>56, 57</sup>

Nach dem Modell von *LaMer* lassen sich drei Stufen der Kolloidbildung unterscheiden: Zunächst hat eine kontinuierliche Zunahme der Monomerkonzentration keinen Effekt auf die Kolloidbildung, da hier die Energiebarriere noch zu hoch liegt. Die Monomere stellen hierbei vereinfacht die kleinsten Untereinheiten eines Kristalls oder Kolloids dar. Dies sind in der Regel einzelne Moleküle, Metallionen oder kleinste Cluster (Stufe I).<sup>56, 58</sup> Steigt die Monomerkonzentration weiter an, so wird auch in einer übersättigten Lösung am Punkt  $c_{\text{sätt}}$  keine Keimbildung erreicht. Erst am Punkt einer sehr starken Übersättigung, wenn die sog. kritische Konzentration  $c_{\text{krit}}$  erreicht ist kommt es in dieser „Nukleationsstufe“ (Stufe II) schlagartig zu einer Keimbildung. Dabei nimmt die Konzentration der Monomere ab; Keime werden hierbei nur solange gebildet, bis die Konzentration unter den Wert von  $c_{\text{krit}}$  fällt. Ist dieser Punkt erreicht, setzt Stufe III, die sog. Wachstumsphase der Kolloide mit einer Zunahme der Partikelgröße, ein. Diese Phase hält solange an, bis die Monomerkonzentration den Wert von  $c_{\text{sätt}}$  fällt.<sup>57-</sup>



**Abbildung 1.10: LaMer-Diagramm: Monomerkonzentration als Funktion der Zeit (Wiederdarstellung aus Lit<sup>60</sup>)**

Fällungsreaktionen zur Bildung von kolloidalen Partikeln bestehen in der Regel immer aus mehreren, nacheinander folgenden Schritten. Dies beinhaltet die Prozesse der Nukleation und Keimbildung, des Partikelwachstums, gefolgt von der Agglomeration. Grundlage dieser Fällungsprozesse ist, wie bereits erwähnt der Grad der Übersättigung  $S$  gegeben durch: <sup>58, 61</sup>

$$S = \frac{a_A \cdot a_B}{K_L}$$

$a$ : Aktivität des gelösten Stoffes

$K_L$ : Löslichkeitsprodukt-Konstante

Für die Sättigung im Gleichgewicht folgt:<sup>58</sup>

$$S = \frac{C}{C_{eq}}$$

$C$ : Sättigungskonzentration

$C_{eq}$ : Gleichgewichtskonzentration

Während der Nukleation in einer stark übersättigten Lösung existiert ein gleichgewichtskritischer Radius  $R^*$ :<sup>58</sup>

$$R^* = \frac{\alpha}{\Delta C}$$

Für  $\alpha$  gilt dabei ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung an der Fest-Flüssiggrenzfläche: <sup>58</sup>

$$\alpha = \left( \frac{2\sigma_{SL}}{kT \ln S} \right) \cdot v C_{\infty}$$

$\sigma_{SL}$  = Oberflächenspannung an der Fest-Flüssig Grenzfläche

$n$  = Atomvolumen des gelösten Stoffes

$k$  = Boltzmann-Konstante

$T$  = Temperatur der Lösung

$S$  = Übersättigung

$C_{\infty}$  = Löslichkeit des Monomers im Volumen

Zur Vereinfachung sei angenommen, dass die gebildeten Partikel sphärisch vorliegen. Bei der Partikelbildung kommt es zu einem Konkurrenzprozess zwischen Wachstum und der Auflösung der Partikel. Dieser Vorgang ist über die freie Enthalpie beschrieben:<sup>58</sup>

$$\Delta G = \frac{4\pi R^2 \sigma_{SL} - 4\pi}{3R^3 \Delta \mu n}$$

$n$  = Volumenbezogene Teilchenzahl der Partikel im Nanokristalliten

$\Delta \mu$  = Differenz zwischen chemischem Potential der festen und flüssigen Phase

$\sigma_{SL}$  = Oberflächenspannung an der Fest-Flüssig Grenzfläche

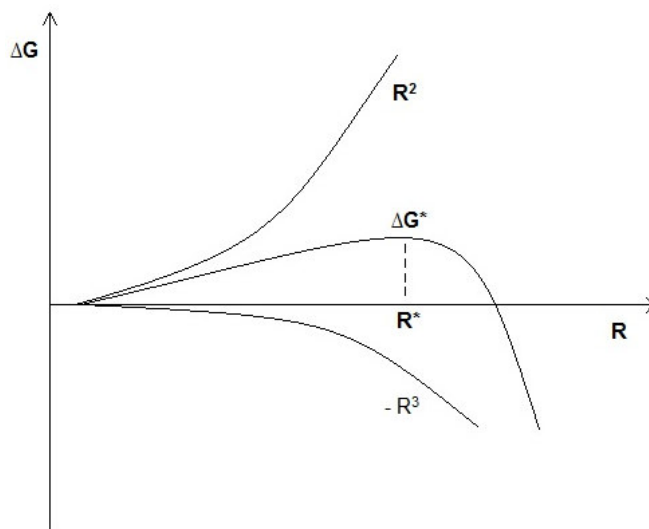
$R$  = Radius der gebildeten Kristallite

Diese Gleichungen beschreiben den Zusammenhang zwischen der der freien Enthalpie zur Bildung einer Flüssig/Fest Grenzfläche und der Oberfläche des gebildeten Keims bei hohem chemischem Potential.<sup>58</sup> Zur Partikelbildung kommt es erst dann, wenn der Radius des neu gebildeten Keims größer als der Kritische Radius ist ( $R > R^*$ ). Haben die Partikel einen kleineren Radius als den Kritischen Radius ( $R < R^*$ ), lösen sich die Keime wieder auf. Beim Wachstum der Partikel verringert sich die Oberflächenenergie, wobei Gitterenergie frei wird.<sup>58</sup>

Diese beiden Prozesse lassen sich durch die freie Enthalpie  $\Delta G$  definieren; wobei die Bildung sphärischer Partikel energetisch begünstigt ist. Für die Aktivierungsenergie bei einer homogenen Nukleation gilt dann: <sup>58</sup>

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{SL}R^{*2}}{3} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3v^2}{3(kT\ln S)^2}$$

In *Abbildung 1.11* ist der Zusammenhang zwischen freier Enthalpie und Radius nochmals gezeigt:



**Abbildung 1.11: Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Partikelradius (geänderte Wiederdarstellung nach Lit.<sup>58, 62</sup>)**

Bei stationären Bedingungen ist die Nukleationsgeschwindigkeit  $R_N$  gegeben mit:<sup>58</sup>

$$R_N = \left( \frac{dN}{dt} \right) \frac{1}{V} = A \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$$

N: Zahl der gebildeten Nuklei per Zeiteinheit per Volumeneinheit V

A: Faktor [ $s^{-1}m^{-3}$ ]

Es hat sich gezeigt, dass der Wachstumsprozess der Nanopartikel in Fällungsreaktionen ausgehend von den Nukleationskeimen ein diffusionslimitierter Prozess ist.



So hängt die Wachstumsgeschwindigkeit sphärischer Partikel ( $dr/dt$ ) nur vom Fluss der Monomere zu den Nukleationskeimen ab. Begrenzende Faktoren sind daher die Zeit, die Temperatur, die Monomerkonzentration sowie der Diffusionskoeffizient des Monomers.<sup>58</sup>

$$\frac{dr}{dt} = D\Omega \left( \frac{1}{\delta} + \frac{1}{r} \right) \cdot (C_b - C_i)$$

r: Kristallradius

t: Zeit

D: Diffusionskoeffizient

W: molares Volumen

$C_b$ : Konzentration des gelösten Monomers in der Lösung

$C_i$ : Konzentration des gelösten Monomers an der Kristalloberfläche

*Gibbs* lieferte schließlich mit Hilfe der Gibbs-Thomson-Gleichung einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Monomer-Konzentration und der Kristallitgröße:<sup>58</sup>

$$C_e(R) \cong C_\infty \frac{1 + 2\Omega\gamma}{R_G T R}$$

g : Oberflächenspannung

$R_G$  : universelle Gaskonstante

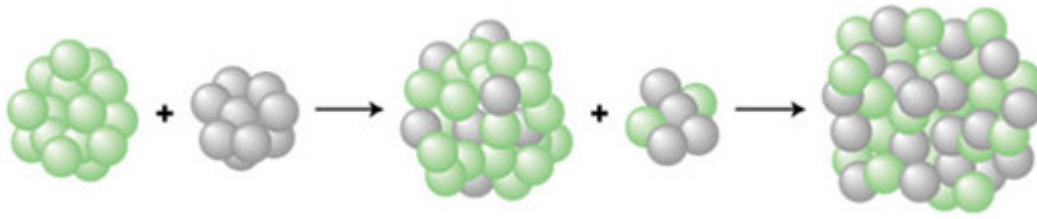
T: Temperatur

$C_\infty$ : Konstante, Löslichkeit des Volumens

$C_e(R)$ : Löslichkeit des Partikels mit Radius R

W: molares Volumen des Festkörpers

*Wilhelm Ostwald* stellte um 1900 mit Hilfe der Gibbs-Thomson-Gleichung eine Gesetzmäßigkeit zum Wachstum von kolloidalen Partikeln auf. Sie beschreibt einen Wachstumsmechanismus, bei dem sich kleine Partikel auflösen und die freigesetzten Monomere zugunsten des Wachstums größerer Partikel aufgebraucht werden. Dieser Prozess wird als Ostwald-Reifung bezeichnet.<sup>63-65</sup>



**Abbildung 1.12: Ablauf der Ostwald-Reifung (Wiederdarstellung von Lit.<sup>66</sup>)**

Die Ostwald-Reifung kann dabei durch den Einsatz von oberflächenaktiven Substanzen (Surfactants) unterbunden werden. Diese Substanzen binden so stark an die Partikeloberfläche, dass es zu keinem Monomeraustrag aus den Partikeln kommt.<sup>58</sup> Dies können tensidartige Substanzen sein, die direkt durch eine funktionelle Gruppe an die Oberfläche der Partikel binden und durch eine lange, unpolare Gruppe die Partikel sterisch abschirmen. Diese sterische Abschirmung kann allerdings auch durch langkettige Polymere erfolgen, die den Nanopartikel umschließen.<sup>67</sup> Auch die Möglichkeit der Einbindung und Abschirmung durch elektrostatische Wechselwirkungen in einem supramolekularen Netzwerk wie es in ionischen Flüssigkeiten vorkommt ist möglich (siehe Kapitel 1.7).<sup>68</sup>

Die Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen lässt sich am einfachsten mit der DLVO-Theorie (nach *Derjaguin, Landau, Verwey* und *Overbeek*) beschreiben. Nach dieser Theorie verhalten sich die Oberflächen zweier Partikel in einer Elektrolytlösung ähnlich wie zwei geladene Elektroden oder Kondensatorplatten, sodass es zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht um die Partikel kommt.<sup>69</sup> Kommt es zu einer Annäherung der Teilchen so überlappen diese Doppelschichten. Dabei konkurrieren van-der-Waalssche Anziehungskräfte und elektrostatische Abstoßung, wobei die elektrostatische Abstoßung die größere Reichweite besitzt. Daher stabilisieren sich ungeschützte Dispersionen selbstständig.<sup>69</sup> Die DLVO-Theorie stellt eine idealisierte Form dar; in der Realität neigen ungeschützte Nanopartikel durch diverse Einflussfaktoren (z.B. superparamagnetisches Verhalten) zur Agglomeration.<sup>70</sup>

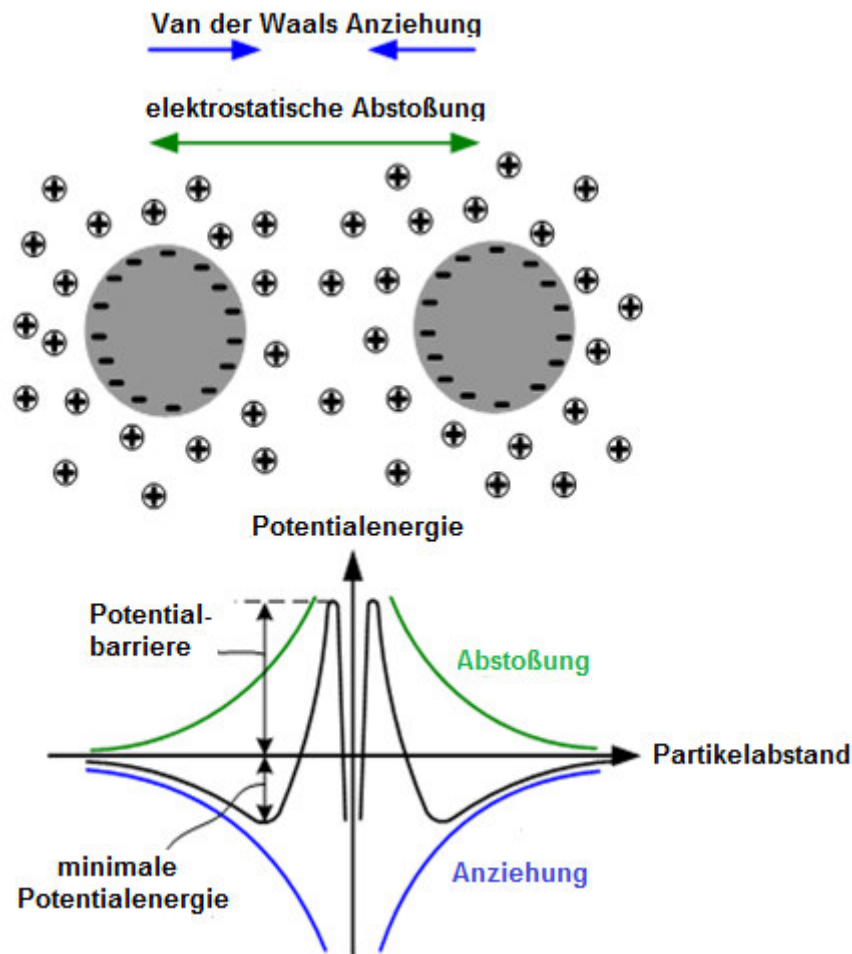


Abbildung 1.13: DLVO-Theorie: Potentialverlauf (Wiederdarstellung von Lit.<sup>69, 71</sup>)

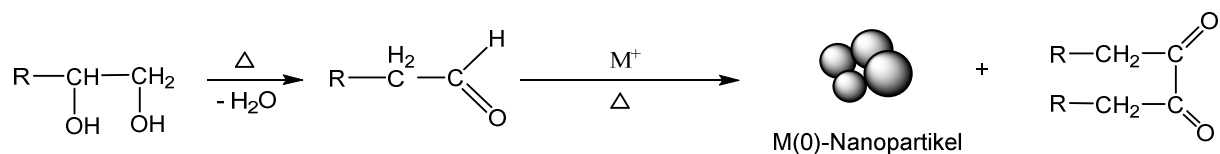
### 1.3.1 Synthese von Nanopartikeln in Flüssigphasenprozessen

Wie bereits beschrieben, stellt die nass-chemische Nanopartikelsynthese, neben der Gasphasensynthese, einen wichtigen Bottom-up-Prozess zur Darstellung nanoskalierter Materialien dar. Flüssigphasenprozesse eignen sich dabei sowohl zur Darstellung von mono- und gemischtmetallischen<sup>72</sup> Nanopartikeln wie auch zur Synthese von nanoskopischen Oxiden<sup>73</sup>, Sulfiden<sup>74</sup>, Fluoriden<sup>75</sup> usw. Dabei werden meistens die entsprechenden Salze oder organometallischen Precursoren unter Zusatz eines Stabilisators in einem entsprechenden Lösungsmittel chemisch oder thermisch reduziert.<sup>76</sup>

### 1.3.2 Polyol Prozess

Der Polyol Prozess stellt eine interessante Möglichkeit zur Darstellung von Metall-Nanopartikeln mit einer definierten Größe und Größenverteilung dar<sup>77</sup>. Hierbei können sowohl einfach zu reduzierende Metalle wie Kupfer<sup>78</sup>, Gold<sup>79</sup>, Silber<sup>80</sup>, Platin<sup>81</sup> und Palladium<sup>82</sup> sowie deren Legierungen dargestellt werden. Aber auch Nanopartikel andere Metalle wie Cobalt<sup>83</sup>, Nickel<sup>84</sup>, Eisen<sup>85</sup> und deren Legierungen<sup>86</sup> sind durch das Polyol Verfahren zugänglich. Zur Darstellung früher Übergangsmetallnanopartikel ist der Polyol Prozess allerdings nur bedingt geeignet. So können von Metallen wie Wolfram, Titan oder Zirkonium im Polyol Verfahren nur Ihre Metalloxid-Nanopartikel erhalten werden.<sup>77</sup>

Dies liegt daran, dass im Polyol Prozess Metallsalze mit Hilfe eines  $\alpha$ -Diols wie 1,2-Ethandiol oder 1,2-Propandiol zu den elementaren Metallen reduziert werden. Dies geschieht durch eine zuvor thermisch induzierte Wasserabspaltung wobei das Diol zum Aldehyd oxidiert. Der Aldehyd ist dann in der Lage die Metall-Ionen zu den entsprechenden Metallen zu reduzieren, wobei es selbst zum Diketon oxidiert wird. Frühe Übergangsmetalle reagieren hierbei allerdings selber mit dem Diol, wobei sich die dann die Übergangsmetalloxide bilden.<sup>77</sup>



**Schema 1.1: Darstellung metallsicher Nanopartikeln mit Hilfe des Polyol Prozesses<sup>77</sup>**

Die erste Beschreibung zur Darstellung kolloidaler Partikel unter Verwendung von  $\alpha$ -Diolen lieferten *Toshima et al.* 1976 durch die Reduktion von  $\text{RhCl}_3$  mit Polyvinylalkohol in Methanol.<sup>87</sup>

*Fievet et al.* gelang 1989 die Darstellung von Cobalt-, Eisen- und Nickel-Nanopartikeln durch die Umsetzung der entsprechenden Metallhydroxide in Ethylenglycol ohne den Zusatz weiterer Stabilisatoren.<sup>77, 88</sup>

### 1.3.3 Photochemische Reduktion

Elektromagnetische Strahlung ist in der Lage chemische Bindungen photolytisch zu spalten. Dies kann man sich bei der lichtinduzierten Synthese von Nanopartikeln zu Nutze machen. Da man hier ohne weitere Reduktionsmittel arbeitet ist dies ein sehr sauberes Verfahren zur Nanopartikelsynthese, da so gut wie keine Nebenprodukte entstehen. So konnten *Zhang et al.* durch die Bestrahlung von  $\text{HAuCl}_4$  mit UV-Licht (254 nm) in einer gemischten Lösung aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  und Aceton Gold-Nanopartikel erhalten<sup>89</sup>. Unter gleichen Bedingungen konnten *Firestone et al.* Gold-Nanopartikel aus  $\text{HAuCl}_4$  in der ionischen Flüssigkeit 1-Decyl-3-methyl-imidazolium-chlorid erhalten<sup>90</sup>. *Marquardt et al.* konnten durch die photolytische Zersetzung des metallorganischen Platin(IV)-Komplexes  $\text{MeCpPt}(\text{Me})_3$  in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten Platin-Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 3-8 nm darstellen<sup>91</sup>.

### 1.3.4 Nanopartikel-Synthese durch Reduzierung mit Natriumcitrat

Eine der ältesten, bekannten Methoden zur Darstellung von Metall-Nanopartikeln stellt die Reduktion von Metallsalzen mit Zitronensäure bzw. Natriumcitrat dar. Hier wirkt das Citrat gleichzeitig als Reduktionsmittel wie auch als Stabilisator für die gebildeten Nanopartikel.<sup>92</sup> Die Citrat-Reduktion wird hauptsächlich für die Darstellung von Gold- bzw. Silber-Nanopartikeln angewandt; allerdings ist der genaue Mechanismus bis heute nicht hinreichend geklärt.<sup>92</sup> Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten hier sowohl *Faraday* wie auch *Turkevich*, die Gold-Nanopartikel durch Citrat-Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  bzw.  $\text{K AuCl}_4$  in wässrigen Lösungen erhielten.<sup>93, 94</sup> *Liu et al.* konnten gemischtmetallische AuPt Nanopartikel durch die gleichzeitige Citrat-Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in wässriger Lösung erhalten.<sup>95</sup>

### 1.3.5 Thermolytische Zersetzungsverfahren

Thermolytische Zersetzungsverfahren zur Darstellung von Nanopartikeln stellen eine der einfachsten Möglichkeiten zur Darstellung von Nanopartikeln dar; da hier vollkommen auf reduzierende Co-Reaktanden verzichtet werden kann.<sup>96</sup> Eine Möglichkeit der thermolytischen Zersetzung stellt das bereits beschriebene Polyol-Verfahren dar. Diese Methode kann allerdings nicht für alle Precursoren angewandt werden. Viele Verbindungen, und hier vor allem ionisch oder oxidische Verbindungen sind thermisch sehr stabil und lassen sich durch Erhitzen nicht ohne weiteres zersetzen. Allerdings existieren von vielen Metallen thermolabile Verbindungen. Besonders hervorzuheben sind die Metallcarbonyle sowie die Metall-Acetylacetonato-Komplexe. So konnten *Lui et al.* durch die gleichzeitige, thermische Zersetzung von  $\text{Mo(CO)}_6$  und  $\text{Fe(CO)}_5$  in Oktylether unter Zugabe von Oktansäure und 2-Ethylhexylamin gemischtmetallische, sphärische FeMo Partikel erhalten.<sup>97</sup> Der Einsatz von Metallcarbonylen erwies sich hier als besonders vorteilhaft, da das Metall im Carbonyl bereits in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, also keine weitere Reduktion nötig ist, die meisten Carbonyl thermisch recht labil sind und als einziges Zersetzungsprodukt Kohlenstoffmonooxid entsteht, welches leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann. So gelang es nachfolgend *Janiak et al.* eine Reihe von Metall-Nanopartikeln (W, Fe, Mo, Co, Ir, Ru) durch die thermische Zersetzung ihrer Carbonyle in diversen ionischen Flüssigkeiten darzustellen.<sup>98-103</sup> Eine weitere interessante, thermolabile Verbindungsklasse stellen die Metall-Acetylacetonato-Komplexe dar. So konnten *Kang et al.* durch die Co-Thermolyse  $\text{Fe(CO)}_5$  und  $\text{Pt(acac)}_2$  unter Zusatz von Olylamin in Paraffin gemischtmetallische Eisen/Platin-Partikel erhalten

### 1.4 Nanopartikel in der Katalyse

Eine katalytische Reaktion wird von vielen Faktoren bestimmt. Dabei spielt die Art des Katalysators eine entscheidende Rolle. In den letzten Jahrzehnten nahm dabei die größenabhängige Reaktivität des eingesetzten Katalysators in der heterogenen Katalyse wesentlich an Bedeutung zu.<sup>104</sup>

Auf nanopartikulärer Ebene werden z.B. Rh- oder Pt-NPs auf oxydischen bzw. kohlenstoffhaltigen Supportmaterialien bei der Herstellung von Petrochemikalien und Feinchemikalien, aber auch in der Autoabgasreinigung eingesetzt.<sup>105, 106</sup> Die für die Katalyse ausschlaggebende Eigenschaft ist dabei, dass die Oberfläche des eingesetzten Katalysators aus koordinativ, elektronisch stark ungesättigten Atomen besteht. Durch die erhöhte spezifische Oberfläche im Nanometerbereich resultiert demnach eine große Anzahl an reaktiver Zentren pro Katalysatormasse.<sup>106</sup> Des Weiteren weicht auch die Struktur der aktiven Zentren auf dem Nanopartikel von der Struktur makroskopischer Partikel des gleichen Materials ab. Dies kann sich letztendlich auf die Selektivität in der Katalyse auswirken. Auch haben die elektronischen Eigenschaften der Nanopartikel in der Katalyse eine entscheidende Rolle, indem sie Einfluss auf das chemische Verhalten durch Elektronenverschiebungen, unterschiedliche Elektronendichten und Ionisierungspotentiale der NPs haben. Dazu beschrieb *Heer et al.*, dass das Ionisierungspotential von Metallclustern mit abnehmender Größe ansteigt.<sup>107</sup> Mit diesen Bedingungen ist es letztendlich möglich die Katalysatoren durch eine gezielte Veränderung der Partikelgröße auf einen optimalen Umsatz in der Reaktion einzustellen.<sup>108</sup>

Ebenfalls können verbesserte Aktivitäten nanoskaliger Katalysatoren durch eine erhöhte Konzentration an Fehlstellen und Gitterdefekten an der Partikeloberfläche, sowie durch eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit, eine erhöhte Ionenmobilität von nanokristallinen Oberflächen, eine erhöhte Dichte an koordinativ ungesättigten Eckatomen und eine Dehnung des Kristallgitters erzielt werden.<sup>108</sup>

Für die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von NPs ohne den Einfluss eines Trägers stellt die Aerosol-Methode eine geeignete Methode dar, indem die NPs aus einer Gasphasensynthese direkt online in heterogenen, katalytischen Reaktionen eingesetzt werden. Letztendlich kann durch eine Variation der Herstellungsbedingungen eine direkte Beziehung zwischen den Partikeleigenschaften und dem Katalytischen Verhalten gezogen werden.<sup>109</sup>

Wie bereits erwähnt, kann das katalytische Verhalten nanoskaliger Partikel durch rein strukturelle Eigenschaften beeinflusst werden. Viele der in der Flüssigphase dargestellten Nanopartikel sind sehr porös und weisen eine große innere Oberfläche auf, wie z.B. Zeolith-Katalysatoren.<sup>110</sup>

Durch Stofftransportlimitierungen kann dies zu einer verbesserten Selektivität führen. Aber auch nicht poröse Katalysatoren wie z.B. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen im Falle von enantioselektiven Hydrierungen eine erhöhte Aktivität und verbesserte Enantioselektivität als ein poröser Vergleichskatalysator auf.<sup>111</sup>

Bimetallische Katalysatoren bieten den Vorteil, dass durch das Einbinden eines zweiten Metalls die Oberflächenstruktur und die Zusammensetzung des Metallkatalysators variiert werden kann. Zusätzlich kann die elektronische und geometrische Struktur des Katalysators durch das Einbringen eines zweiten Metalls beeinflusst werden.<sup>112</sup>

Ein weiteres, sehr interessantes Einsatzgebiet von Nanokatalysatoren ist die Photokatalyse. In dieser Art von Katalyse wird vor allem sehr oft nanostrukturiertes TiO<sub>2</sub> verwendet.<sup>113</sup>

Generell kommt es dabei zu einer Absorption von Lichtquanten am (Halbleiter-) Photokatalysator, wodurch Elektronen vom Valenzband auf ein höheres Niveau im Leitungsband angehoben werden und Elektronenlöcher im Valenzband zurückbleiben. Die angeregten Elektronen und Löcher reagieren letztendlich mit Elektronenakzeptoren und –donatoren, die an der Katalysatoroberfläche adsorbiert sind. Durch eine vergrößerte Bandlücke bei abnehmender Partikelgröße der Photokatalysatoren kann es zudem zu einer Verstärkung des Redox-Potentials der Leitungsbandelektronen und der Valenzbandlöcher kommen. Aus diesem Grund können Halbleiter-Nanopartikel ebenfalls in der Katalyse von Reduktionsreaktionen eingesetzt werden, die mit Partikeln im makroskopischen Bereich nicht möglich wären.<sup>113</sup>

## 1.5 Intermetallische Verbindungen

In der Metallurgie muss zwischen einer Legierung und einer Intermetallischen Verbindung unterschieden werden. Als Legierung kann im einfachsten Sinne eine bei Raumtemperatur feste Lösung eines Stoffes in einem anderen, zumeist metallischen Stoff, verstanden werden<sup>114</sup>.



Dies können aber nicht nur miteinander legierte Metalle sein; auch andere, nichtmetallische Stoffe können dabei legiert werden (z.B. eine Eisen/Kohlenstoff-Legierung). Die Legierung besteht dabei aus zwei oder mehr Stoffen und kann eine oder mehrere Phasen ausbilden. Legierungen weisen keine geordneten Strukturen auf; auch ihre Zusammensetzung kann teilweise sehr stark schwanken.<sup>114, 115</sup>

Im Vergleich dazu ist eine intermetallische Verbindung oder auch intermetallische Phase genannt, eine chemische Verbindung aus zwei oder mehr Metallen besteht. Im Vergleich zu den ungeordneten Legierungen, stellen die Intermetallischen Verbindungen geordnete Strukturen in einem Kristallgitter dar und haben meist eine recht feste stöchiometrische Zusammensetzung. Kristallisieren dabei alle Phasenbestandteile im gleichen Gittertyp so bildet sich eine homogene mischkristalline Phase aus (Isotypie). Je nachdem welche Metalle miteinander kombiniert werden, bilden sich unterschiedliche intermetallische Verbindungstypen heraus. Die eingesetzten Metalle lassen sich dabei in verschiedene Gruppen unterteilen:<sup>114-116</sup>

**Tabelle 1.1: Einteilung der Metalle in die T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> und B Metalle (Wiederdarstellung aus Lit. <sup>114, 115</sup>)**

| Typische metallische Eigenschaften |    |                |    |    |    |    |    |    |    |    | Weniger typische metallische Eigenschaften |      |    |    |
|------------------------------------|----|----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|--------------------------------------------|------|----|----|
| T <sub>1</sub>                     |    | T <sub>2</sub> |    |    |    |    |    |    |    |    | B                                          |      |    |    |
| Li                                 | Be |                |    |    |    |    |    |    |    |    |                                            |      |    |    |
| Na                                 | Mg |                |    |    |    |    |    |    |    |    |                                            | (Al) |    |    |
| K                                  | Ca | Sc             | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn                                         | Ga   |    |    |
| Rb                                 | Sr | Y              | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd                                         | In   | Sn |    |
| Cs                                 | Ba | La             | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg                                         | Tl   | Pb | Bi |

### **T1-Gruppe:**

Diese Gruppe beinhaltet die Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Elemente weisen typische, metallische Eigenschaften auf. Des Weiteren besitzen sie einen starken, elektropositiven Charakter. Der Atomradius schwankt innerhalb der Gruppe stark, während die Anzahl der Valenzelektronen sehr ähnlich ist.<sup>115</sup>

**T2-Gruppe:**

Diese Gruppe beinhaltet die meisten Übergangsmetalle (außer Zn, Cd und Hg), sowie die Lanthanoide und Actinide. Auch diese Elemente weisen typische, metallische Eigenschaften auf. Die Stoffe besitzen alle ähnlichen Atomradien, unterscheiden sich aber stark in der Zahl ihrer Valenzelektronen.<sup>115</sup>

**B-Gruppe:**

Diese Gruppe beinhaltet die Elemente Zn, Cd und Hg, die mit ihren vollbesetzten d-Schalen ähnliche Eigenschaften wie Hauptgruppenelemente aufweisen. Außerdem werden die Elemente der 3. Hauptgruppe, sowie Sn, Pb und Bi zu dieser Gruppe gezählt; fast alle Elemente dieser Gruppe besitzen eine für Metalle recht hohe Elektronegativität.

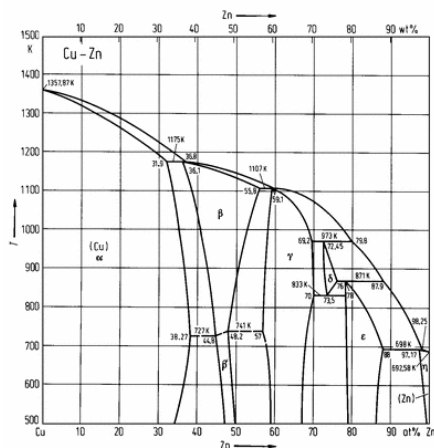
Durch Kombination dieser Metalle lassen sich unterschiedliche intermetallische Phasen erhalten. Die bekanntesten intermetallischen Phasen sind die Laves-, Zintl- und Hume-Rothery-Phase. Ferner zählen Heussler'sche Phasen sowie die Frank-Kaspers-Phasen zu den intermetallischen Phasen.<sup>115, 117</sup>

**Tabelle 1.2: Bildung intermetallischer Phasen<sup>115</sup>**

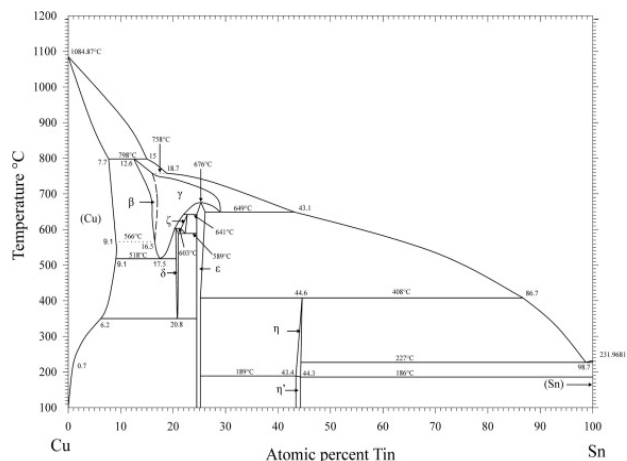
| Metall-<br>gruppe | T <sub>1</sub>                                   | T <sub>2</sub> | B                           |
|-------------------|--------------------------------------------------|----------------|-----------------------------|
| T <sub>1</sub>    | Mischkristalle<br>Überstrukturen<br>Laves-Phasen |                | Zintl-<br>Phasen            |
| T <sub>2</sub>    |                                                  |                | Hume-<br>Rothery-<br>Phasen |
| B                 | –                                                | –              | Misch-<br>kristalle         |

### 1.5.1 Hume-Rothery-Phase

Bereits 1929 konnte *William Hume-Rothery* in den intermetallischen Phasendiagrammen von Messing (*Abbildung 1.14* links) und Bronze (*Abbildung 1.15* rechts) eine Gesetzmäßigkeit entdecken. Durch Kombination von Übergangsmetallen (T2-Gruppe) mit Hauptgruppenmetallen (B-Gruppe) entstehen intermetallische Verbindungen, die in einer immer gleichen Phasenfolge vorliegen. Dabei handelt es sich um binäre Systeme, die in der allgemeinen Formel  $M_{1-x}M'_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) gebildet werden. Hume-Rothery-Phasen bilden mehreren Untereinheiten ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\xi$ -,  $\varepsilon$ - und  $\eta$ -Phase) aus. Welche Phase sich dabei ausbildet, ist abhängig vom Verhältnis der Valenzelektronenzahl zur Anzahl der Metallatome. Des Weiteren kommt es zur Bildung von Mischkristallen, wenn die Atomradiendifferenz  $\Delta r/r < 0,15$  beträgt. <sup>114, 115, 118, 119</sup>



**Abbildung 1.14: Intermetallisches Phasendiagramm von Messing (Kupfer/Zink) (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>120</sup>)**



**Abbildung 1.15: Intermetallisches Phasendiagramm von Bronze (Kupfer/Zinn) (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>121</sup>)**

Man unterscheidet folgende intermetallische Hume-Rothery-Phasen:

$\alpha$ -Phase:

Diese Phase besitzt keine feste, stöchiometrische Zusammensetzung (statistische Verteilung) und kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Kristallsystem. Sie besitzt meist hohe Anteile eines B-Gruppen-Elements.

**β-Phase:**

Diese Phase besitzt eine feste, stöchiometrische Zusammensetzung und kristallisiert im kubisch raumzentrierten Kristallsystem. Werden β-Phase abgekühlt so verändern sie ihr Kristallsystem in eine CsCl-Struktur. Je nach kombinierten Elementen ändert sich die Phasenbreite; sie besitzt allerdings in jedem Fall ein Valenzelektronenzahlverhältnis zu Atomzahlverhältnis von  $VEZ/AZ = 1,5$ . Beispiele für β-Phasen sind:

- CuZn:  $(1 \cdot 1 + 1 \cdot 2)/2 = 3/2 = 1,5$
- Cu<sub>5</sub>Sn:  $(5 \cdot 1 + 1 \cdot 4)/6 = 9/6 = 1,5$
- Cu<sub>3</sub>In:  $(3 \cdot 1 + 1 \cdot 3)/4 = 6/4 = 1,5$

**γ-Phase:**

Diese Phase besitzt ebenfalls eine feste, stöchiometrische Zusammensetzung und kristallisiert in einer Art kubisch komplizierten Raumgruppe mit 52 Atomen pro Elementarzelle, die sich aus mehreren bcc Zellen mit je 2 Atomen zusammensetzt. Das Valenzelektronenzahlverhältnis zu Atomzahlverhältnis beträgt hier  $VEZ/AZ = 1,62$ . Beispiele für γ-Phasen sind:

- Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>:  $(5 \cdot 1 + 8 \cdot 2)/13 = 21/13 = 1,62$
- Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub>:  $(31 \cdot 1 + 4 \cdot 8)/39 = 63/39 = 21/13 = 1,62$
- Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>:  $(9 \cdot 1 + 4 \cdot 3)/13 = 21/13 = 1,62$

**δ-Phase:**

Die δ-Phase besitzt keine feste, stöchiometrische Zusammensetzung und kristallisiert im kubischen Kristallsystem. Bei dieser Phase handelt es sich zumeist um eine Hochdruck- bzw. Hochtemperaturphase.

### $\zeta$ -Phase:

Die  $\zeta$  -Phase besitzt ebenfalls keine feste, stöchiometrische Zusammensetzung und kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem aus. Bei dieser Phase handelt es sich um eine Hochtemperaturphase.

### $\varepsilon$ -Phase:

Diese Phase besitzt ebenfalls eine feste, stöchiometrische Zusammensetzung und kristallisiert in der hexagonal dichtesten Packung. Das Valenzelektronenzahlverhältnis zu Atomzahlverhältnis beträgt hier  $VEZ/AZ = 1,75$ . Beispiele für  $\varepsilon$ -Phasen sind:

- $\text{CuZn}_3$ :  $(1 \cdot 1 + 3 \cdot 2)/4 = 7/4 = 21/12 = 1,75$
- $\text{Cu}_3\text{Sn}$ :  $(3 \cdot 1 + 1 \cdot 4)/4 = 7/4 = 21/12 = 1,75$

### $\eta$ -Phase:

Diese Phasen ähneln den  $\beta$ -Phasen-Typus, besitzen allerdings ein Valenzelektronenzahlverhältnis zu Atomzahlverhältnis von  $VEZ/AZ \sim 2,0$

## 1.5.2 Laves-Phasen

Laves-Phasen besitzen eine strenge stöchiometrische Zusammensetzung nach dem  $\text{MM}'_2$  Typus. Dabei ist entweder eine Kombination von zwei T1-Metallen, eines T1- und T2-Metalls oder eines T1- und B-Metalls möglich. Die Laves-Phasen werden dabei in drei Strukturtypen ( $\text{MgCu}_2$ -,  $\text{MgZn}_2$ - und  $\text{MgNi}_2$ -Typ) unterteilt. Voraussetzung zur Ausbildung einer Laves-Phase ist das Vorliegen einer extrem dichten Kristallpackung. Dies kann dadurch ermöglicht werden, dass die beiden Atomsorten stark unterschiedliche Atomradien in einem festen Verhältnis von  $\sqrt{3/2} \approx 1,228$  aufweisen. Die Atome bilden dabei bevorzugt Oktaeder aus, da die oktaedrischen Lücken deutlich größer sind als die Tetraedrischen. <sup>114, 115, 119, 122</sup>

Tabelle 1.3: Beispielverbindungen mit Radienverhältnissen für Laves-Phasen<sup>119</sup>

| Phase             | $r_M/r_{M'}$ | Phase             | $r_M/r_{M'}$ |
|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| KNa <sub>2</sub>  | 1,25         | NaAu <sub>2</sub> | 1,32         |
| CaMg <sub>2</sub> | 1,23         | MgNi <sub>2</sub> | 1,29         |
| MgZn <sub>2</sub> | 1,17         | CaAl <sub>2</sub> | 1,38         |
| AgBe <sub>2</sub> | 1,29         | TiCo <sub>2</sub> | 1,17         |
| TiFe <sub>2</sub> | 1,15         | VBe <sub>2</sub>  | 1,20         |

### 1.5.3 Zintl-Phasen

Durch die Kombination von sehr elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetallen (T1-Metalle) mit stark elektronegativen Gruppe B-Metallen entstehen die sog. Zintl-Phasen. Eine Trennung für das Auftreten von Zintl-Phasen verläuft zwischen der 3. und 4. Hauptgruppe. Durch die hohe Elektronegativitätsdifferenz besitzen Zintl-Phasen eine Art ionischen Charakter. Außerdem sind Zintl-Phasen Halbleiter, wobei die Bandlücke steigt, je weiter rechts der B-Partner im Periodensystem steht. Beispiele sind CaSi, Ca<sub>2</sub>Si oder Ba<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>.<sup>114, 115, 119, 123</sup>

### 1.5.4 Heusler-Phasen

Heusler-Phasen sind ternäre Systeme mit der allgemeinen Zusammensetzung XYZ (halbe Heusler-Phase) und X<sub>2</sub>YZ (vollständige Heusler-Phase). Hierbei sind X und Y T2-Metalle während Z ein Element der III.-V. Hauptgruppe sein kann. Die Kristallstruktur der Heusler-Phasen besteht aus vier ineinander verschachtelten kubisch-flächenzentrierten Teilgittern. Innerhalb der Phase kommt es zur vollständigen Ausrichtung der magnetischen Dipolmomente der metallischen Anteile der Phase. Die Elektronen der nichtmetallischen oder halbmolekularen Bestandteile richten sich dementsprechend antiparallel dazu aus, was dazu führt, dass Heusler-Phasen bei geringen Temperaturen ferromagnetische Eigenschaften aufweisen. Man spricht vom sog. Halbmetall-Ferromagnetismus. Beispiele für Heusler-Phasen sind z.B.: Cu<sub>2</sub>MnAl, Cu<sub>2</sub>MnIn, Cu<sub>2</sub>MnSn, Pd<sub>2</sub>MnAl, Fe<sub>2</sub>VAl Mn<sub>2</sub>VGa oder Co<sub>2</sub>FeGe<sup>119, 124,</sup>

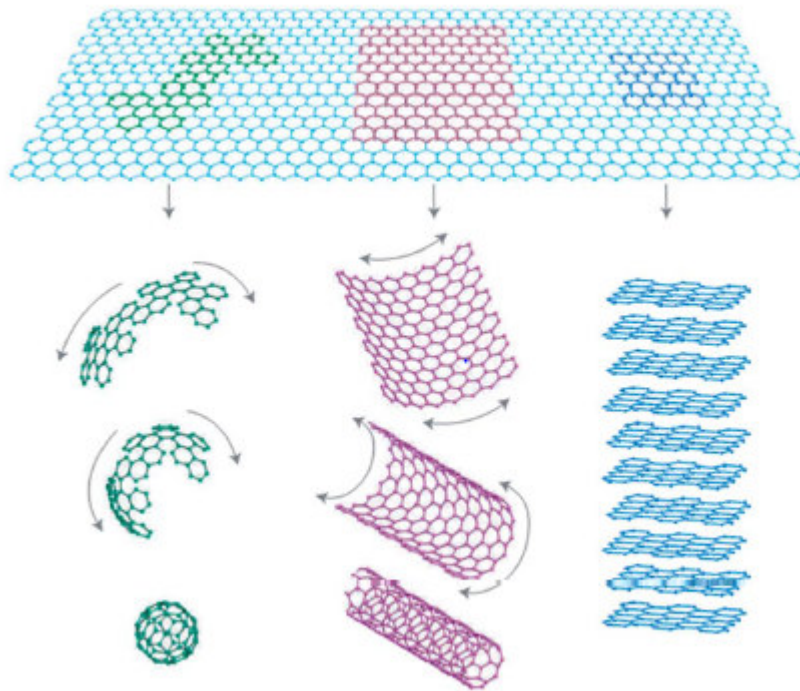
## 1.6 Graphen

Graphen stellt eine spezielle Form des Kohlenstoffs dar. Die Geschichte der Graphenforschung geht auf *Benjamin Collins Brodie jr.* zurück, der bereits 1859 eine lamellenartige Struktur von thermisch reduziertem Graphitoxid, einer speziellen Graphenform (siehe unten), postulierte.<sup>126</sup> Erste transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahmen von Graphitoxiden wurden 1948 von *G. Ruess* und *F. Vogt* publiziert.<sup>127</sup> Aber erst 1962 prägte Hanns-Peter Boehm den Begriff Graphen für sehr dünne, einlagige „Kohlenstofffolien“.<sup>128-130</sup>

Graphen ist definiert als eine Form des Kohlenstoffs mit einer isolierten, zweidimensionalen Monoschicht aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die in einer Sechsring-Wabenstruktur angeordnet sind. Zwischen den Kohlenstoffatomen kommt es zur Ausbildung von  $\sigma$ -Bindungen; die nicht hybridisierten  $2p_z$ -Orbitale stehen dabei senkrecht aus der Ebene heraus, sodass deren Elektronen ähnlich wie in aromatischen Systemen delokalisiert sind. Die Kanten der Wabenstruktur sind durch Keto- oder Carboxyfunktionalitäten abgesättigt.<sup>130</sup> Durch seine ungewöhnliche Struktur kann Graphen entweder als großes Makromolekül oder eine Art zweidimensionale, kristalline Struktur verstanden werden. Durch die sechseckige Struktur, die die Kohlenstoffatome ausbilden, können diese zwei äquivalenten Gittern zugeordnet werden, die um die Bindungslänge der Kohlenstoffatome untereinander (142 pm) verschoben sind.<sup>114</sup> So spannt sich eine zweiatomige Einheitszelle mit den Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  auf, wobei sich eine Gitterkonstante von  $a = 246$  pm ergibt.<sup>131</sup>

Durch seine ungewöhnliche Struktur weist Graphen einige herausragende physikalische Eigenschaften auf. So besitzt Graphen ein Elastizitätsmodul von ca. 1020 GPa und eine Zugfestigkeit von  $1,25 \times 10^{11}$  Pa.<sup>132</sup> Dies entspricht der höchsten jemals ermittelten Zugfestigkeit; sie ist rund 125-mal höher als bei Stahl.<sup>132</sup> Des Weiteren besitzt Graphen eine Flächenmaß von  $7,57 \times 10^{-7}$  kg·m<sup>-2</sup>. Ein Quadratkilometer Graphen würde also nur 757 g wiegen.<sup>133</sup> Die spezifische Oberfläche einer Monolage beträgt 2600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> und die Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Schichten beträgt 5000 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Graphen ist strukturell verwandt zum Graphit, zu den Fullerenen und den Kohlenstoffnanoröhren (CNT = carbo nano tubes): Lagern sich mehr als 20 Graphenschichten zusammen, so spricht man von Graphit.

Rollt man hingegen eine Graphenschicht entlang einer Flächenrichtung auf, so erhält man die Kohlenstoffnanoröhren. Werden einige der der Sechseringe durch Fünferinge ersetzt und die Graphenschicht zu einer Kugel aufgerollt, entstehen die Fullerene.<sup>130</sup>



**Abbildung 1.16 Graphen und seine unterschiedlichen Formen (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>130</sup>)**

Es existiert eine Reihe von Verfahren zur Darstellung von Graphen. Diese lassen sich in physikalische und chemische Verfahren differenzieren:

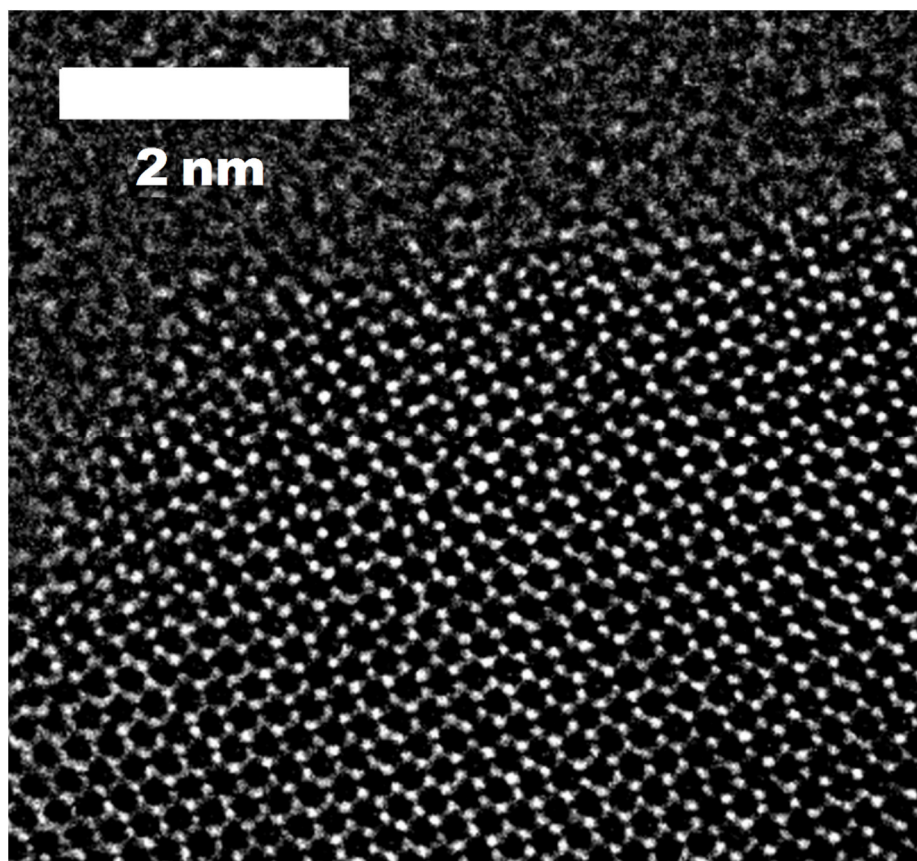
Die erste Methode zur Darstellung von graphenartigen Strukturen wurde bereits 1859 von *Brodie* vorgestellt. Hierbei wird Graphit mit Hilfe von Kaliumchlorat ( $\text{KClO}_4$ ) und Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) zu Graphitoxid oxidiert.<sup>126</sup> In Anlehnung an diese Methode beschrieb *Staudenmaier* 1892 die Oxidation von Graphit mittels eines Gemisch aus Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und Kaliumchlorat ( $\text{KClO}_4$ ).<sup>134</sup>

1958 wurde von *Hummers* und *Offeman* ein Verfahren vorgestellt, bei dem die Oxidation des Graphits mit Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ), Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) und Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) stattfand.<sup>135</sup>



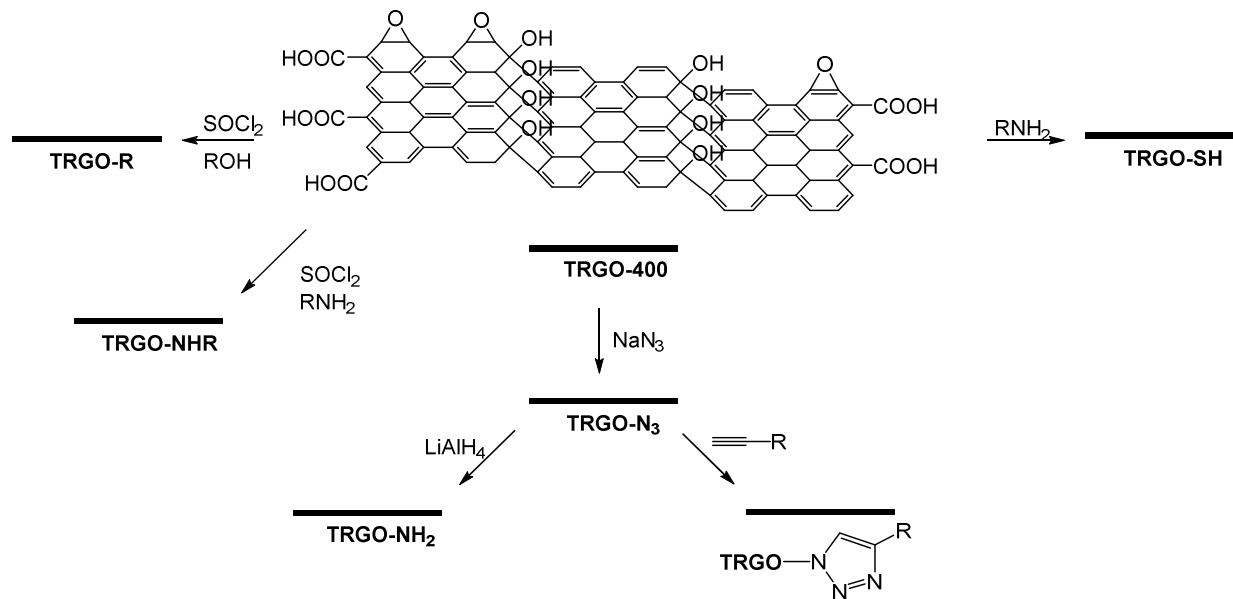
Alle diese Verfahren liefern Graphitoxid (GO). Die bei diesen Verfahren eingesetzten starken Oxidationsmittel führen dazu, dass an der Oberfläche der einzelnen Graphitschichten Sauerstoff-Funktionalitäten in Form von Epoxy-, Carboxy- und Carbonylfunktionen eingebaut werden. Dies führt zu einer Störung in der Schichtstruktur des Graphits. Wird nun dieses Graphitoxid schlagartig auf Temperaturen zwischen 300 und 1000 °C im Intergasstrom erhitzt, so wird die Schichtstruktur des Graphitoxids vom abgespaltenen Gas aufgesprengt und die Schichten so exfoliert. Dabei entsteht sogenanntes thermisch reduziertes Graphitoxid (TRGO) mit einer Stapelhöhe von durchschnittlich 2–3 Graphenlagen.<sup>136</sup> Eine Zahl hinter dem TRGO (z.B. TRGO-750) gibt hierbei die jeweilige Reduktionstemperatur in °C an. Aber auch eine chemische Reduktion des Graphitoxids z.B. mit flüssigem Hydrazin ist möglich. Eine weitere Möglichkeit besteht in der thermischen Pyrolyse von Natriumethanolat. Das chemisch erhaltene Graphen wird als CDG (CDG = chemically derived graphene) bezeichnet.<sup>137</sup>

Neben den chemischen Darstellungsmethoden existieren eine Reihe von physikalischen Herstellungsverfahren für Graphen. Als einen der Ersten gelang es 2004 *Novoselov et al.* Graphen durch gezielte Exfoliation von HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, dt. *hochgeordneter pyrolytischer Graphit*) darzustellen. Dies gelang ihm mit Hilfe eines Klebebands, welches auf das HOPG gedrückt wurde. Durch anschließendes, schnelles Entfernen des Klebebands konnten einzelne Graphenschichten vom HOPG abgelöst werden.<sup>138</sup> Eine weitere Möglichkeit besteht darin Graphen direkt durch die Reduktion von Methan oder Ethylen aus der Gasphase auf hochreinen Metalloberflächen abzuscheiden.<sup>139</sup> Aber auch ein epitaktisches Wachstum auf Siliciumcarbid-Wafern lieferte einzelne Graphenschichten.<sup>140, 141</sup> Eine sehr einfache Möglichkeit sehr große Mengen Graphen (bis zu einigen kg) darzustellen stellten *Paton et al.* 2014 vor. Sie zerkleinerten und exfolierten HOPG zusammen mit Tensiden und Wasser in einem Mixer mit hohen Umdrehungszahlen (30000 Umin<sup>-1</sup>). Dabei konnten sie hochreines Graphen ohne Defekte erhalten.<sup>142</sup>



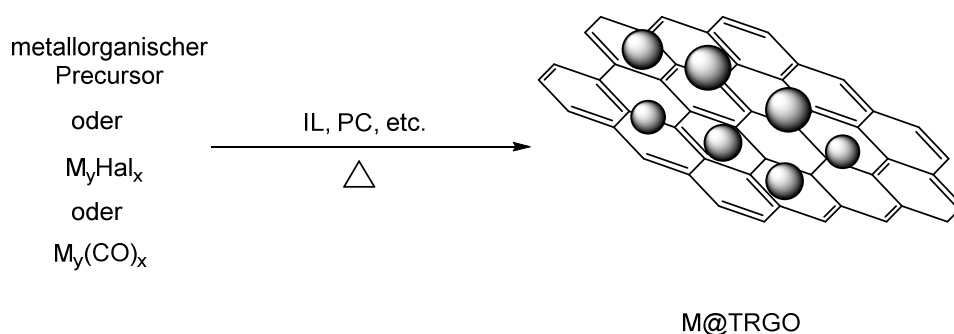
**Abbildung 1.17: HR-TEM Aufnahme einer TRGO-750 Monolage**

Sowohl die  $sp^2$  hybridisierten Kohlenstoffatome als auch die Sauerstofffunktionalitäten des Graphens sind in der Lage chemische Reaktionen einzugehen. Dies sind in erster Linie Additionsreaktionen an dem  $sp^2$  hybridisierten Kohlenstoff unter Ausbildung einer  $sp^3$ -Bindung. Auch Veresterungen oder Veretherungen der Carboxyl-, Carbonyl- oder Alkoholfunktionalitäten sind möglich. Dabei können Amino-, Thiohl-, Azido- oder Amidfunktionen auf der Graphenoberfläche aufgebracht werden. Mit Hilfe dieser Funktionalisierung ist es möglich Graphen als Trägermaterial für Nanopartikel einzusetzen.<sup>143</sup> Dabei lässt sich die Funktionalisierung spezifisch auf das jeweilige Nanomaterial anpassen (z.B. Thiolgruppen für Gold-Nanopartikel).



Schema 1.2: Funktionalisierungsmöglichkeiten von TRGO<sup>143</sup>

Zur Trägerung der Nanopartikel auf dem Graphen, wird dieses zusammen mit dem Precursor in den entsprechenden Reaktionsmedien (IL, PC oder org. Lösungsmittel) suspendiert und der Precursor anschließend zersetzt. Die dabei gebildeten Nanopartikel werden durch das Templat stabilisiert und lagern sich auf der Oberfläche des Graphens ab.<sup>144, 145</sup>



Schema 1.3: Trägerung von Metallnanopartikeln auf Graphen

Auf diese Art und Weise *Miyazaki et al.* 2009 wurden die ersten Pt-, Ru oder Pd-Partikel auf Graphitoxid trägern.<sup>146</sup>

*Janiak et al.* konnten durch die Zersetzung von Metallcarbonylen und metallorganischen Platinkomplexen zahlreiche Metalle auf zum Teil funktionalisierten TRGO Oberflächen tragen. Hierbei zeigten sich imidazoliumbasierte Ionische Flüssigkeiten wie auch organische Carbonate als erfolgreiche Trägermedien.<sup>144, 145</sup> Die Pt@TRGO, sowie Rh@TRGO Kompositmaterialien stellten dabei sehr aktive Hydrierkatalysatoren dar. 2013 zeigten *Krueger et al.*, dass eine Trägerung von Silber und Cadmiumselenid Partikeln auf TRGO-SH möglich ist.<sup>147</sup>

## 1.7 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (oder auch IL = *ionic liquid*) sind organische Salze bzw. salzartige Verbindungen deren Schmelzpunkt unter 100°C liegt. Dies liegt daran, dass die Ionen der Ionischen Flüssigkeit durch Ladungsdelokalisierung und sterische Effekte daran gehindert werden ein stabiles Kristallgitter auszubilden. Daher reicht bereits geringe thermische Energie aus, um die Gitterenergie zu überwinden. Ionische Flüssigkeiten die bereits bei Raumtemperatur flüssig sind werden als *room temperature ionic liquids* bezeichnet.<sup>148, 149</sup> Durch ihre besondere Struktur weisen Ionische Flüssigkeiten eine Reihe von interessanten Eigenschaften auf: Die meisten ILs besitzen eine hohe mechanische, thermische und elektrochemische Resistenz. Ihre Stabilität deckt einen weiten Temperaturbereich von ca. - 100 bis 350 °C ab. Sie sind nicht brennbar und durch ihren vernachlässigbaren Dampfdruck gelten sie als nichtflüchtige Substanzen. Außerdem besitzen sie eine hohe Wärmekapazität, hohe Wärmeleitfähigkeit und ein hohes elektrochemisches Potential.<sup>148, 149</sup>

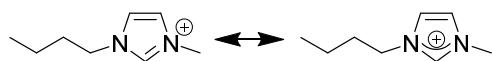
**Tabelle 1.4: Physikalische Eigenschaften von Kochsalz und einigen ausgesuchten ILs.**

| Ionische Spezies                                    | Dichte (g*cm <sup>-3</sup> ) | Schmelztemp. (°C) | Zerfallstemp. (°C) | Leitfähigkeit (20 °C) (S*m <sup>-1</sup> ) | Viskosität (20 °C) (cP) |
|-----------------------------------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------------------|-------------------------|
| Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>                     | 2,2                          | 801               | 1465               | fest                                       | fest                    |
| [Bmim] <sup>+</sup> [Cl] <sup>-</sup>               | 1,1                          | 65                | 254                | fest                                       | fest                    |
| [Bmim] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> | 1,2                          | - 82              | 403                | 0,17                                       | 233                     |
| [Bmim] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> | 1,4                          | - 8               | 349                | 0,14                                       | 312                     |

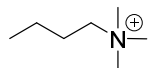
Die Geschichte der Ionischen Flüssigkeiten geht bis in das Jahr 1914 zurück. Hier beschrieb *Paul Walden* die Synthese des bereits bei 12°C schmelzenden Ethylammoniumnitrats durch die Reaktion von konzentrierter Salpetersäure mit Ethylamin.<sup>150, 151</sup> Allerdings wurde das Potential dieser Ionischen Flüssigkeit lange Jahre verkannt. Erst die Arbeiten von *Armitage et al.* 1983, der Chloridoaluminat-Schmelzen als Synthesemedium für Übergangsmetallkomplexe einsetzte, zeigten die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten der Ionischen Flüssigkeiten auf.<sup>152</sup> So finden sie heutzutage bereits industrielle Anwendung als Schmiermittel, Schmiermittel-Additiv und Hydraulik-Flüssigkeiten, als Wärmetransportmedien in Wärmepumpen, als Elektrolyt in Brennstoffzellen, Sensoren, Batterien und Akkumulatoren, als Lösungsmittel für organische und anorganische Synthesen sowie für die Synthese von Polymeren sowie als elektroelastischer Werkstoff, z. B. in Aktoren.<sup>149, 153</sup>

In der Literatur werden Ionische Flüssigkeiten oft als „designer-solvents“ bezeichnet.<sup>149</sup> Dies meint, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften einer IL je nach Verwendungszweck durch beliebige Variation und Kombination der Anionen und Kationen angepasst werden kann. So führt z.B. eine Verlängerung der Alkylkette in imidazoliumbasierten ILs, dazu, dass die IL hydrophober wird und außerdem durch das sterisch anspruchsvollere Kation der Schmelzpunkt sinkt; gleichzeitig steigt aber auch die Viskosität.<sup>149, 153</sup> Durch die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten von Ionen-Paaren, wird die derzeitige Anzahl denkbarer ILs auf ca.  $10^6$  geschätzt. Im nachfolgenden sind einige Anionen und Kationen kommerziell erhältlicher Ionischer Flüssigkeiten dargestellt:

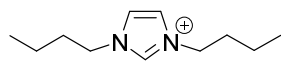
## Kationen



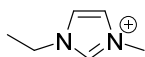
[BMIm]<sup>+</sup> = 1-*n*-Butyl-3-Methyl-Imidazolium ([BMIm]<sup>+</sup>, [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>)



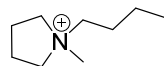
[BtMA]<sup>+</sup> = *n*-Butyl-tri-Methyl-Ammonium



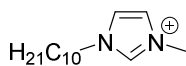
[BBIm]<sup>+</sup> = 1,3-di-*n*-Butyl-Imidazolium



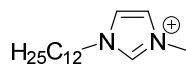
[EMIm]<sup>+</sup> = 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium



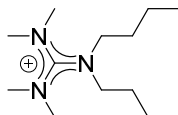
[BMPy]<sup>+</sup> = 1-Butyl-1-Methyl-Pyrrolidinium



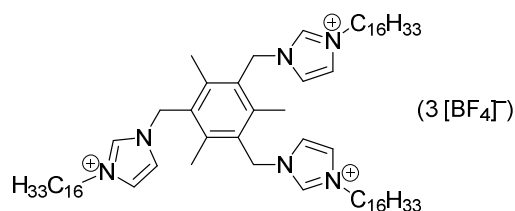
[C<sub>10</sub>MIm]<sup>+</sup> = 1-*n*-Decyl-3-Methylimidazolium



[C<sub>12</sub>MIm]<sup>+</sup> = 1-*n*-Dodecyl-3-Methyl-Imidazolium



[Guan]<sup>+</sup> = 1,1-Dibutyl-2,2,3,3-Tetramethyl-Guanidinium



[Me<sub>3</sub>PrN]<sup>+</sup> = Trimethyl-*n*-Propyl-Ammonium

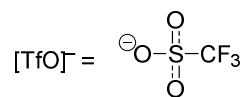
[TBA]<sup>+</sup> = Tetra-*n*-Butyl-Ammonium, <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>

[TBP]<sup>+</sup> = Tetra-*n*-Butyl-Phosphonium, <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>P<sup>+</sup>

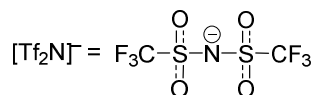
[tris-Im]<sup>+</sup> = tris-Imidazolium Salz

## Anionen

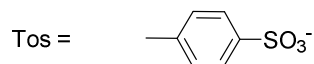
Cl<sup>-</sup>, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>



Trifluoromethylsulfonat, Triflat  
(Trifluoromethanesulfonat) (TfMS)



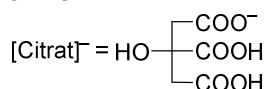
bis(Trifluoromethylsulfonyl)amid  
(*N*-bis(Trifluoromethanesulfonyl)imid)  
(TFSA)



EtSO<sub>4</sub><sup>-</sup> = Ethylsulfat (ES)

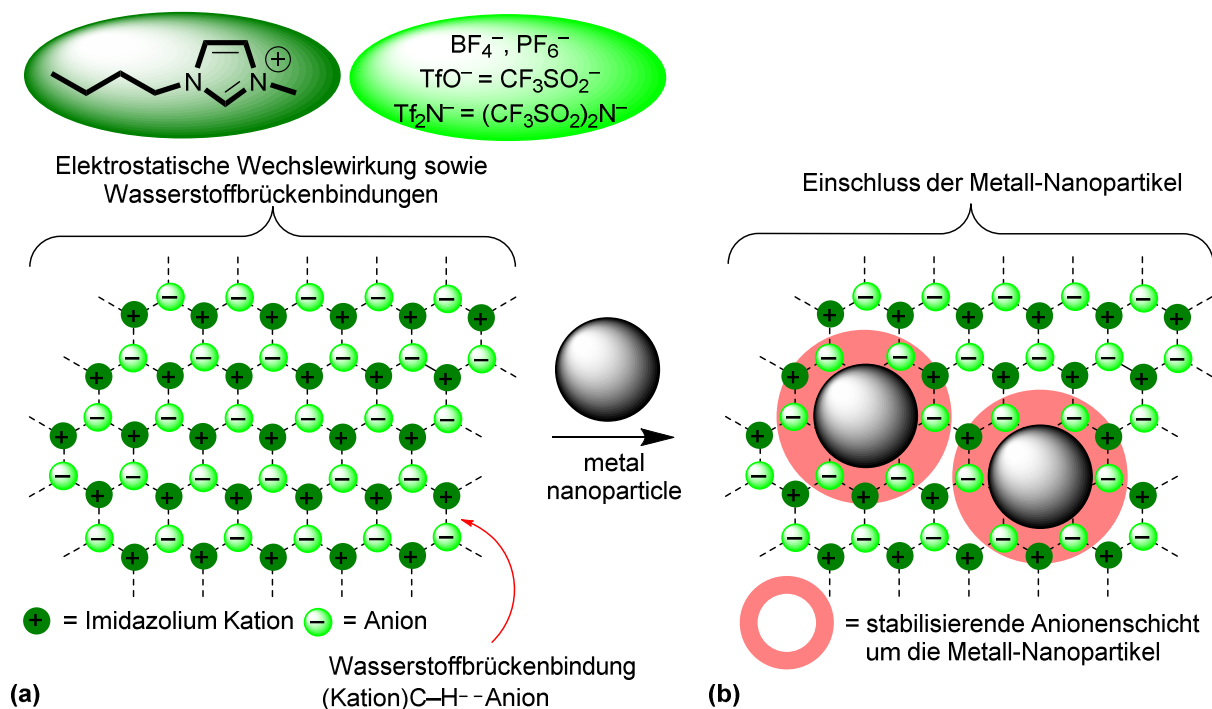
MeSO<sub>3</sub><sup>-</sup> = Methylsulfonat (MS)

[TFA]<sup>-</sup> = Trifluoroacetat, F<sub>3</sub>C-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>



**Abbildung 1.18: Schematische Darstellung von Anionen und Kationen einiger kommerziell erhältlicher Ionischer Flüssigkeiten.**<sup>153, 154</sup>

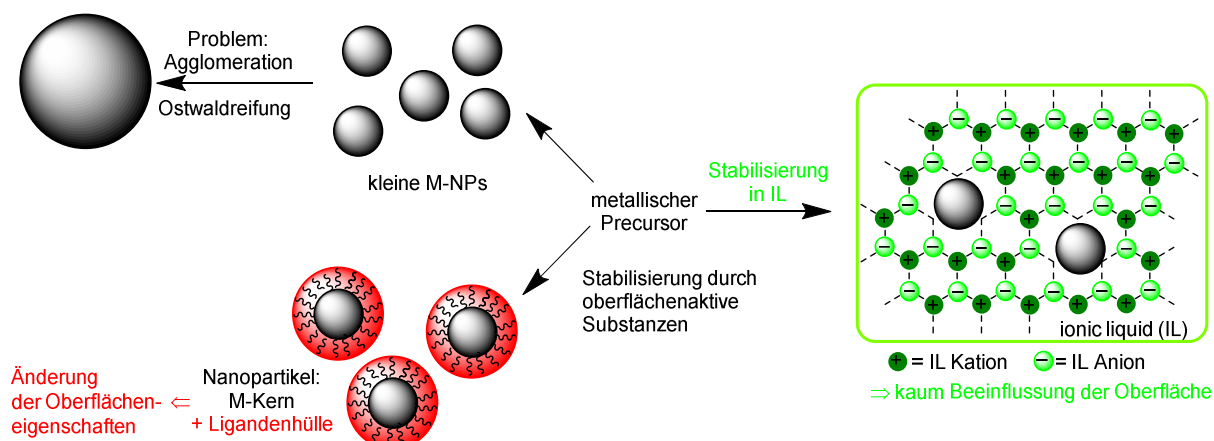
Durch ihren Aufbau aus schwach koordinierenden Anionen und Kationen können ionische Flüssigkeiten Nanomaterialien und besonders Metall-Nanopartikel sehr gut stabilisieren. Die Anionen und Kationen der IL bilden durch Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen ein supramolekulares Netzwerk aus.<sup>155-161</sup>



**Abbildung 1.19: Stabilisierung von M-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten<sup>155-157</sup>**  
(Wiederdarstellung nach Lit.<sup>100</sup>)

Innerhalb dieses Netzwerks können Nanopartikel durch elektrostatische Wechselwirkungen durch das Ausbilden einer stabilisierenden Anionenschicht vor Agglomeration geschützt werden. Ein besonderer Vorteil ist hier, dass keine chemische Bindung zwischen den Ionen der IL und der Oberfläche der Nanopartikel geknüpft wird. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber oberflächenaktiven Substanzen wie Aminen oder Thiolen die über ihre funktionellen Gruppen chemisch an die Oberfläche der Nanopartikel binden und so deren Oberflächeneigenschaften maßgeblich beeinträchtigt. Besonders relevant ist dies bei Katalytischen Reaktionen.

155-161



**Abbildung 1.20: Vergleich der Stabilisierung von M-Nanopartikeln in Ionischen Flüssigkeiten vs. Surfactants (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>100</sup>)**

Inzwischen ist eine Vielzahl von Synthesemöglichkeiten von Nanopartikeln in Ionischen Flüssigkeiten bekannt:

**Tabelle 1.5: Beispiele von M-NPs aus IL.**

| Metall | Precursor                                                                     | Reduktionsmittel                     | IL <sup>a</sup>                                                                                              | M-NP Durchmesser                         | Ref.     |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|----------|
| Rh     | RhCl <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O                                          | H <sub>2</sub> , 75 °C und 4 bar     | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                                                                                     | 2.0-2.5                                  | 162      |
|        | [Rh(COD)-μ-Cl] <sub>2</sub> <sup>b</sup>                                      | H <sub>2</sub> + Laserbestrahlung    | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                                                                                     | 7.2 ± 1.3                                | 163      |
| Ir     | [Ir(COD)Cl] <sub>2</sub> <sup>b</sup>                                         | H <sub>2</sub> , 75 °C und 4 bar     | [BMIm][BF <sub>4</sub> ], [BMIm][PF <sub>6</sub> ], [BMIm]TfO <sup>-</sup>                                   | 2-3                                      | 164      |
|        | [Ir(COD) <sub>2</sub> BF <sub>4</sub> , [Ir(COD)Cl] <sub>2</sub> <sup>b</sup> | H <sub>2</sub>                       | [1-alkyl-3-methyl-Im][BF <sub>4</sub> ]                                                                      | unregelmäßig 1.9 ± 0.4), 3.6 ± 0.9       | 165      |
| Pd     | H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>                                              | NaBH <sub>4</sub>                    | [HSCo <sub>2</sub> Im][Cl]                                                                                   | Nanodrähte                               | 166      |
|        | PdCl <sub>2</sub>                                                             | H <sub>2</sub> + Laserbestrahlung    | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                                                                                     | 4.2 ± 0.8                                | 163      |
|        | Pd(acac) <sub>2</sub>                                                         | H <sub>2</sub>                       | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                                                                                     | 10 ± 0.2                                 | 167      |
|        | Pd(acac) <sub>2</sub>                                                         | Imidazolium ILs, thermisch           | [BMIm][PF <sub>6</sub> ], [HOBMIm][Tf <sub>2</sub> N]                                                        | 5, 10, Kat. für selekt. Ethin Hydrierung | 167      |
|        | Pd(OAc) <sub>2</sub> oder PdCl <sub>2</sub>                                   | Imidazolium ILs, Ultraschall         | [BBIm][Br], [BBIm][BF <sub>4</sub> ]                                                                         | 20, Kat. für Heck-Reaktion               | 168, 169 |
|        | Pd(OAc) <sub>2</sub>                                                          | [BMIm][Tf <sub>2</sub> N], thermisch | [BMIm][Tf <sub>2</sub> N] / PPh <sub>3</sub>                                                                 | ~1, Kat. für Heck-Reaktion               | 170      |
| Pt     | Na <sub>2</sub> Pt(OH) <sub>6</sub>                                           | NaBH <sub>4</sub>                    | [HSIm][A] or [HOIm][A], A = Cl <sup>-</sup> HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 3.2 ± 1.1, 2.2 ± 0.2, 2.0 ± 0.1          | 171      |
|        | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>                                              | NaBH <sub>4</sub>                    | [CMMIm][Cl], [AEMIm][Br]                                                                                     | 2.5                                      | 172      |
|        | PtO <sub>2</sub>                                                              | H <sub>2</sub>                       | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                                                                                     | 2-3                                      | 173      |



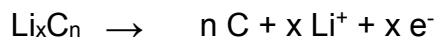
|    |                                                                                                   |                                                                       |                                                                                                                      |                                                                                                   |     |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Cu | Pt <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>                                                                | H <sub>2</sub> , 75 °C, 4 bar                                         | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                                                                                             |                                                                                                   |     |
|    | Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O                                                            | H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O<br>(Hydrazinhydrat) | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                                                                                             | 2.0-2.5                                                                                           | 174 |
|    |                                                                                                   |                                                                       | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                                                                                             | sphärisch,<br>PVP: 80-130,<br>PVA: 260<br>kubisch, PVP:<br>160 ± 14;<br>Kat. in Klick<br>Reaktion | 175 |
| Ag | AgBF <sub>4</sub>                                                                                 | H <sub>2</sub> , 85 °C, 4 bar<br>Blm als<br>scavenger                 | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]<br>mit 1% PVP oder<br>PVA als Stabilisator                                                  |                                                                                                   |     |
|    |                                                                                                   |                                                                       | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                                                                                             | 2.8 ± 0.8                                                                                         | 176 |
|    |                                                                                                   |                                                                       | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                                                                                             | 4.4 ± 1.3                                                                                         |     |
| Au | AgBF <sub>4</sub>                                                                                 | [BMIm][BH <sub>4</sub> ], 1-<br>Melm als<br>scavenger                 | [BMIm][TfO]<br>[BtMA][Tf <sub>2</sub> N]<br>[BMIm][Tf <sub>2</sub> N] in<br>Mikrofluid Reaktor                       | 8.7 ± 3.4<br>26.1 ± 6.4<br>3.73 ± 0.77                                                            | 176 |
|    | Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                                                                   | Me <sub>2</sub> NCHO (DMF)                                            | [Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][Me <sub>2</sub> NCO <sub>2</sub> ]<br>geringe Mengen<br>DMF                       | 2-14                                                                                              | 177 |
|    | HAuCl <sub>4</sub>                                                                                | Ascorbinsäure                                                         | [BMIm]                                                                                                               | 20-50                                                                                             | 178 |
|    | HAuCl <sub>4</sub>                                                                                | Na <sub>3</sub> citrate                                               | [C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OSO <sub>3</sub> ]<br>(Lauryl Sulfat)                                               |                                                                                                   |     |
|    | HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O                                                             | H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O<br>(Hydrazinhydrat) | [CMMIm][Cl],<br>[AEMIm][Br]                                                                                          | 23-98                                                                                             | 172 |
|    | HAuCl <sub>4</sub>                                                                                | NaBH <sub>4</sub>                                                     | [TriglyMIm][MeSO <sub>3</sub> ]                                                                                      | ~7.5                                                                                              | 179 |
|    | HAuCl <sub>4</sub>                                                                                | NaBH <sub>4</sub>                                                     | [ShexMIm][Cl]                                                                                                        | 5.0                                                                                               | 180 |
|    | HAuCl <sub>4</sub>                                                                                | NaBH <sub>4</sub>                                                     | [HSIm][A] oder<br>[HOIm][A], A = Cl <sup>-</sup><br>HS-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 3.5 ± 0.7, 3.1 ±<br>0.5, 2.0 ± 0.1                                                                | 171 |
|    | HAuCl <sub>4</sub>                                                                                | NaBH <sub>4</sub>                                                     | [CMMIm][Cl],<br>[AEMIm][Br]                                                                                          | 3.5                                                                                               | 172 |
|    | [C <sub>16</sub> hmim]AuCl <sub>4</sub><br>aus [C <sub>16</sub> hmim]Br<br>und HAuCl <sub>4</sub> | NaBH <sub>4</sub>                                                     | CHCl <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O,<br>[C <sub>16</sub> HOEIm][Br]                                                  | 6.0 ± 1.4                                                                                         | 181 |
|    | HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O,                                                            | [BMIm][BF <sub>4</sub> ],<br>Ultraschall                              | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] /<br>MWCNT <sup>e</sup>                                                                     | 10.3 ± 1.5                                                                                        | 182 |

## 1.8 FeF<sub>2</sub>-, CoF<sub>2</sub>-Nanopartikel als neuartige Elektrodenmaterialien

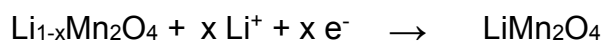
In modernen Elektrogeräten wie Handys und Laptops, aber auch in Elektro- und Hybridfahrzeugen, sowie mobilen Elektrokleingeräten stellt der Lithium-Ionen Akkumulator einen der wichtigsten wieder-aufladbaren Energiespeicher dar. Von hohem Interesse ist hierbei die Leistung der verbauten Akkus. Dabei geht es insbesondere um schnelle Ladezeiten, hohe Lebensdauer (geringer Memory-Effekt), eine hohe Kapazität und Energiedichte, sowie ein langes Speichervermögen bei gleichzeitig geringem Gewicht und Platzbedarf der Akkus.<sup>183 184</sup>

Eine Lithium-Ionen-Zelle besteht aus einer Lithium-Übergangsmetalloxid-Elektrode (Kathode beim Entladen, meist  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFeF}_3$  oder  $\text{LiCoO}_2$ ) und einer Graphit-Elektrode (Anode beim Entladen). Anoden- und Kathodenraum sind durch einen Polymer-Separator getrennt; als Elektrolyt kommen meist organische Carbonate wie Ethylen- oder Propylencarbonat zum Einsatz.<sup>185</sup> Die Nennspannung beträgt in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial 3,6 bis 3,7 Volt. Beim Laden wandern die Li-Ionen ins Graphit und sammeln sich zwischen den Graphitschichten. Beim Entladen wandern die Li-Ionen zurück zur Lithium-Metalloxid-Elektrode.<sup>186, 187</sup>

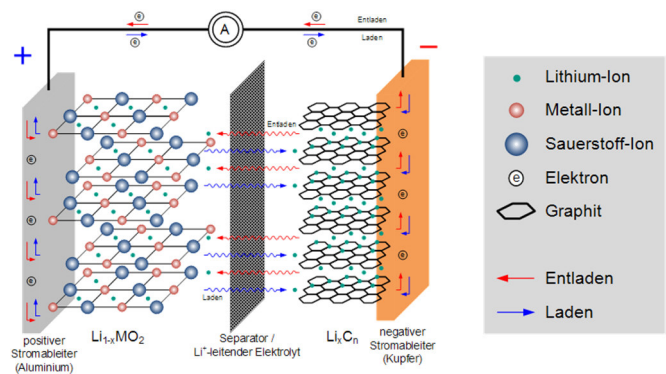
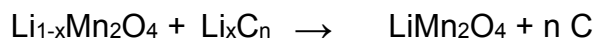
Positive Elektrode (Entladung):



Negative Elektrode (Entladung):



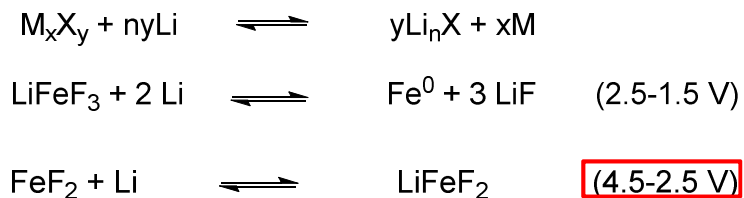
Redoxgleichung (Entladung):



**Abbildung 1.21: Allgemeine Reaktionen und Aufbau von Lithium-Ionen-Akkus**<sup>186-188</sup>

Eine wichtige Kenngröße um die Leistungsfähigkeit von Lithium-Ionen-Akkus zu verbessern, besteht in der Modifikation der Lithium-Übergangsmetalloxid-Elektrode (Kathode beim Entladen). *Tarascon et al.* konnten bereits 2000 belegen, dass binäre und ternäre 3d-Übergangsmetall-Verbindungen bedingt durch ihre hohe Kapazität von 600-1000 mA h/g und eine hohe Lebensdauer ein vielversprechendes Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkus darstellen.<sup>188-190</sup> Hierbei stellten sich die 3d-Übergangsmetallfluoride aufgrund ihrer hohen Betriebsspannung, bedingt durch ihren stark ausgeprägten, ionischen Charakter, als besonders gut geeignet heraus. *Amatucci et al.* konnten die Eigenschaften der 3d-Übergangsmetallfluoride durch Trägerung auf Carbo-Nanotubes weiter steigern.<sup>191-194</sup> *Grey et al.* konnten zeigen, dass der Einsatz von  $\text{FeF}_2$ -Nanopartikeln im Vergleich zum makroskopischem  $\text{LiFeF}_3$  zu einer signifikanten Leistungssteigerung der

Akkumulatoren führt. So besitzt das Li/LiFeF<sub>3</sub> System eine Nennspannung von maximal 2,5 Volt. Durch die Verwendung des Li/ FeF<sub>2</sub> Nanokompositmaterials konnte eine Nennspannung von bis zu 4,5 Volt bei einer Kapazität von 750 mA h/g erreicht werden. Dadurch, dass das Li/ FeF<sub>2</sub> Elektrodenmaterial als nanoskaliertes Material vorlag, konnten die Ladezeiten signifikant verkürzt werden.<sup>195</sup>



**Schema 1.4: Vergleich FeF<sub>2</sub> und LiFeF<sub>3</sub> als Elektrodenmaterial in Li-Ionen-Akkus**

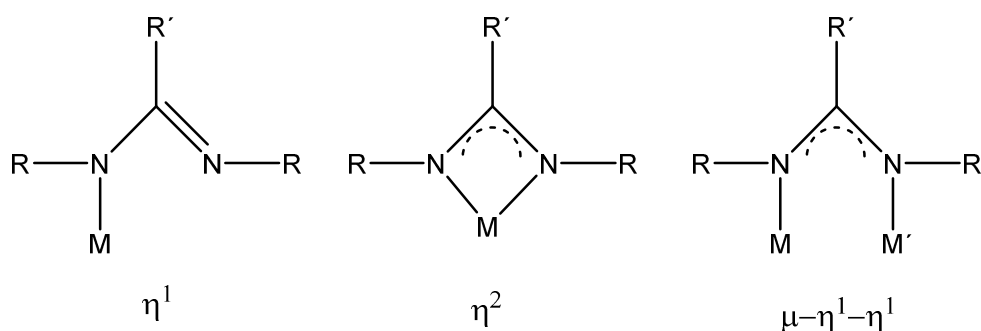
## 1.9 Seltenerdenfluoridnanopartikel

Zu den Seltenerdmetallen gehören die Elemente der 3. Nebengruppe des Periodensystems (mit Ausnahme von Actinium) und die Lanthanoide. Heutzutage werden sie in vielen Schlüsseltechnologien eingesetzt.<sup>114</sup> So werden die Elemente Praseodym, Samarium und Neodym in Legierung mit Bor und Eisen in Hochleistungsdauermagneten eingesetzt, die in Windkraftanlagen und Elektromotoren zum Einsatz kommen.<sup>196, 197</sup> Europium findet als rotes Chromophor in Plasma- und LED-Fernsehern Anwendung;<sup>198, 199</sup> Lanthan ist ein wichtiges Legierungselement in modernen Akkumulatoren.<sup>200, 201</sup> Neben diesen Anwendungen besitzen viele Seltenerdverbindungen, bedingt durch ihren einfachen Elektronentransfer innerhalb der 4f und 5f Schale, interessante optische und katalytische Eigenschaften. Daher rücken sie auch immer stärker in den Fokus aktueller Forschungen. Ein besonderes Augenmerk liegt auch hier im Besonderen auf der Darstellung von nanoskalierten Seltenerdverbindungen. Neben den Oxo- und Nitrido-Verbindungen besitzen besonders die Seltenerdfluoride interessante Eigenschaften. Ein wichtiger Vertreter dieser Kategorie sind die Verbindungen vom Typ AREF<sub>4</sub> (A = Alkali-Metall; RE = rare earth), mit einzigartigen optischen, magnetischen und piezoelektronischen Eigenschaften.<sup>202</sup>

Sie finden Anwendung in Festkörperlasern, dreidimensionalen Flachbildschirmen und niedrig intensiver IR Bildgebung.<sup>203</sup> Die Synthese dieser Verbindungen vom Typ  $\text{AREF}_4$  beruht auf der flüssigen Fällungsreaktion zwischen löslichen Seltenerden-Salzen und Alkalifluoriden. Auch eine Co-Thermolyse von  $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$  und  $\text{RE}(\text{CF}_3\text{COO})$  in Ölsäure/ Oleylamin zur Synthese von  $\text{NaREF}_4$  ( $\text{RE} = \text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ) ist beschrieben.<sup>203</sup> Problematisch bei diesen Syntheserouten war zumeist, dass die erhaltenen Seltenerdfluoride nicht phasenrein vorlagen.

### 1.10 Amidinate

Amidinate stellen metallorganische Koordinationsverbindungen der allgemeinen Struktur  $\text{M}^+[\text{RNR}^-\text{CNR}]^-$  dar. Sie sind durch die Reaktion von Carbodiimiden mit Alkyl-Lithium Verbindungen zugänglich.<sup>204</sup> Die dabei erhaltenen Litiumamidinate können durch Salzmetathesereaktionen zu den entsprechenden Metallamidinaten umgesetzt werden.<sup>205</sup> Die Struktur der Metallamidinate ist dabei stark vom eingesetzten Metall abhängig. So können die Metallatome entweder monodentat ( $\eta^1$ ), chelatisierend ( $\eta^2$ ) oder als verbrückender monodentater ( $\mu-\eta^1-\eta^1$ ) vier-Elektronendonator an die Amidinateinheit binden:<sup>206</sup>



**Abbildung 1.22 Koordinationsformen der anionischen Amidinateinheit**  
(Wiederdarstellung nach Lit.<sup>206</sup>)

Diese Bindungsstrukturen tragen maßgeblich zur Stabilität der niedrig koordinierenden Metallkomplexe bei. Durch Variation der organischen Substituenten R und R' am Amidinat-Grundkörper lassen sich ihre Eigenschaften gezielt beeinflussen.

Metallamidinate stellen hervorragende Katalysatoren für eine Reihe von Reaktionen dar. So kommen sie bei der Polymerisation von Olefinen (Al<sup>206</sup>, Ti<sup>207</sup>, V<sup>208</sup>) und *rac*-Lactiden (Y<sup>209</sup>) als auch der ringöffnenden Polymerisation (ROP) von  $\epsilon$ -Caprolacton (La, Nd)<sup>210</sup> zum Einsatz.

Des Weiteren sind die Amidinatkomplexe als Precursoren in CVD-Prozessen (Chemical Vapor Deposition) zur Aufbringung von dünnen Metallfilmen auf verschiedensten Trägermaterialien seit vielen Jahren im Einsatz. Auch als Precursoren in ALD-Prozessen (Atomic Layer Deposition) finden die Amidinate zusehends Verwendung.<sup>211-214</sup> Anwendung finden diese z.B. auf dem Gebiet der Mikroelektronik. Besonders geeignet für diese Prozesse sind die Amidinate, da sie sich bereits bei niedrigen Temperaturen (zwischen 130°C und 210°C) zersetzen und die Zersetzungsprodukte zumeist gasförmig sind, sodass es während der Reaktion nicht zu Verunreinigungen des Produkts kommt; eine vollständige Aufklärung des Zersetzungsmechanismus ist allerdings bis heute nicht gelungen.<sup>212</sup>

### 1.11 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS, oder auch *electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA) basiert auf dem äußeren Photoeffekt. Durch Anregung mittels hochenergetischer, elektromagnetischer Strahlung (Röntgenstrahlung) werden aus dem zu analysierenden Material Elektronen herausgelöst, deren kinetische Energie bestimmt wird. Die Photoelektronenspektroskopie erlaubt nicht nur den Oxidationszustand einer Probe bzw. dessen qualitative Zusammensetzung zu bestimmen. Es ist weiterhin möglich eine quantitative Aussage über die Probenzusammensetzung zu treffen. Dies kann durch Bestimmung der Peakflächen der spezifischen, elementaren Kernlinien sowie durch die Anwendung geeigneter Atomempfindlichkeitsfaktoren (RSF = relative sensitivity factors) geschehen:<sup>215-219</sup>

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum \frac{I_i}{S_i}}$$

$C_x$  = Atomanteil des Elementes x in der Probe

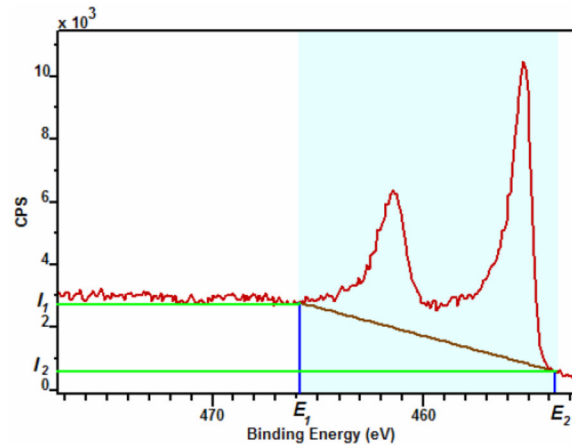
$I_x$  = Peakfläche der spezifischen, elementaren Kernlinien

$S_x$  = Elementspezifischer RSF

Die Empfindlichkeitsfaktoren berücksichtigen, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auslösen eines Photoelektrons energieabhängig, elementspezifisch und orbitalabhängig ist. Sie können entweder theoretisch berechnet werden oder empirisch aus der Analyse von Standardproben abgeleitet werden; die Verwendung von Standardproben ist dabei die bevorzugte Methode. Bevor die Peakflächen zur Quantifizierung bestimmt werden können, muss eine geeignete Hintergrundkorrektur durchgeführt werden. Dies liegt daran, dass einige Photoelektronen, bevor sie den Festkörper verlassen, weitere Elektronen anregen und einen Teil seiner kinetischen Energie an diese abgeben. Die dabei entstehenden Sekundärelektronen besitzen keine diskrete Energieverteilung und tragen daher gleichmäßig zum Anwachsen des Untergrunds im XP-Spektrum bei. Im Allgemeinen werden dabei drei Arten von Hintergrundkorrekturen bzw. Hintergrundbestimmungen verwendet:<sup>218, 219</sup>

1) eine einfache, lineare Hintergrundbestimmung bei der die beiden Intensitätswerte  $I_1$  und  $I_2$  so gewählt werden, dass die Energiewerte der Spektrallinien  $E_1$  und  $E_2$  minimal werden:

$$L(E) = I_1 \frac{E_1 - E}{E_2 - E_1} + I_2 \frac{E - E_1}{E_2 - E_1}$$

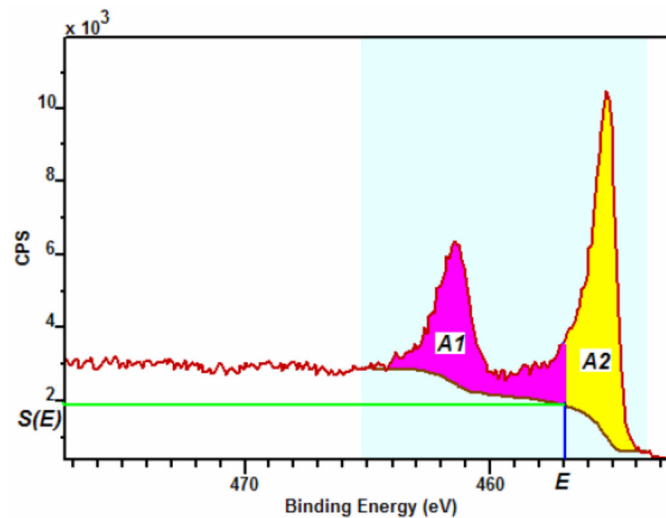


**Abbildung 1.23: Beispiel einer linearen Untergrundkorrektur für ein  $\text{Ti}^{2+}$  Signal (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>218</sup>)**

2) Beim Shirley-Algorithmus wird versucht, den Hintergrund aus den Informationen die das Spektrum liefert, zu berechnen. Hierbei wird versucht den Hintergrund iterativ unter Verwendung der markierten Bereiche  $A_1$  und  $A_2$  (Abbildung 1.24) zu bestimmen, um die Hintergrund-Intensität  $S(E)$  bei der Energie  $E$  zu berechnen:

$$S(E) = I_2 + \kappa \frac{A_2(E)}{(A_1(E) + A_2(E))}$$

Hierbei ist der Faktor  $\kappa$  in der Regel durch die Differenz zwischen den Intensitätswerten der berechneten Signale ( $I_1 - I_2$ ) definiert. Die Mengen  $A_1(E)$  und  $A_2(E)$  werden dabei zunächst nur grob bestimmt und daraus der Shirley-Hintergrundfaktor  $S(E)$  berechnet. Danach lassen die sich integrierten Bereiche  $A_1(E)$  und  $A_2(E)$  für jeden Punkt auf dem Hintergrund  $E$  unter Verwendung einer Approximation von  $S(E)$  berechnet und dann verfeinern. Dadurch lassen sich in einer Näherung die Werte für  $A_1(E)$  und  $A_2(E)$  immer weiter verbessern und so iterativ lösen.<sup>220</sup>



**Abbildung 1.24: Beispiel einer Shirley-Untergrundkorrektur für ein  $\text{Ti}^{2+}$  Signal (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>218</sup>)**

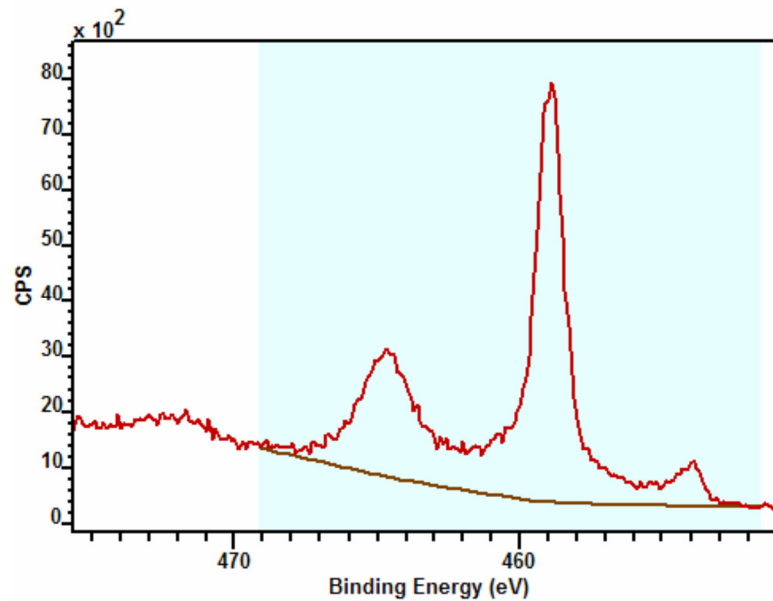
3) der Tougaard Hintergrund (oder universeller Tougaard Querschnitt-Ansatz) basiert auf der Annahme, dass die emittierten Photoelektronen einen gewissen Energieverlust  $x$  (Elektronen-Energieverlust) erleiden; dieses Ereignis leistet dann einen Beitrag zum Untergrund. Die Höhe dieses Energieverlusts  $F(x)$  ist elementspezifisch und kann folgendermaßen bestimmt werden:<sup>221</sup>

$$F(x) = \frac{B_x}{(C + x^2)^2}$$

Dann kann mit Hilfe des folgenden Integrals der Untergrund des gemessenen Spektrum  $S(E)$  berechnet werden:

$$T(E) = \int_E^\infty F(E' - E)S(E')dE'$$





**Abbildung 1.25: Beispiel einer Tougaard-Untergrundkorrektur für ein  $\text{Ti}^{2+}$  Signal (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>218</sup>)**

Die Berechnung der Integralen-Peakform erfolgt dann anhand verschiedener Fit-Modelle, die automatisch von Programm CASA XPS® angepasst werden; für alle vorliegenden Analysen wurde ein Gauss-Lorenz-Fit in Kombination mit einer Shirley-Korrektur verwendet:<sup>218</sup>

Gauss:

$$G(x; E, F, m) = \exp \left[ -4 \ln 2 \left( 1 - \frac{m}{100} \right) \left( \frac{x - E}{F} \right)^2 \right]$$

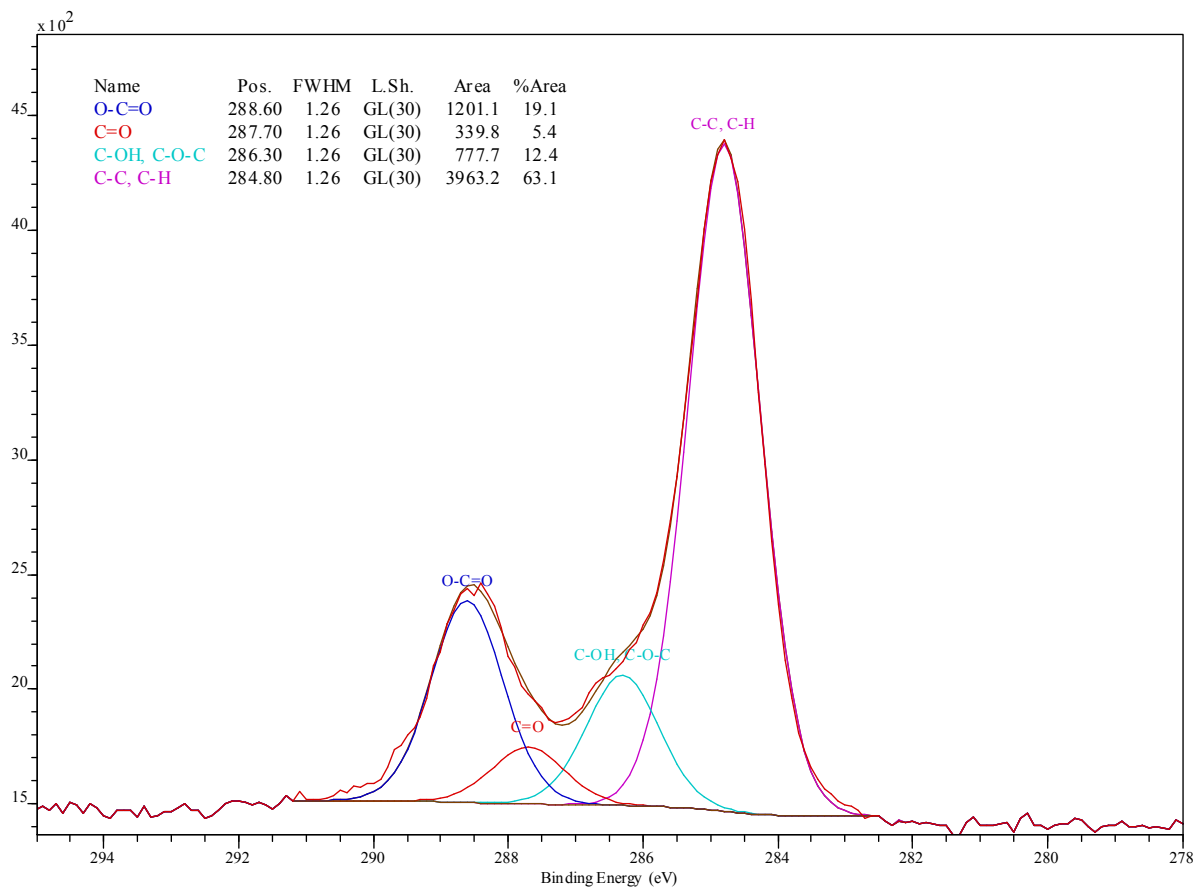
Lorentz:

$$L(x; E, F, m) = \frac{1}{1 + 4 \frac{m}{100} \left( \frac{x - E}{F} \right)^2}$$

Tail-Modifizier:

$$T(x; s, k, E, F) = \begin{cases} s \cdot \exp \left[ -k \left( \frac{x - E}{F} \right) \right] & x \leq E \\ \text{für alle } x < 1 \end{cases}$$

Des Weiteren ist es bei zur Quantifizierung des Metallgehalts auf dem TRGO nötig eine Korrektur des Kohlenstoff **C1s**-Signals durchzuführen. Durch Physisorption verschiedener Stoffe auf der Probenoberfläche; insbesondere  $\text{CO}_2$ , die auch durch Sputtern im UHV nicht vollständig entfernt werden können, kann es zu einer Verfälschung der Quantifizierung kommen. Zur Korrektur werden zunächst die Integrale der Signale für reinen Kohlenstoff ( $-\text{C}-\text{C}-$ : 284,8 eV) und Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ : 288,6 eV) bestimmt. Anschließend werden ebenso die Peakareas des **O1s**-Signals für reinen, physisorbierten Sauerstoff ( $\text{O}_2$ : 532,1 eV) sowie Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ : 535,4 eV) ermittelt. Das daraus resultierende Verhältnis von Sauerstoff und Kohlenstoff für  $\text{CO}_2$  ( $\text{C} : \text{O}$ , 1 : 2) wird dann für die Korrektur des **C1s**-Signals des reinen Kohlenstoffs verwendet.<sup>218, 219</sup>



**Abbildung 1.26: Signalmuster für das C1s-Signal für verschiedene Kohlenstoffverbindungen(Wiederdarstellung nach Lit.<sup>218</sup>)**

## 2 Aufgabenstellung und Motivation

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von einer Reihe metallorganischer Verbindungen metallhaltige Nanopartikel darzustellen. Dies waren entweder reine Metall-Nanopartikel (Fe, Mn, Co, Cu, Zn, Eu, Pr und Ni), Metallfluorid-Nanopartikel ( $\text{CoF}_2$ ,  $\text{VF}_3$ ,  $\text{NiF}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{EuF}_3$  und  $\text{PrF}_3$ ) sowie gemischtmetallische Nanopartikel ( $\beta$ -CuZn,  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn, NiGa, Ni<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> und Ni<sub>3</sub>Ga). Auch sollte geprüft werden, inwieweit sich die dargestellten Nanopartikel auf funktionalisierten und unfunktionalisierten Graphenoberflächen tragen lassen. Dabei kamen verschiedene TRGO-Formen zum Einsatz.

Die Darstellung der Nanopartikel sollte dabei sowohl in verschiedenen Thio-Imidazolium- und Pyridiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten, als auch in dem organischen Carbonat Propylencarbonat (PC) erfolgen. In Kooperation mit der Ruhr Universität Bochum im Rahmen des DFG Forschungsschwerpunktprogramms SPP 1708 sollte ebenfalls die Synthese gemischtmetallischer Nickel/Gallium-Nanopartikel in aprotischen, unpolaren organischen Lösungsmitteln unter Zusatz stabilisierender Additive untersucht werden.

Die dargestellten Nickel/Gallium-Nanopartikel sollten in Anlehnung an die Arbeiten von *Armbrüster et al.*<sup>222, 223</sup> auf Ihre Eignung als Katalysatoren in der Semihydrierung von Alkinen untersucht werden. Die Kupfer/Zink-Nanopartikel sollten auf Ihre katalytischen Eigenschaften in der Methanolsynthese aus Synthesegas untersucht werden.

Als Precursoren sollten neben Alkyl- und Aryl-basierten metallorganischen Verbindungen ( $\text{Ni(COD)}_2$ ,  $\text{GaCp}^*$ ,  $\text{Ni(COD)}_2$ ) hauptsächlich die Metallamidinate zum Einsatz kommen. Diese aus den Carbodiimiden erhältliche Verbindungsklasse stellt dabei eine für die Nanopartikelsynthese neue Precursorklasse dar. Die dargestellten Nanomaterialien und Nanokompositmaterialien sollten hinsichtlich ihrer Größe und Größenverteilung mittels Elektronenmikroskopischer Aufnahmen (HAADF-STEM und HR-TEM) untersucht werden. Eine Identifizierung der Phase sollte durch pulverdiffraktometrische Analysen (PXRD) und Elektronenbeugung (SAED) im TEM erfolgen.

Die Zusammensetzung der Partikel und Phasen sollte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Photoelektronenspektroskopie (XPS) erfolgen. Mittels XPS sollte der Oxidationszustand der Metallproben bestimmt werden. Eine Quantifizierung des Metallgehalts der Nanokompositmaterialien erfolgte über die AAS-Analyse und die Photoelektronenspektroskopie.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Darstellung von Nanopartikeln aus den Amidinaten

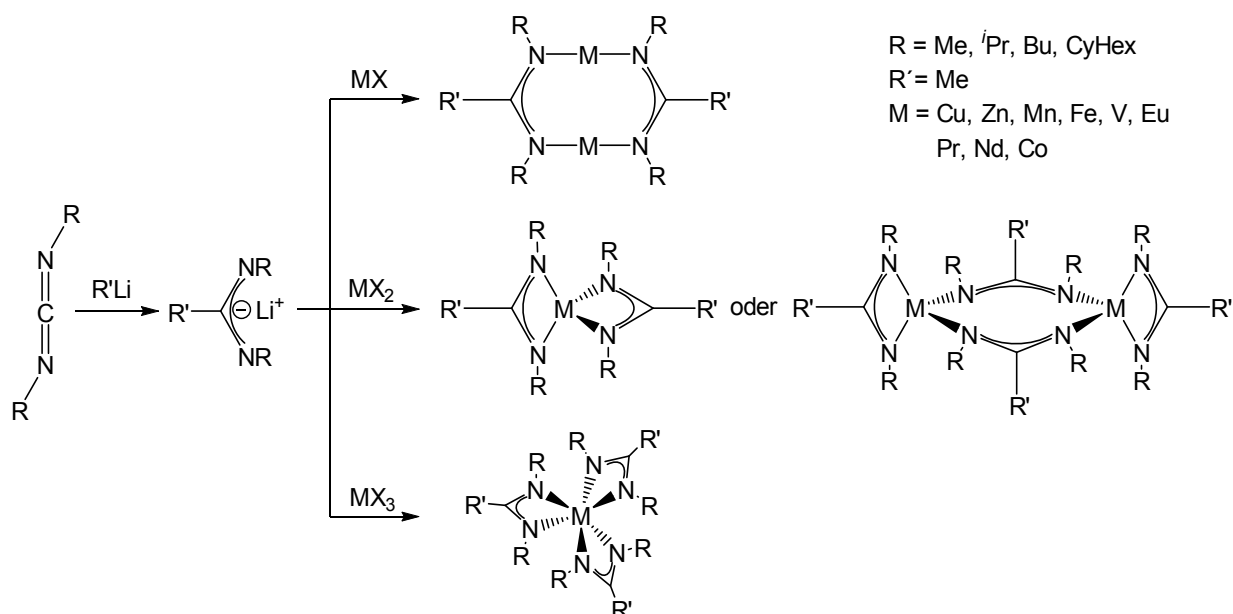
##### 3.1.1 Amidinate

Übergangsmetallamidinate und Metallamidinatkomplexe sind schon seit längerem als Precursoren in CVD- oder ALD-Prozessen im Einsatz. Ziel hier ist es, sehr dünne, einheitliche Metall- oder metallhaltige Filme auf verschiedensten Trägermaterialien aufzubringen; von besonderem Interesse ist dies z.B. im Bereich der Mikroelektronik.  
211-214

Aus diesem Grund sind sowohl die Synthese, als auch das chemische und thermische Zersetzungsverhalten zahlreicher Amidinate bereits sehr gut untersucht.<sup>224-226</sup> Da die thermischen Zersetzungsmechanismen in CVD-Prozessen<sup>48</sup> denen der Nanopartikelsynthese durch thermischen Zersetzung nicht unähnlich sind, stellen die Metallamidinate eine interessante Alternative als Precursoren auf dem Weg zu metallischen Nanopartikeln dar.<sup>212</sup> Ein großer Vorteil den die Amidinate hierbei besitzen ist, dass sie zum einen eine niedrige Zersetzungstemperatur von meist unter 200°C<sup>211-214</sup> aufweisen. Außerdem sind die bei ihrer Zersetzung entstehenden Nebenprodukte gasförmig oder leicht volatil, sodass die nanopartikulären Suspensionen im HV leicht aufgereinigt werden können.<sup>212</sup>

Daher wurden im Folgenden zahlreiche Übergangsmetallamidinate synthetisiert, charakterisiert und auf ihr thermisches Zersetzungsverhalten bzw. ihre Eignung zur Nanopartikelsynthese hin untersucht.

Die Darstellung der Amidinate erfolgte allgemein nach einer bereits seit 1996 in der Literatur bekannten Synthese von nach *B. S. Lim et al.*<sup>211</sup> Hier werden Carbodiimide des Typs  $R-N=C=N-R$  ( $R = \text{Me, Et, CyHex, } ^i\text{Pr}$ ) mit Methyllithium umgesetzt, wobei zunächst das Kohlenstoffatom des Diimins methyliert wird und sich gleichzeitig das Lithiumamidinat bildet. Anschließend wird in einer Salzmetathesereaktion das Lithiumamidinat mit Übergangsmetallchloriden oder –bromiden zu den entsprechenden ÜM-Amidinen umgesetzt. Die Struktur der gebildeten Amidinate ist dabei abhängig von der Wertigkeit des verbrückenden Übergangsmetalls: <sup>211</sup>



Schema 3.1: Schema zur Darstellung der Metallamidinate nach *B. S. Lim et al.*<sup>211</sup>

Die Charakterisierung der dargestellten Amidinate erfolgte u.a. mit Hilfe der  $^1\text{H}$  NMR– und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektroskopie. Exemplarisch ist hier das Spektrum des  $[\text{Cu}(i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  dargestellt:

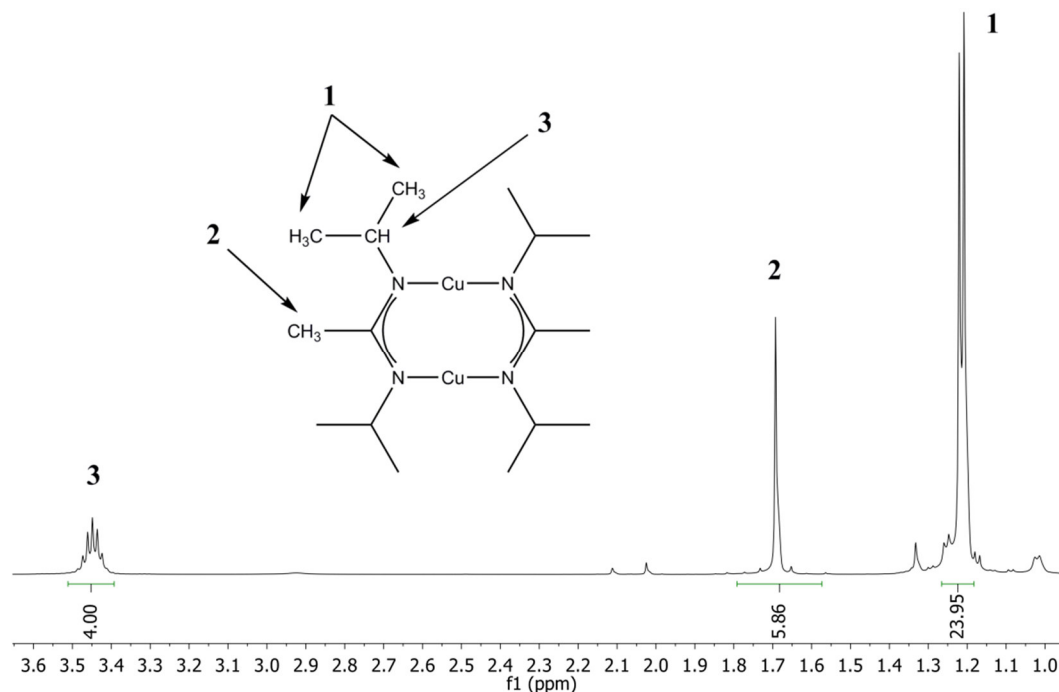
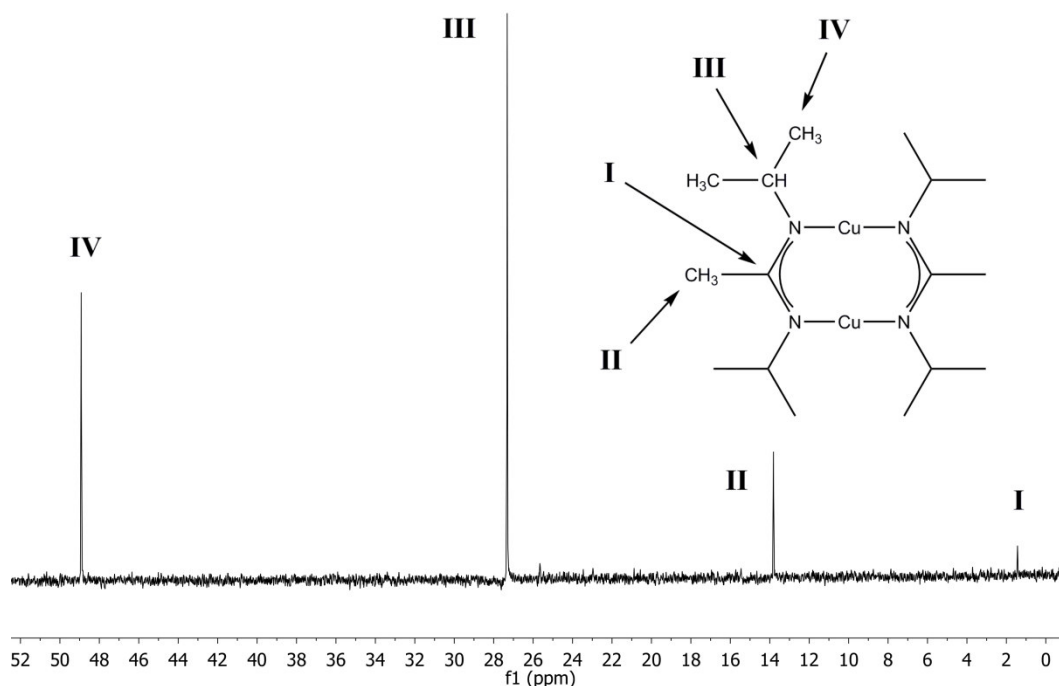


Abbildung 3.1:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500,13 MHz, 297 K) von  $[\text{Cu}(i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>)

Im Kupferamidinat  $[\text{Cu}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  werden jeweils zwei Methylamidinateinheiten durch ein einwertiges Kupferatom terminal verbrückt. Durch diese Anordnung sind sowohl die Protonen der acht Methylgruppen der Isopropylgruppen (**1**), als auch die Protonen der Methylgruppen (**2**) am verbrückenden, tertiären Kohlenstoffatom magnetisch äquivalent.

Die 24 Protonen der beiden Methylgruppen der Isopropylreste (**1**) ergeben hierbei durch Kopplung mit den Protonen ihres angrenzenden tertiären Kohlenstoffatoms ein Dublett; ihre chemische Verschiebung bewegt sich mit  $\delta = 1,25$  ppm in einem für aliphatische Protonen typischen Bereich. Die Protonen der Methylgruppen der beiden  $N,N'$ -Diisopropylacetamidinat-Liganden (**2**) bilden mangels magnetischer Kopplungspartner ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1,68$  ppm aus. Durch Kopplung mit den Protonen der Methylgruppen ergibt sich für das Proton am tertiären Kohlenstoffatom der Isopropylgruppen (**3**) ein Multiplett. Der entschirmende Effekt der Stickstoffatome führt hierbei zu einer Tieffeldverschiebung im Bereich von  $\delta = 3,45$  ppm.



**Abbildung 3.2:**  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125,77 MHz, 298 K) von  $[\text{Cu}(\textit{i}\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>)

Die magnetische Äquivalenz lässt sich auch auf die Kohlenstoffatome des  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  übertragen. Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrums sind daher vier Signale sichtbar. Der Kern des tertiäre Kohlenstoffatoms (I) wird durch die zusätzlichen, delokalisierten Elektronen der  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$  Gruppe abgeschirmt, sodass das Signal hier mit einer Verschiebung von  $\delta = 1,9$  ppm deutlich hochfeldverschoben ist. Dieser Effekt ist auch an der benachbarten Methylgruppe (II) mit einer Verschiebung von  $\delta = 13,9$  ppm sichtbar. Gleichzeitig führt der entschirmende Effekt der Stickstoffatome zu einer leichten Tieffeldverschiebung der Kohlenstoffatome an Position (III) mit  $\delta = 27,1$  ppm und  $\delta = 49,1$  ppm in Position(IV).

Die Metallamidinate stellen eine zum Teil hydrolytisch empfindliche Verbindungsklasse dar. Allerdings ist das Hydrolyseverhalten noch nicht hinreichend untersucht. So konnte durch gezielte Umsetzung des Lithiumamidinats  $[\text{Li}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]$  mit der entsprechenden equimolaren Menge Wassers und anschließende Aufreinigung des Hydrolyseprodukts durch Sublimation das *N*-(1-(Dimethyl-14-azanyliden)ethyl)propan-2-amin als farblose Kristalle erhalten werden. Diese waren für die Röntgenstrukturbestimmung geeignet:<sup>228</sup>

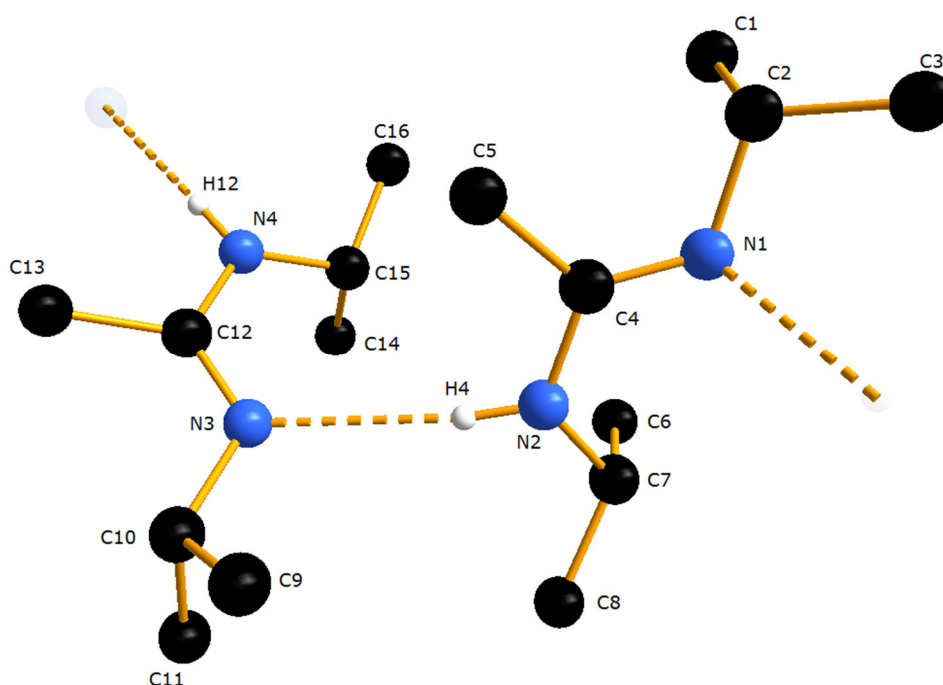
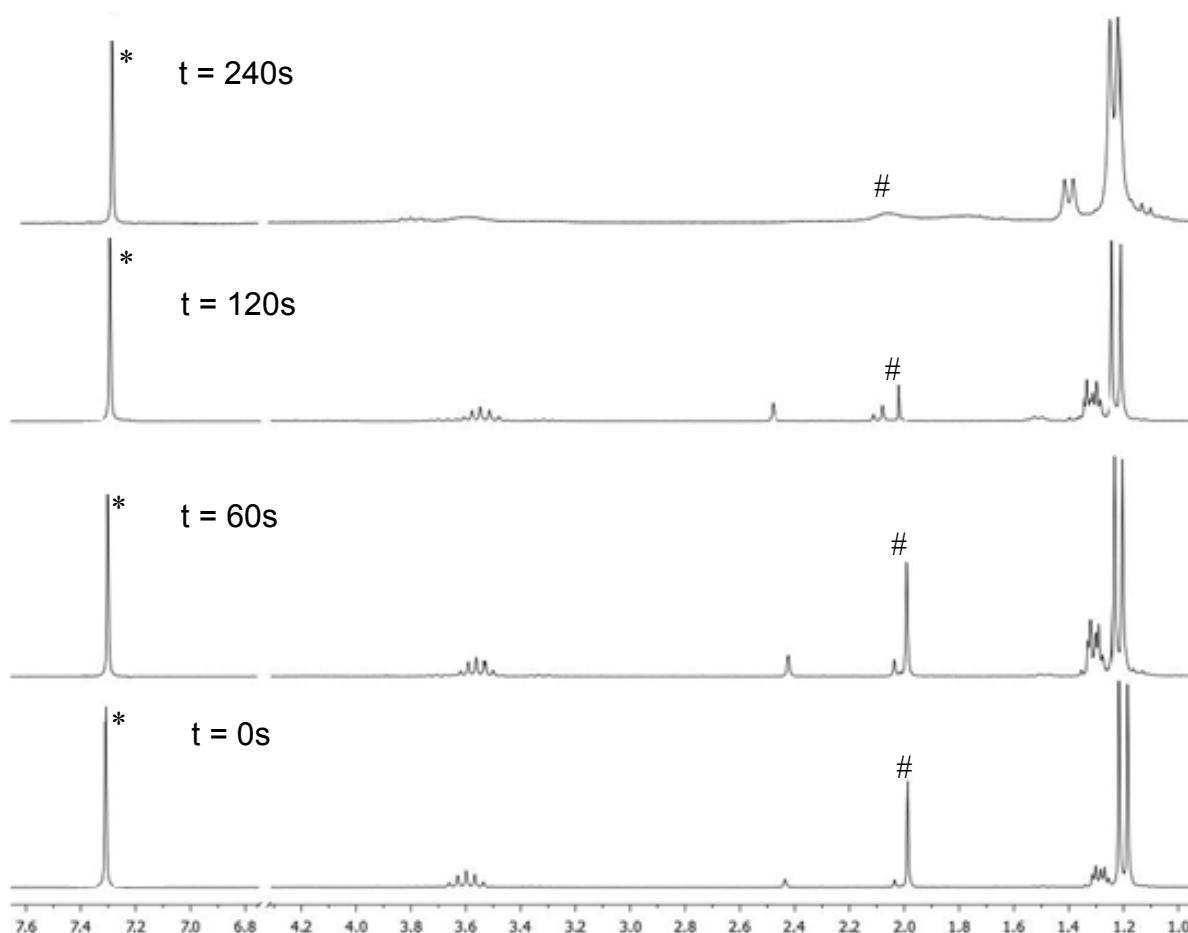


Abbildung 3.3: Darstellung des *N*-(1-(Dimethyl-14-azanyliden)ethyl)propan-2-amin (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>228</sup>)



Das *N*-(1-(Dimethyl-4-azanylidene)ethyl)propan-2-amin kristallisiert hierbei in einer interessanten Struktur. Dabei werden zwei unabhängige Moleküle ( $Z' = 2$ ) über eine  $N4-H4 \cdots N1$  Wasserstoffbrückenbindung miteinander verbunden und formen dabei eine asymmetrische Einheit. Dabei entsteht eine sog.  $Z' > 1$  Struktur. In  $Z' > 1$  Strukturen befindet sich ein wesentlicher Molekülteil mehr als einmal in der asymmetrischen Einheit. Dabei sind Lösungsmittelmoleküle oder kleinen Gegenionen in der Regel von der Definition ausgeschlossen.<sup>228</sup>

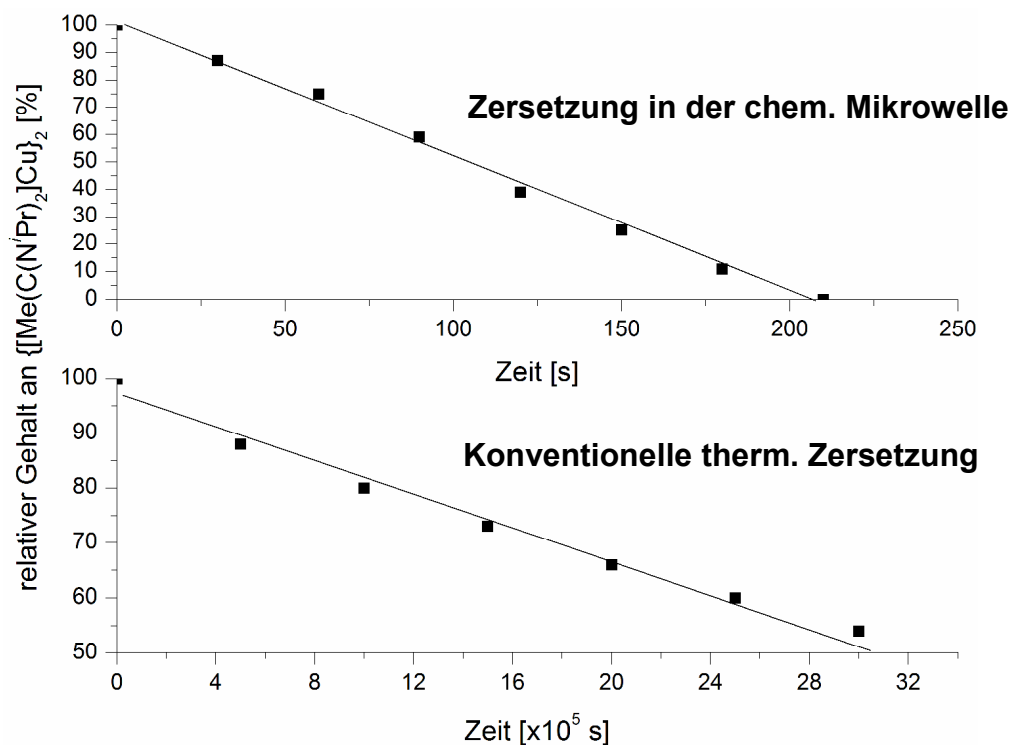
In einem weiteren Schritt wurde das thermische Zersetzungsverhalten des  $[Cu(^iPr_2-MeAMD)]_2$  untersucht. Hierbei wurde zunächst das thermische Zersetzungsverhalten durch konventionelles Heizen im Vergleich zur Zersetzung in der chemischen Mikrowelle untersucht. *Barry und Gordon* zeigten bereits 2005, dass eine Zersetzung des  $[Cu(^iPr_2-MeAMD)]_2$  durch konventionelles Heizen auf 220°C möglich ist.<sup>212</sup> Der Grad der Zersetzung wurde mit Hilfe der  $^1H$  NMR-Spektroskopie bestimmt. Durch intramolekulare Reduktion kommt es während der Zersetzung zur Abspaltung von Methan, sodass das Signal der Methylprotonen der  $N-C(CH_3)-N$  Gruppe (**2**) abnimmt. Durch Vergleich der Integrale dieser gut isolierten Gruppe (**#**) bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1,68$  ppm mit den Restprotonensignalen des Lösungsmittels ( $C_6D_6$ ,  $\delta = 7,3$  ppm) lässt sich der relative Gehalt des unzersetzten  $[Cu(^iPr_2-MeAMD)]_2$  bestimmen:



**Abbildung 3.4:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 200.771 MHz, 298 K) einer Zersetzungsserie von  $[\text{Cu}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})]_2$  bei  $220^\circ\text{C}$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  bei 150 W, \* Restprotonensignal  $\text{C}_6\text{D}_6$  # Signal der  $\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{N}$  Methylgruppe. Lösungen von  $[\text{Cu}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})]_2$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  wurden in druckdicht verschlossenen Mikrowellengefäßen in der chemischen Mikrowelle unterschiedlich lange (Serie von je 30s) auf  $220^\circ\text{C}$  erhitzt und anschließend schlagartig abgekühlt, um eine Weiterreaktion zu unterbinden. Von allen Proben wurden  $^1\text{H}$  NMR-Spektren erstellt, indem man eine 50 mg Probe in 0.65 mL deuteriertem Benzol löste. Die Intensität des isolierten Peaks bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = 1.91$  ppm wurde mit der relativen Intensität des Restprotonensignals des  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $\delta = 7.3$  ppm verglichen (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>)

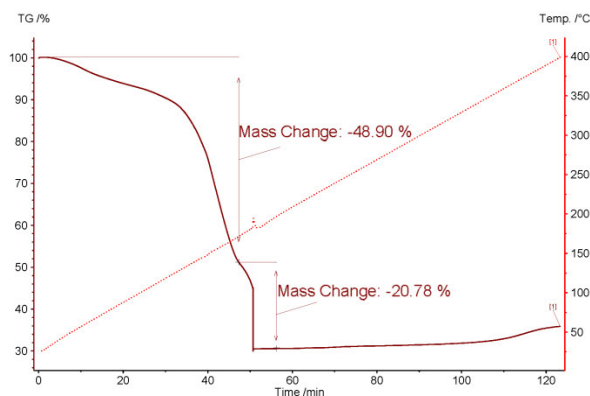
Vergleicht man die Zersetzungsgeschwindigkeiten des  $[\text{Cu}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})]_2$  der klassischen, thermischen Zersetzung mit der der mikrowellengestützten Zersetzung, so fällt auf, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit in der Mikrowelle um den Faktor  $10^5$  höher ist. Auch ist die Zersetzung des Precursors verläuft vollständiger. Bereits nach 220 Sekunden hat sich der Precursor fast vollständig zersetzt, während durch klassisches Heizen bei  $220^\circ\text{C}$  auch nach mehreren Tagen erst 50% des Precursors zersetzt worden sind.

Dies liegt an dem hohen Wirkungsquerschnitt der Ionischen Flüssigkeiten (hier [BMIm][BF<sub>4</sub>]) mit der Mikrowellenstrahlung, was zu einer starken Wärmeinduktion direkt im Reaktionsmedium führt (hot spots) und die sehr schnelle Zersetzung der Precursoren begünstigt. Daher ist der Einsatz Ionischer Flüssigkeiten als Reaktions- und Stabilisierungsmedium zur Nanopartikelsynthese in Kombination mit der mikrowellengestützten Zersetzung eine sehr vielversprechende und häufig angewendete Methode.

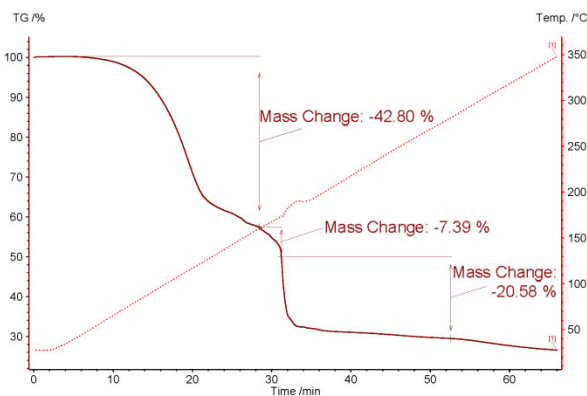


**Abbildung 3.5: Zersetzungsserie von  $[Cu(iPr_2-MeAMD)]_2^{212}$  (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>)**

Weiterführend wurde für viele der eingesetzten Amidinat-Precursoren ihr jeweiliges Zersetzungsverhalten thermogravimetrisch untersucht. Hierbei zeigten sich zum Teil erhebliche Unterschiede bei der Zersetzungstemperatur (ZT) der einzelnen Amidinate. Während sich beispielsweise das Eisenamidinat ( $[Fe_2(\mu-iPr-MeAMD)_2-(n^2-iPr-MeAMD)_2]$ ) bereits bei 130 °C zersetzt, so geschieht dies beim Manganamidinat ( $[Mn_2(\mu-iPr-MeAMD)_2-(n^2-iPr-MeAMD)_2]$ ) erst ab 215 °C.

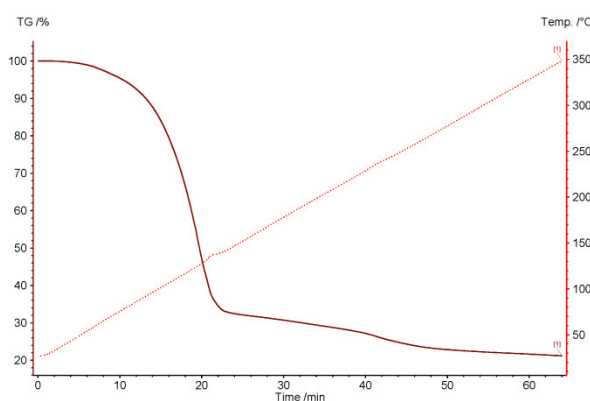


**Abbildung 3.6:** TGA von  $[\text{Cu}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]$ , 25-400 °C, 3 K/min, ZT = 185 °C,  $\Delta m(\text{Theorie; real}) = 69; 69 \%$ .

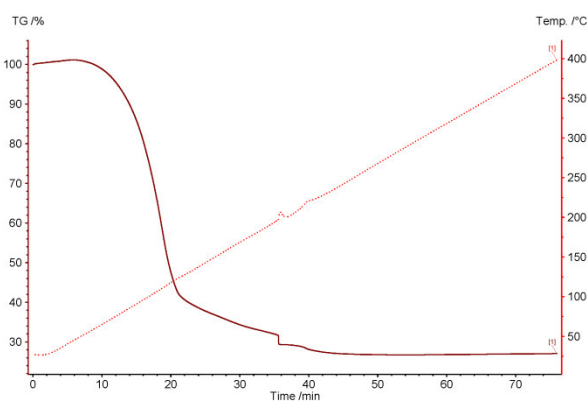


**Abbildung 3.7:** TGA von  $[\text{Co}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]$ , 25-350 °C, 5 K/min, ZT = 180 °C,  $\Delta m(\text{Theorie; real}) = 83; 74 \%$ .

Die stufigen Verläufe deuten hierbei auf die Bildung von Intermediaten hin, die sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen. Während sich das genannte Kupferamidinat innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs mit einem detektierten Massenverlust von 69 % (i. d. Theorie: 69 %) vollständig zersetzt hat, so war dies beim Cobaltamidinat nicht der Fall. Hier nahm die Masse der Probe um rund 74% ab, der Theorie nach läge erst ab einem Massenverlust von 83 % elementares Cobalt vor.



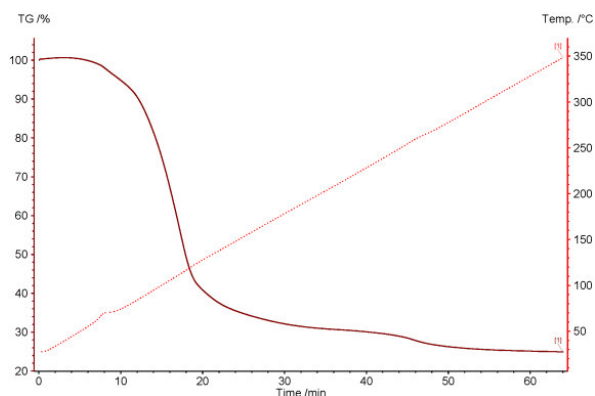
**Abbildung 3.8:** TGA von  $[\text{Ni}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]$ , 25-350 °C, 5 K/min, ZT = 135 °C,  $\Delta m(\text{Theorie; real}) = 83; 79 \%$ .



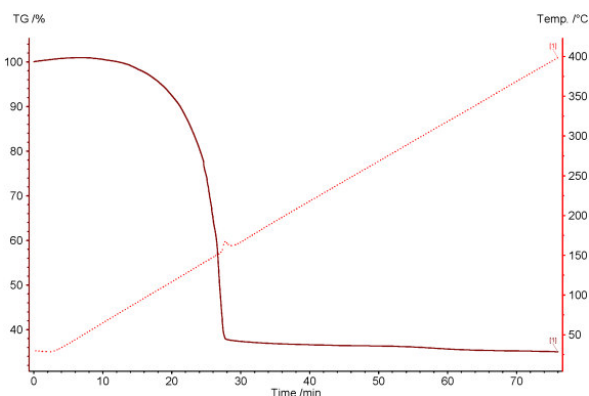
**Abbildung 3.9:** TGA von  $[\text{Mn}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]$ , 25-400 °C, 5 K/min, ZT = 205 °C,  $\Delta m(\text{Theorie; real}) = 84; 74 \%$ .

Die Messungen ergaben also in beiden Fällen eine unvollständige Zersetzung der Proben.

Während das Nickelamidinat noch zu 79 % (i. d. Theorie: 83 %) an Masse verlor, so waren es im Falle des Manganamidinats (relativ betrachtet) nur 74 % von i. d. Theorie möglichen 84 %. Die Auswertung der beiden unten stehenden Messungen ergab auch in diesen beiden Fällen eine unvollständige Zersetzung. Sie lag für das Eisenamidinat bei 75 % von maximal möglichen 83 % und für das Praseodymamidinat bei 65 % (i. d. Theorie: 70 %).

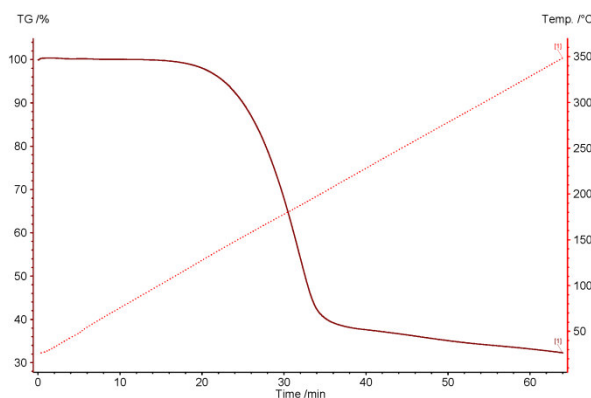


**Abbildung 3.10:** TGA von  $[\text{Fe}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]_2$ , 25-350 °C, 5 K/min, ZT = 130 °C,  $\Delta m(\text{Theorie; real}) = 83; 75 \%$ .



**Abbildung 3.11:** TGA von  $[\text{Pr}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_3]_3$ , 25-400 °C, 5 K/min, ZT = 160 °C,  $\Delta m(\text{Theorie; real}) = 70; 65 \%$ .

Während der Probenmessung ist ein kurzer Luftkontakt unvermeidlich. Eine Zunahme der Masse unmittelbar nach Beginn der Messung, wie beim Mangan-Eisen- und Praseodymamidinat zu beobachten, deutet somit auf eine starke Neigung der Verbindung zur Oxidation mit Luftsauerstoff hin. Die dabei gebildeten Oxide sind thermisch sehr stabil und zersetzen sich nicht im gewählten Temperaturbereich.



**Abbildung 3.12: TGA von [Cu(Cy<sub>2</sub>-MeAMD)]<sub>2</sub>, 25-350 °C, 5 K/min, ZT = 160 °C,  $\Delta m$ (Theorie; real) = 87; 68 %.**

Um die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten so gering wie möglich zu halten und dennoch eine möglichst vollständige und vergleichbare Umsetzung der Precursoren gewährleisten zu können wurde auf Basis dieser TGA-Messungen eine Temperatur von 230 °C bei allen durchgeführten mikrowellengestützten NP-Synthesen gewählt.

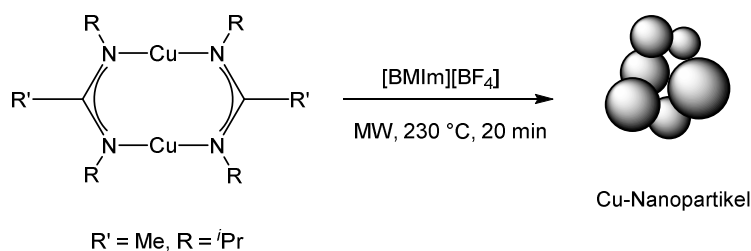
**Tabelle 3.1: Thermische Eigenschaften der Übergangsmetallamidinate**

| ÜM-Amidinat                                             | Zersetzungspunkt [°C] | $\Delta m_{TGA}$<br>gemessen/berechnet |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------|
| [Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 185                   | 69 / 69                                |
| [Cu(Cy <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub>               | 195                   | 84 / 79                                |
| [Zn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 191                   | 83 / 77                                |
| [Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 180                   | 83 / 78                                |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 135                   | 83 / 79                                |
| [V( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub>  | 175                   | 85 / 82                                |
| [Mn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 220                   | 81 / 74                                |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 130                   | 83 / 75                                |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub> | 160                   | 70 / 66                                |

## 3.2 Synthese der Nanopartikel

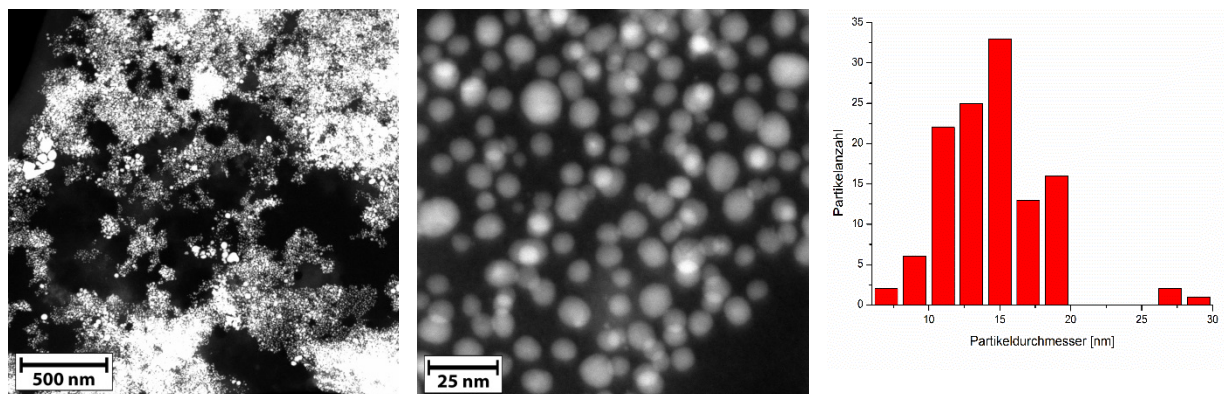
### 3.2.1 Zersetzung von $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  (siehe *Tabelle 5.3*) in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril im Ultraschallbad resuspendiert (Acetonitril ist in der Lage Partikel kurzzeitig zu stabilisieren).<sup>229, 230</sup> Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung der IL dreimal wiederholt.



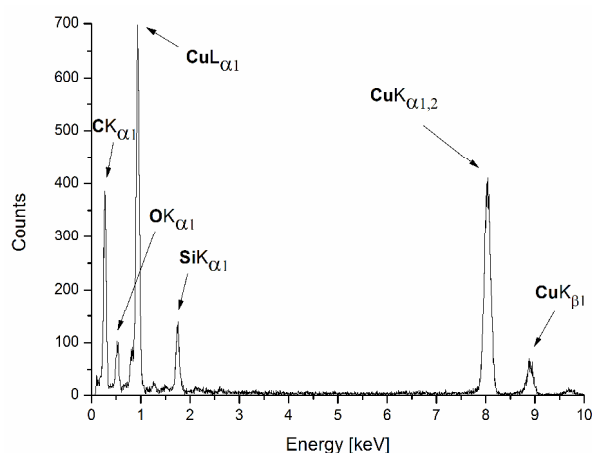
**Schema 3.2: Darstellung der Cu-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).**

Durch die mikrowellengestützte, thermische Zersetzung des  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  wurde eine tiefrote Dispersion von elementaren Kupfer-NPs erhalten. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und der Pulverdiffraktometrie. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt.

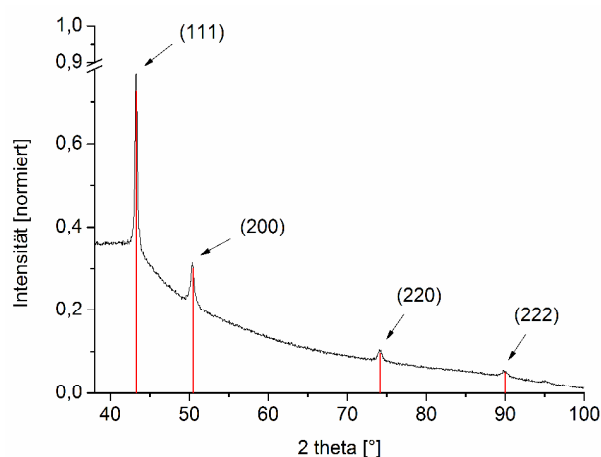


**Abbildung 3.13:** HAADF-STEM (links, Mitte) und Größenverteilung der Cu-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]. 120 Partikel ausgezählt, 7 bis 28 nm, ( $\bar{\phi} = 14 \pm 4$  nm) (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*).

Die erstellten HAADF-STEM-Aufnahmen (Abbildung 3.13:) zeigen die erhaltenen Kupfer-Nanopartikel als sphärische, homogen verteilte Partikel mit einem typischen Durchmesser von 7 bis 28 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt hier bei  $14 \pm 4$  nm und ist somit recht schmal verteilt. Großtechnisch durch thermische Zersetzung von Kupferhalogeniden oder Laserablation erzeugte Cu-NPs haben häufig Größen von 200-250 nm.<sup>231, 232</sup>



**Abbildung 3.14:** EDX-Spektrum der Cu-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]). (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)



**Abbildung 3.15:** PXRD der Cu-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]), Referenz: COD-Database Nr. 9013014. (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

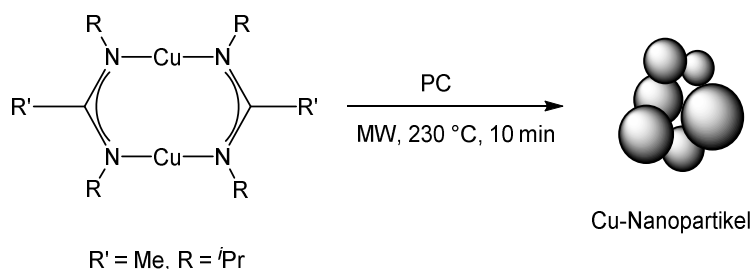


Das in *Abbildung 3.14* zu sehende EDX-Spektrum entsteht im Elektronenmikroskop durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe und dient der qualitativen Analyse der Probe. Neben den charakteristischen Emissionssignalen des Kupfers (**CuL<sub>α1</sub>**, **CuK<sub>α1,2</sub>** und **CuL<sub>β1</sub>**) sind auch Signale des Kohlenstoffsupports des Grids erkennbar. Das Signal des Siliciums bei 1,8 eV entsteht durch geringe Siliciumanteile in der Probe. Diese entstehen durch die Reaktion der Ionischen Flüssigkeit mit dem Glas des Reaktionsgefäßes bei den hohen Temperaturen während der Synthese in der chemischen Mikrowelle. Das Signal bei 0,52 eV lässt sich dem Emissionssignal des Sauerstoffs (**OK<sub>α1</sub>**) zuordnen. Dies lässt allerdings nicht etwa auf einen gewissen oxidischen Anteil der Probe schließen. Ein schwaches Sauerstoff-Signal ist bei allen EDX-Messungen allgegenwärtig und sogar bei Edelmetall-Proben und reinen Kohlenstoff-Grids zu finden. Es rührt in der Regel von Oberflächenadsorbaten wie Wasser oder Kohlenstoffdioxid her, die sich kaum von der Oberfläche entfernen lassen.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm der ausgefällten Nanopartikel zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.15*) lässt sich die Probe als elementare Kupferpartikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, COD-Datenbank, Raumgruppe: F m -3 m (225), fcc), überein. Die Probe liegt phasenrein vor.

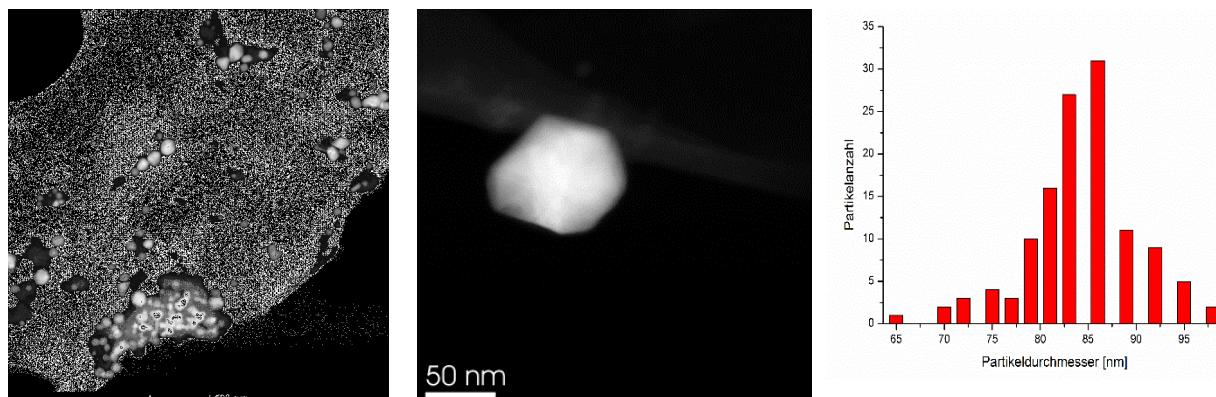
### 3.2.2 Zersetzung von $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$ in Propylencarbonat

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  (siehe *Tabelle 5.3*) in dem organischen Carbonat Propylencarbonat über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Diethylether ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril im Ultraschallbad resuspendiert (Diethylether ist in der Lage Partikel kurzzeitig zu stabilisieren).<sup>229, 230</sup> Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung des Propylencarbonats dreimal wiederholt.



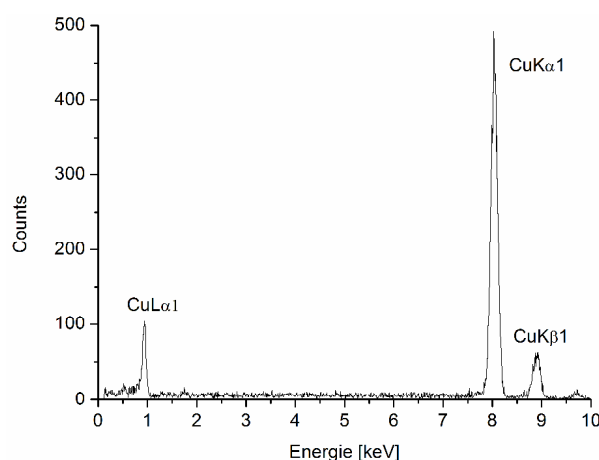
**Schema 3.3: Darstellung der Cu-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  in PC.**

Durch die mikrowellengestützte, thermische Zersetzung des  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  in Propylencarbonat wurde eine tiefrote Dispersion von elementaren Kupfer-NPs erhalten. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und der Pulverdiffraktometrie. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt.

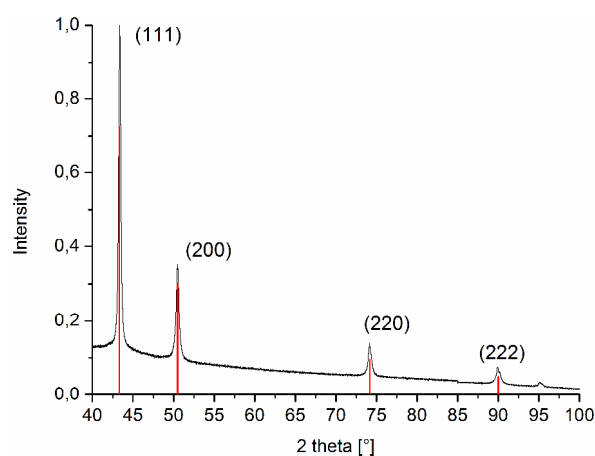


**Abbildung 3.16:** HAADF-STEM (links, Mitte) und Größenverteilung der Cu-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus PC. 124 Partikel ausgezählt, 65 bis 98 nm, ( $\bar{\phi} = 85 \pm 15$  nm) (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*).

Die erstellten HAADF-STEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.16*) zeigen die erhaltenen Kupfer-Nanopartikel als sphärische, homogen verteilte Partikel mit einem typischen Durchmesser von 65 bis 98 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt hier bei  $85 \pm 15$  nm und ist somit recht schmal verteilt.



**Abbildung 3.17:** EDX-Spektrum der Cu-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]). (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)



**Abbildung 3.18:** PXRD der Cu-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus PC), Referenz: COD-Database Nr. 9013014. (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

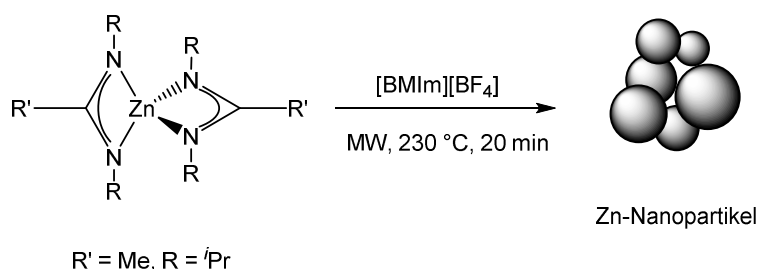
Das in *Abbildung 3.17* zu sehende EDX-Spektrum entsteht im Elektronenmikroskop durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe und dient der qualitativen Analyse der Probe.

Neben den charakteristischen Emissionssignalen des Kupfers (**CuL<sub>α1</sub>**, **CuK<sub>α1,2</sub>** und **CuL<sub>β1</sub>**) sind auch Signale des Kohlenstoffsupports des Grids erkennbar. Das Signal des Siliciums bei 1,8 eV entsteht durch geringe Siliciumanteile in der Probe. Diese entstehen durch die Reaktion der Ionischen Flüssigkeit mit dem Glas des Reaktionsgefäßes bei den hohen Temperaturen während der Synthese in der chemischen Mikrowelle. Das Signal bei 0,52 eV lässt sich dem Emissionssignal des Sauerstoffs (**OK<sub>α1</sub>**) zuordnen. Dies lässt allerdings nicht etwa auf einen gewissen oxidischen Anteil der Probe schließen. Es rührt in der Regel von Oberflächenabsorbaten wie Wasser oder Kohlenstoffdioxid her, die sich kaum von der Oberfläche entfernen lassen.

Auch hier war es möglich ein Pulverdiffraktogramm zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.18*) lässt sich die Probe als elementare Kupferpartikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, COD-Datenbank, Raumgruppe:  $Fm\bar{3}m$  (225), fcc), überein. Die Probe liegt phasenrein vor.

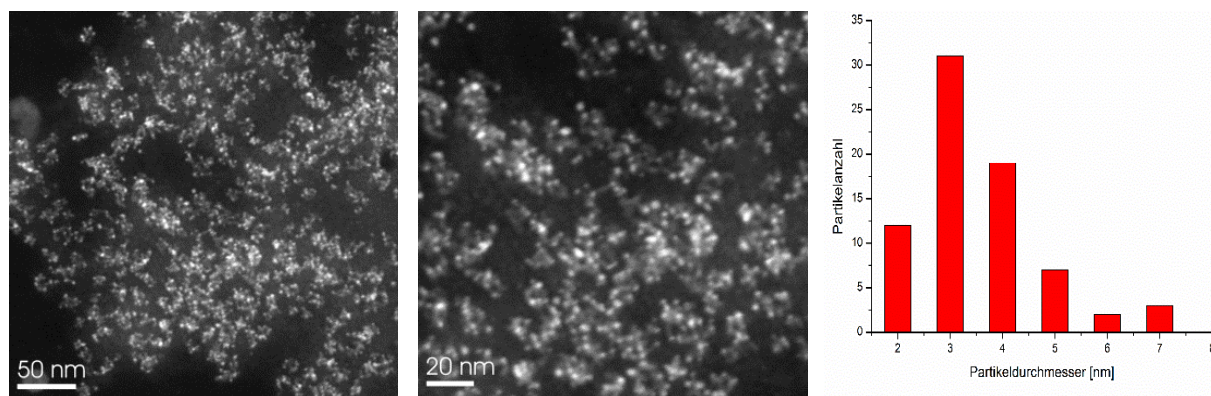
### 3.2.3 Zersetzung von $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril im Ultraschallbad resuspendiert (Acetonitril ist in der Lage Partikel kurzzeitig zu stabilisieren).<sup>229, 230</sup> Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung der IL dreimal wiederholt.



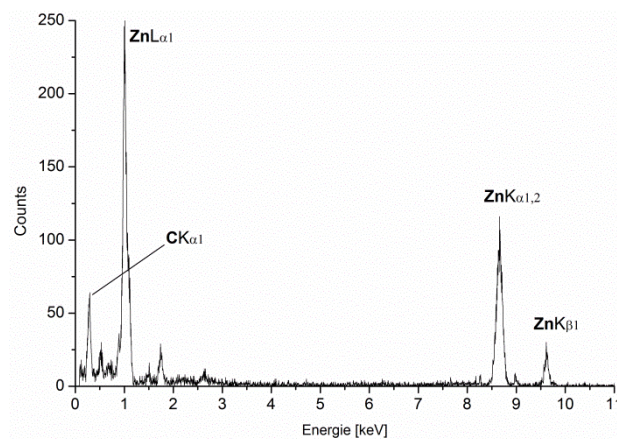
**Schema 3.4:** Darstellung der Zn-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Durch die mikrowellengestützte, thermische Zersetzung des  $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  wurde eine blaßgelbe Dispersion von elementaren Zink-NPs erhalten. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt.

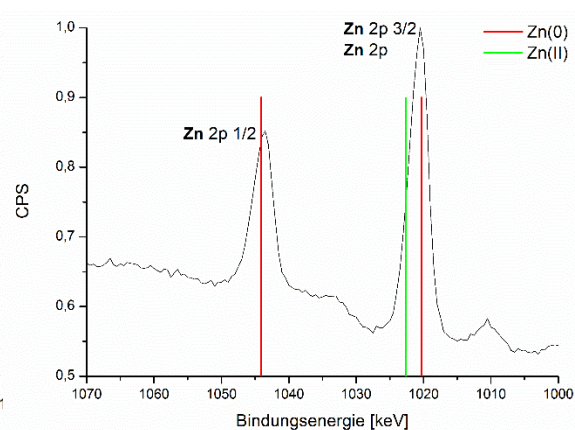


**Abbildung 3.19:** HAADF-STEM (links, Mitte) und Größenverteilung der Zn-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]. 74 Partikel ausgezählt, 2 bis 7 nm, ( $\bar{\phi} = 3 \pm 1$  nm) (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*).

Die erstellten HAADF-STEM-Aufnahmen (Abbildung 3.13:9) zeigen die erhaltenen Zink-Nanopartikel als sphärische, homogen verteilte Partikel mit einem typischen Durchmesser von 2 bis 7 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt hier bei  $3 \pm 1$  nm und ist somit recht schmal verteilt.



**Abbildung 3.20:** EDX-Spektrum der Zn-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]) (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*).



**Abbildung 3.21:** XP-Spektrum der Zn-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]), Referenz: Zn2p3/2 (Zn 0): 1020, Referenz:<sup>215</sup> Zn2p3/2 (Zn II): 1022,5 (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

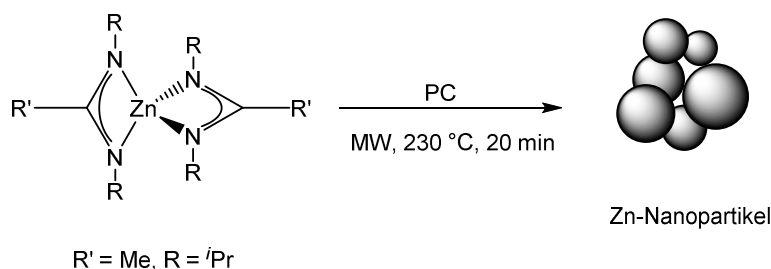
Das EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Cobalt (**ZnL<sub>α1</sub>**, **ZnK<sub>α1,2</sub>** und **ZnK<sub>β1</sub>**) auch deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf. Diese entstehen zwangsläufig durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids, die der Fixierung der Probe dienen (siehe *Kapitel 5.3.12*). Eine Oxidation der Probe ist nicht feststellbar.

Des Weiteren war es möglich ein Photoelektronenspektrum (XPS) der ausgefällten Nanopartikel zu erhalten. Bei der Photoelektronenspektroskopie handelt es sich um eine Messmethode, die auf dem äußeren Photoeffekt beruht.<sup>217</sup> Wird ein Gas oder ein Festkörper mit elektromagnetischer Strahlung einer bekannten Energie ( $E_{\text{Photon}}$ ) bestrahlt, so emittieren diese Stoffe Elektronen der kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}}$ ).<sup>217</sup> Die Energie dieser Elektronen ist nicht nur elementspezifisch, sondern auch abhängig davon in welchem Oxidationszustand sich ein Element befindet. Auch die chemischen Bindungspartner haben einen Einfluss auf die Energie der emittierten Elektronen.<sup>217</sup> So lassen sich also über die Bandenlage der detektierten Elektronen Rückschlüsse auf den Oxidationszustand und die Bindungspartner eines Atoms ziehen. Anhand des XP-Spektrums lässt sich die Probe als elementare Zink(0)-Partikel identifizieren. Die Energie der detektierten Elektronen aus dem **Zn2p<sub>3/2</sub>**-Orbital stimmt exakt mit der erwarteten Referenz 1019 eV überein (*Abbildung 3.21*: rot). Würden die Zink-Partikel also in einem anderen Oxidationszustand vorliegen (z.B. ZnO) wäre die Energie der detektierten Elektronen aus dem **Zn2p<sub>3/2</sub>**-Orbital mit 1022,5 eV tieffeld verschoben.<sup>233</sup> Es lässt sich also zweifelsfrei sagen, dass es sich bei den gebildeten Partikeln um elementare Zink(0)-Partikel handelt.

Es war nicht möglich von der vorliegenden Probe ein Pulverdiffraktogramm zu erhalten. Dies liegt nicht etwa an mangelnder Kristallinität der Probe, sondern an der Größe der erhaltenen Partikel: Bewegt sich die Partikelgröße in einem Bereich zwischen 1 und 3 nm (oder darunter) so befinden sich nur sehr wenige Atome in dem Partikel. In solchen clusterartigen Partikeln sind daher auch nur sehr wenige Elementarzellen im Translationsgitter vorhanden. Dies führt dazu, dass der Röntgenstrahl mit einer relativ großen Wellenlänge von  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  nicht in der Lage ist mit den Atomen des Partikels zu wechselwirken, sodass keine detektierbare Röntgenbeugung stattfindet.

### 3.2.4 Zersetzung von $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in Propylencarbonat (PC)

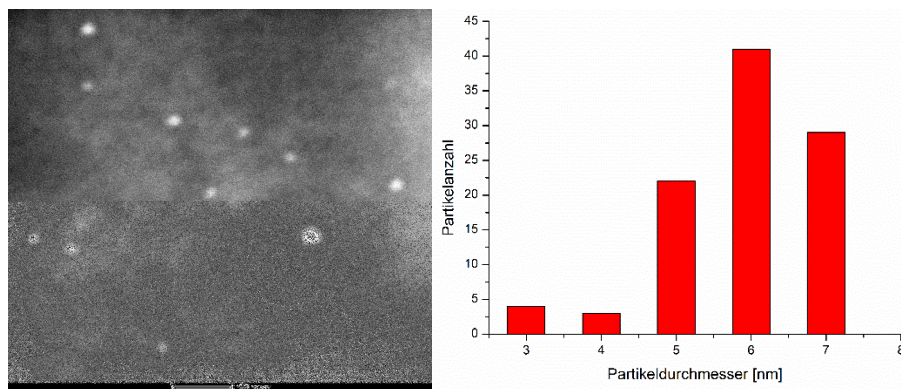
In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in dem organischen Carbonat Propylencarbonat (PC) über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril im Ultraschallbad resuspendiert (Acetonitril ist in der Lage Partikel kurzzeitig zu stabilisieren)<sup>229, 230</sup> Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung des Carbonats dreimal wiederholt.



**Schema 3.5: Darstellung der Zn-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in PC.**

Durch die mikrowellengestützte, thermische Zersetzung des  $[\text{Zn}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in dem organischen Carbonat Propylencarbonat (PC) wurde eine gelb-weiße Dispersion von elementaren Zink-NPs erhalten. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und der Pulverdiffraktometrie. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt.



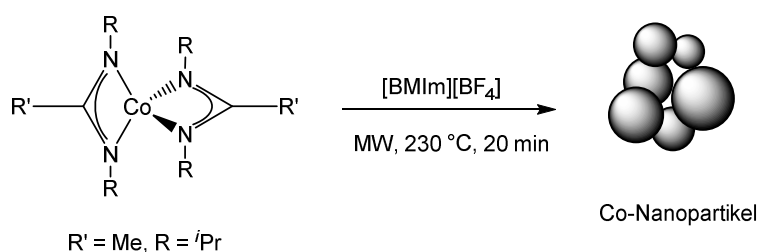


**Abbildung 3.22** HAADF-STEM (links, Mitte) und Größenverteilung der Zn-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus PC. 99 Partikel ausgezählt, 3 bis 7 nm, ( $\bar{\phi} = 6 \pm 4$  nm) (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*).

Die erstellten HAADF-STEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.13:*) zeigen die erhaltenen Zink-Nanopartikel als sphärische, homogen verteilte Partikel mit einem typischen Durchmesser von 3 bis 7 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt hier bei  $6 \pm 4$  nm und ist somit recht weit verteilt. Im Vergleich zu den Partikeln aus [BMIm][BF<sub>4</sub>] sind die erhaltenen Partikel aus Propylencarbonat etwas größer; auch ist die Homogenität der Partikelgröße größer als in der Ionischen Flüssigkeit.

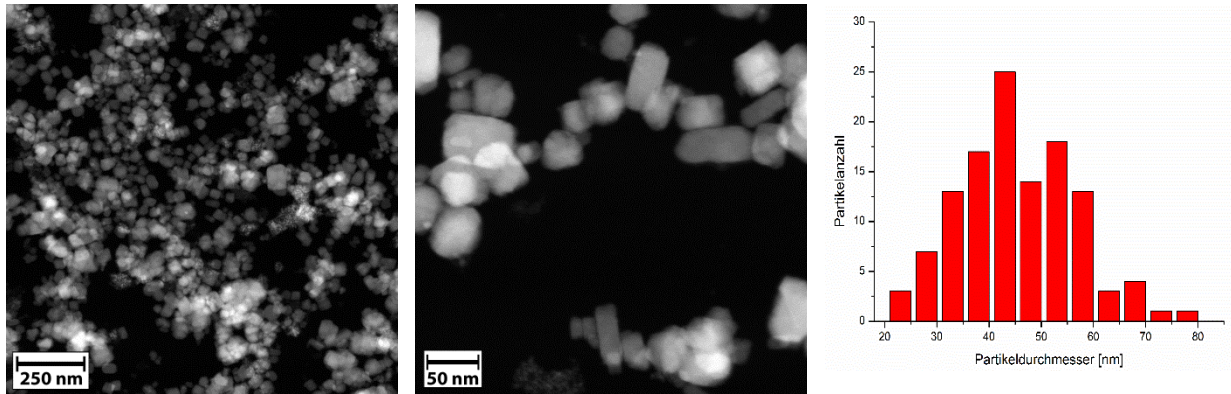
### 3.2.5 Zersetzung von $[\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei  $230^\circ\text{C}$  und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril im Ultraschallbad resuspendiert (Acetonitril ist in der Lage Partikel kurzzeitig zu stabilisieren).<sup>229, 230</sup> Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung der IL dreimal wiederholt.



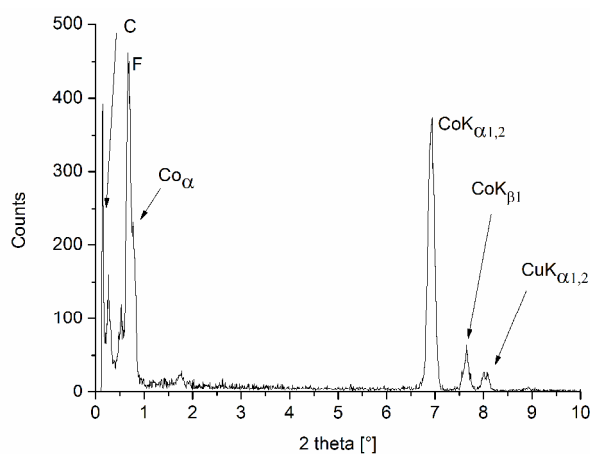
**Schema 3.6:** Darstellung der  $\text{CoF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Bei der mikrowellengestützten Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Co}(^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  nach *Schema 3.6* wurden, entgegen der Erwartung, keine elementaren Cobalt-NPs, sondern schwarze  $\text{CoF}_2$ -NPs erhalten. Da keine andere Fluoridquelle als die Ionische Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  vorhanden war (Fluoridgehalt der IL siehe Kapitel 3.4) und die  $\text{CoF}_2$  Partikel quantitativ entstanden sind, muss eine Reaktion des Precursors oder der bereits gebildeten Co-Partikel mit dem  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  stattgefunden haben, wobei sich die  $\text{CoF}_2$  Partikel bildeten. Dieser Effekt, bei der fluorhaltige Ionische Flüssigkeiten nicht nur als Reaktionsmedium und Stabilisator dienen, sondern auch eine Fluoridquelle für die Reaktion darstellen ist bereits in der Literatur bekannt.<sup>234</sup>

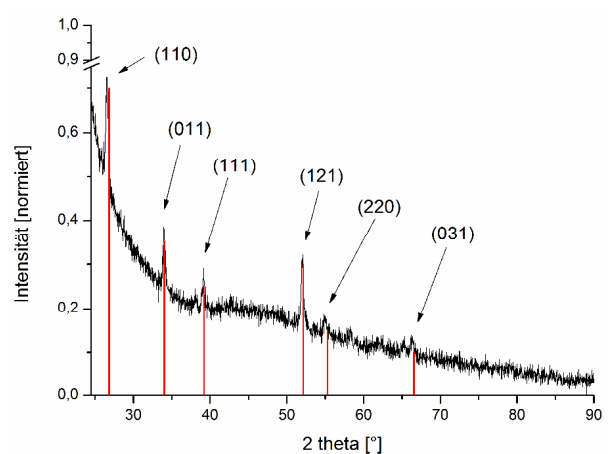


**Abbildung 3.23:** HAADF-STEM (links) und Größenverteilung der CoF<sub>2</sub>-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]. 119 Partikel ausgezählt, 20 bis 77 nm, ( $\bar{\phi} = 42,9 \pm 11,0$  nm).

Die erstellten HAADF-STEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.23*) zeigen die erhaltenen, quaderförmigen CoF<sub>2</sub>-Nanopartikel in einer recht breiten Größenverteilung von 20 bis 77 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $42,9 \pm 11,0$  nm. Elementare Cobaltpartikel zum Vergleich, lassen sich technisch in der Gasphase in Größenordnungen von 20-60 nm herstellen.<sup>235</sup>



**Abbildung 3.24:** EDX-Spektrum der CoF<sub>2</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]).



**Abbildung 3.25:** PXRD der CoF<sub>2</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]), Referenz: COD-Database Nr. 9009073.

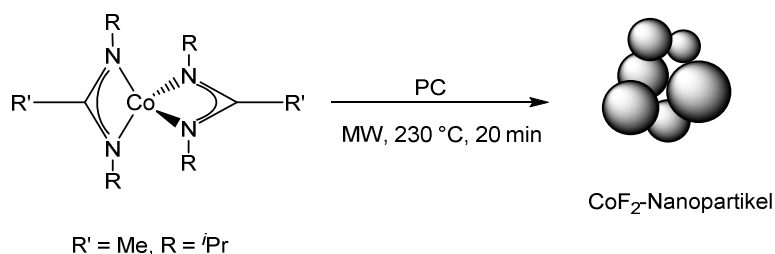
Das in *Abbildung 3.24* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Cobalt (**Co**<sub>L $\lambda$ 1</sub>, **Co**<sub>L $\beta$ 3</sub>, **Co**K <sub>$\alpha$ 1</sub> und **Co**K <sub>$\beta$ 1</sub>) und Fluor (**FK** <sub>$\alpha$ 1</sub>) auch deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf. Diese entstehen zwangsläufig durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids, die der Fixierung der Probe dienen.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm der ausgefällten Nanopartikel zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.25*) lässt sich die Probe als Cobalt(II)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, COD-Datenbank, Raumgruppe: P 42/m n m (136), tetragonal, Rutil-Struktur), überein. Die Probe liegt phasenrein vor.

CoF<sub>2</sub> wurde bisher nur als dünner Film mittels CVD Prozessen auf Elektroden für Li-Ionen Akkus aufgebracht.<sup>236</sup>

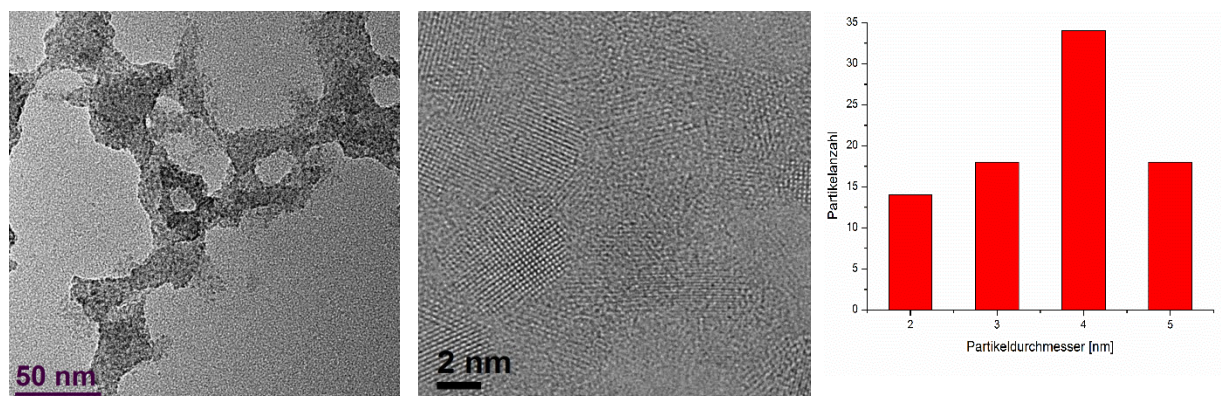
### 3.2.6 Zersetzung von $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in Propylencarbonat (PC)

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in dem organischen Carbonat Propylencarbonat über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril im Ultraschallbad resuspendiert (Acetonitril ist in der Lage Partikel kurzzeitig zu stabilisieren).<sup>229, 230</sup> Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung der IL dreimal wiederholt.



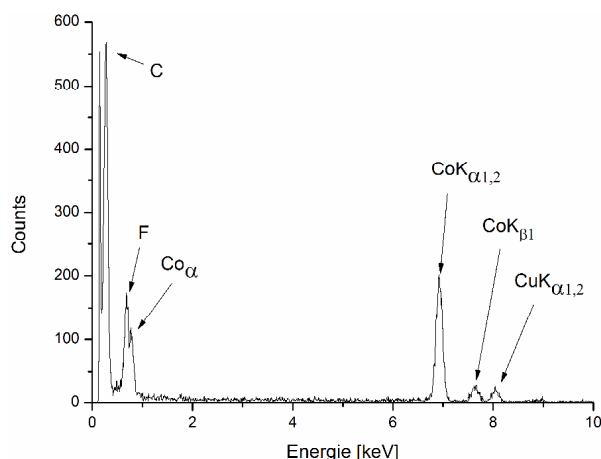
**Schema 3.7: Darstellung der  $\text{CoF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in Propylencarbonat.**

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Co}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in Propylencarbonat nach *Schema 3.7* konnten Co-NPs als dunkelviolette Dispersion erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Der Oxidationszustand der Partikel wurde anhand der Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

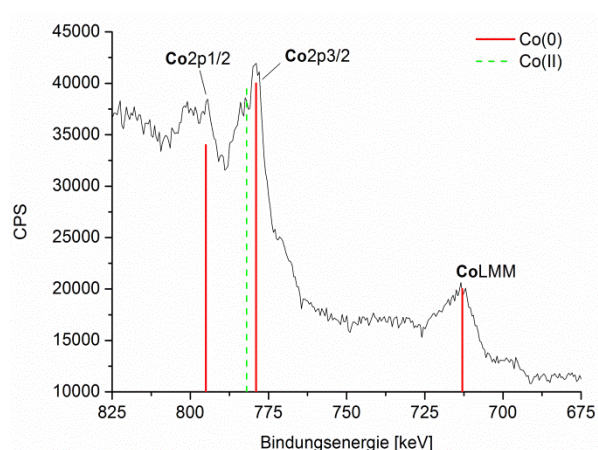


**Abbildung 3.26: HR-TEM (links) und Größenverteilung der Co-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus PC. 84 Partikel ausgezählt, 2 bis 5 nm, ( $\bar{\phi} = 4 \pm 1$  nm).**

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.26*) zeigen die erhaltenen, sphärischen Co-Nanopartikel in einer engen Größenverteilung von 2 bis 5 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $4 \pm 1$  nm. Erstaunlich ist hierbei, dass die gebildeten Cobalt-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 4 nm sehr klein sind und eine enge Größenverteilung ausweisen. *Dupont et al.* konnten durch die Zersetzung von Cobaltcarbonyl in imidazoliumbasierten ILs elementare Co-Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 11 nm erhalten.<sup>237</sup> Vergleicht man dies mit den Kupfer-Nanopartikeln (*Kapitel 3.2.1*) aus [BMIm][BF<sub>4</sub>] so scheint sich hier der Trend eher umzudrehen und die Bildung sehr kleiner, clusterartiger Partikel wird in Propylencarbonat begünstigt.



**Abbildung 3.27: EDX-Spektrum der Co-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus PC).**



**Abbildung 3.28: XP-Spektrum der Co-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus PC), Referenz: Co2p $3/2$  (Co 0): 779, Referenz: Co2p $3/2$  (Co II): 782<sup>233</sup>**

Das in *Abbildung 3.27* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Cobalt (**Co $L_{\lambda 1}$** , **Co $L_{\beta 3}$** , **CoK $\alpha_1$**  und **CoK $\beta_1$** ) auch deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf. Diese entstehen zwangsläufig durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids, die der Fixierung der Probe dienen. Eine Oxidation der Probe ist nicht feststellbar.

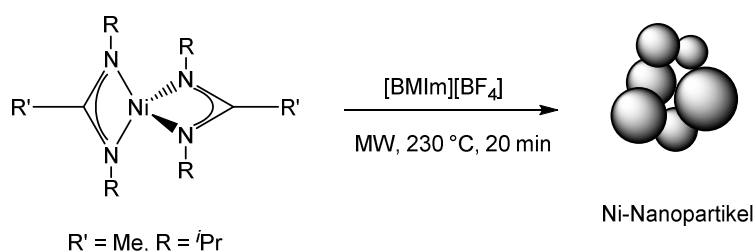
Des Weiteren war es möglich ein Photoelektronenspektrum (XPS) der ausgefällten Nanopartikel zu erhalten. Die Energie der detektierten Elektronen aus dem **Co2p $3/2$** -Orbital stimmt exakt mit der erwarteten Referenz 779 eV überein (*Abbildung 3.28*: rot). Würden die Cobalt-Partikel also in einem anderen Oxidationszustand vorliegen (z.B. CoO<sub>2</sub>) wäre die Energie der detektierten Elektronen aus dem **Co2p $3/2$** -Orbital mit 782 eV tieffeld verschoben.<sup>233</sup> Es lässt sich also zweifelsfrei sagen, dass es sich bei den gebildeten Partikeln um elementare Cobalt(0)-Partikel handelt.

Es war nicht möglich von der vorliegenden Probe ein Pulverdiffraktogramm zu erhalten. Dies liegt nicht etwa an mangelnder Kristallinität der Probe, sondern an der Größe der erhaltenen Partikel: Bewegt sich die Partikelgröße in einem Bereich zwischen 1 und 3 nm so befinden sich nur sehr wenige Atome in dem Partikel. In solchen clusterartigen Partikeln sind daher auch nur sehr wenige Elementarzellen im Translationsgitter vorhanden. Dies führt dazu, dass der Röntgenstrahl mit einer relativ großen Wellenlänge von  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  nicht in der Lage ist mit den Partikeln zu wechselwirken, sodass keine detektierbare Röntgenbeugung stattfindet.



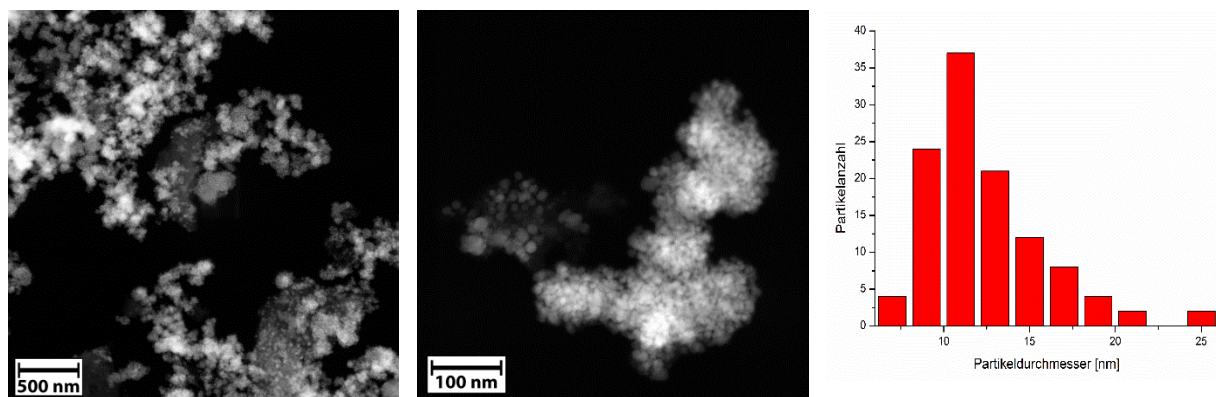
### 3.2.7 Zersetzung von $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden in gewohnter Weise zur vollständigen Entfernung der IL aufgereinigt.



**Schema 3.8:** Darstellung der Ni-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

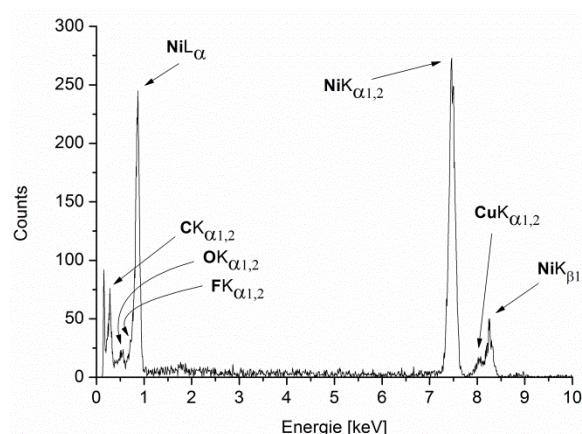
Bei der mikrowellengestützten, thermische Zersetzung des  $[\text{Ni}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  wurde eine tiefschwarze Dispersion von elementaren Nickel-Nanopartikeln erhalten. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und der Pulverdiffraktometrie. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt.



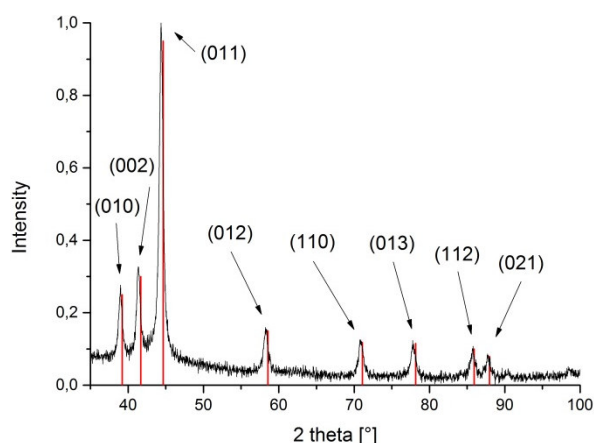
**Abbildung 3.29:** HAADF-STEM (links) und Größenverteilung der Ni-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 114 Partikel ausgezählt, 7 bis 24 nm, ( $\bar{\phi} = 11 \pm 3$  nm).



Die erhaltenen HAADF-STEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.29*) zeigen die erhaltenen Ni-NPs als sphärische, stark agglomerierte Partikel mit einer Größenverteilung von 7 bis 24 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $11 \pm 3$  nm und ist somit recht schmal verteilt. Die starke Agglomeration der Partikel rührt von den ferromagnetischen, bzw. in diesem Größenbereich typischen superparamagnetischen Eigenschaften des Nickels her: Bei der Probenpräparation wird die schützende Matrix der Ionischen Flüssigkeit entfernt, sodass es zu der beobachteten, starken Agglomeration der Partikel kommt. *Dupont et al.* konnten in verschiedenen imidazoliumbasierten ILs Nickel-Nanopartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 4 nm bis 10 nm erhalten.<sup>238</sup>



**Abbildung 3.30:** EDX-Spektrum der Ni-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]).



**Abbildung 3.31:** PXRD der Ni-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]), Referenz: COD-Database Nr. 9008509.

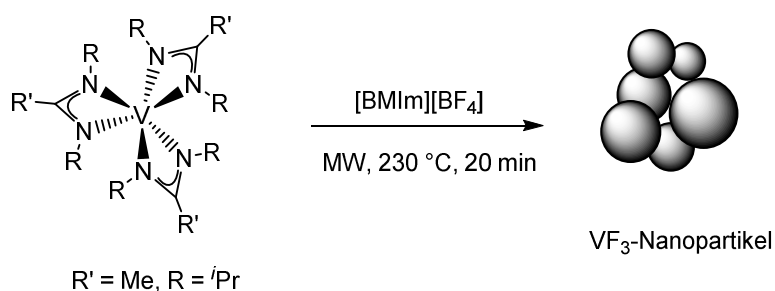
Das in *Abbildung 3.30* dargestellte EDX-Spektrum dient der qualitativen Analyse der Probe. Dieses weist neben den Signalen des Nickels ( $\text{NiL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{NiK}_{\beta 1}$  und  $\text{NiK}_{\alpha 1,2}$ ) noch Signale für Kohlenstoff und Kupfer auf. Dies liegt an der Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids (hier: CF200mesh-Cu), die der Fixierung der Probe dienen. Das Auftreten eines kleinen Peaks für Sauerstoff bei 0,52 eV lässt nicht etwa auf einen gewissen oxidischen Anteil der Probe schließen. Ein schwaches Sauerstoff-Signal ist bei diesen Messungen allgegenwärtig und sogar bei Edelmetall-Proben und reinen Kohlenstoff-Grids (durch Oxidation der Oberfläche und Adsorption von CO<sub>2</sub>) zu verzeichnen.

Anhand des PXRD-Spektrums (*Abbildung 3.31*) lässt sich ohne jeden Zweifel das Vorliegen von Nickel-Partikeln in einer hexagonal dichtesten Packung nachweisen. Die Reflexe des Diffraktogramms lassen sich der in Rot eingezeichneten Referenz der COD-Datenbank zuordnen (Raumgruppe:  $P 6_3/m m c$  (194), hcp), was eine phasenreine Kristallinität beweist.

Die hexagonal dichteste Packung (hcp) ist für elementare Nanopartikel eher untypisch (bevorzugt fcc oder bcc), allerdings im Falle von Nickel-Nanopartikeln nicht unüblich. So konnten *Luo et al.* TOPO-stabilisierte Nickel-Nanopartikel mit einer Größe von  $61.8 \pm 9.0$  nm in einer hcp Struktur durch Zersetzung von Nickelacetat erhalten.<sup>239</sup>

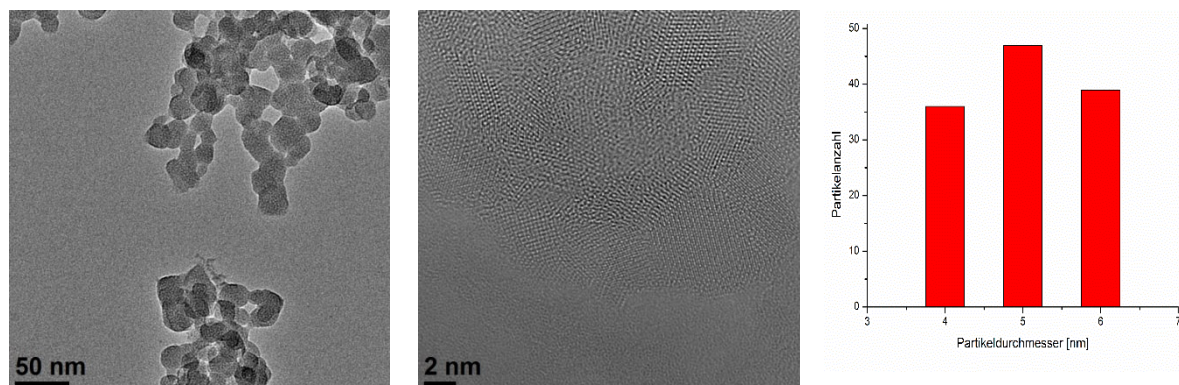
### 3.2.8 Zersetzung von $[V(i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[V(i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden in gewohnter Weise zur vollständigen Entfernung der IL aufgereinigt.



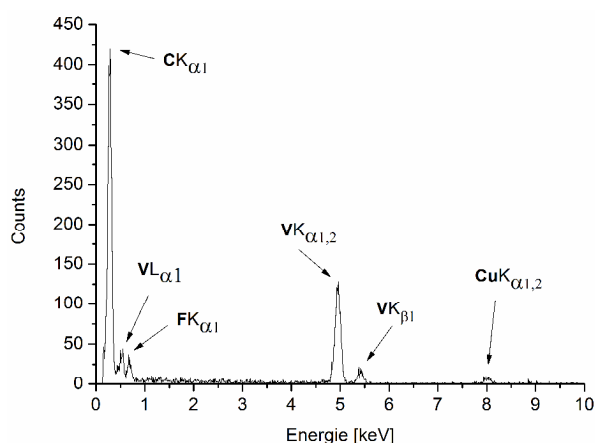
**Schema 3.9:** Darstellung der Ni-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Ni}(i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Bei der mikrowellengestützten, thermische Zersetzung des  $[V(i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  wurde eine mattschwarze Dispersion von vanadiumhaltigen Nanopartikeln erhalten. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und der Pulverdiffraktometrie. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

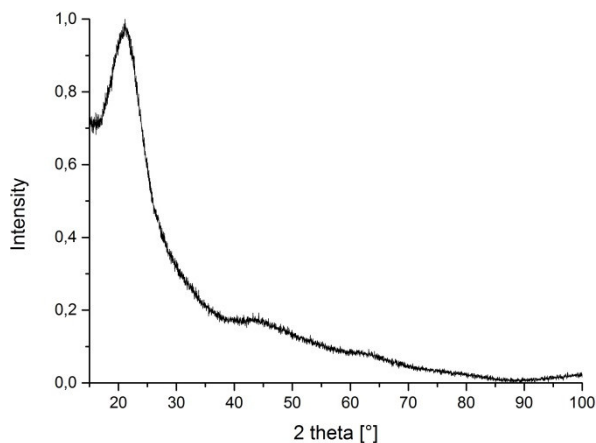


**Abbildung 3.32:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der  $\text{VF}_3\text{-NPs}$  (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 122 Partikel ausgezählt, 4 bis 6 nm, ( $\bar{\varnothing} = 4 \pm 2$  nm).

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.32*) zeigen die erhaltenen, sphärischen  $\text{VF}_3$ -Nanopartikel in einer engen Größenverteilung von 4 bis 6 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $4 \pm 2$  nm. Erstaunlich ist hierbei, dass die gebildeten Vanadium-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 4 nm sehr klein sind und eine geringe Größenverteilung ausweisen.



**Abbildung 3.33:** EDX-Spektrum der  $\text{VF}_3$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).



**Abbildung 3.34:** PXRD der  $\text{VF}_3$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ), Referenz: COD-Database Nr. 1000468.

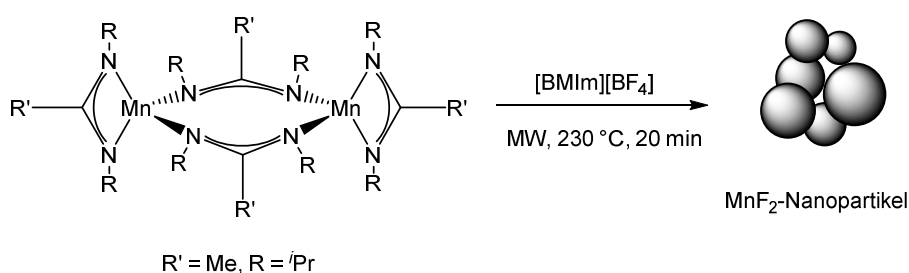
Das in *Abbildung 3.33* zu sehende EDX-Spektrum dient der qualitativen Analyse der Probe. Dieses weist neben den Signalen des Vanadiums ( $\text{VL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{VK}_{\alpha 1,2}$  und  $\text{VK}_{\beta 1}$ ) noch Anteile von Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) und deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf. Die Signale für die Elemente Kohlenstoff und Kupfer entstehen durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids (hier: CF200mesh-Cu), die der Fixierung der Probe dienen.

Im PXRD lässt sich keine Zuordnung einer Phase treffen. Eine direkte Aussage ob sich auch hier Vanadiumtrifluorid-Nanopartikel oder elementare Vanadium-Nanopartikel gebildet haben lässt sich nicht zweifelsfrei treffen. Das deutliche Fluoridsignal im EDX lässt allerdings vermuten, dass auch in diesem Fall  $\text{VF}_3$ -Nanopartikel entstanden sind.

Eine direkte Synthese zur Darstellung von reinen Vanadiumfluorid-Nanopartikeln ist bisher noch nicht beschrieben.

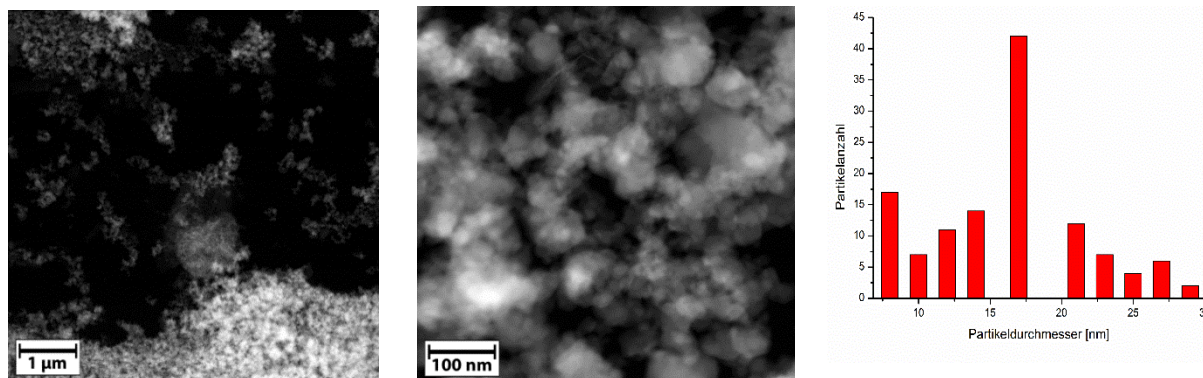
### 3.2.9 Zersetzung von $[\text{Mn}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden wie bereits beschrieben durch Waschen mit Acetonitril für die nachfolgenden Analysen aufgereinigt.



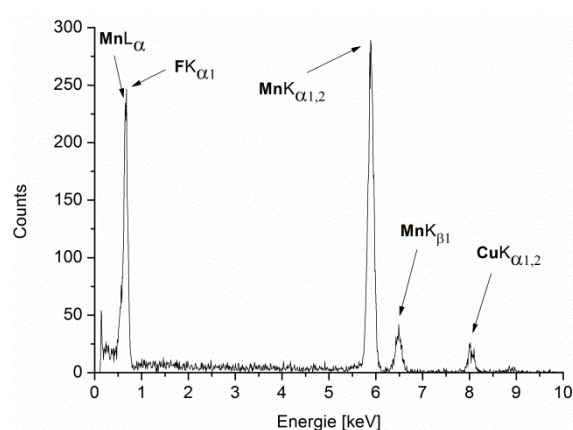
**Schema 3.10:** Darstellung der MnF<sub>2</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Bei der mikrowellengestützten Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  wurden, entgegen der Erwartung, keine elementaren Mangan-NPs, sondern braune MnF<sub>2</sub>-NPs erhalten. Da keine andere Fluoridquelle als die Ionische Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  vorhanden war (Fluoridgehalt der IL siehe Kapitel 3.4) und die MnF<sub>2</sub> Partikel quantitativ entstanden sind, muss eine Reaktion des Precursors oder der bereits gebildeten Mn-Partikel mit dem  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  stattgefunden haben, wobei sich die MnF<sub>2</sub>-Partikel bildeten. Dieser Effekt, bei der fluorhaltige Ionische Flüssigkeiten nicht nur als Reaktionsmedium und Stabilisator dienen, sondern auch eine Fluoridquelle für die Reaktion darstellen ist bereits in der Literatur bekannt.<sup>234</sup>

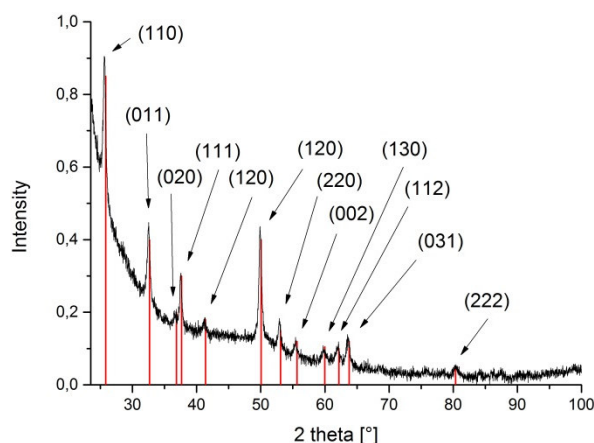


**Abbildung 3.35:** HAADF-STEM der  $\text{MnF}_2$ -NPs *und* Größenverteilung der  $\text{MnF}_2$ -NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 122 Partikel ausgezählt, 8 bis 29 nm, ( $\bar{\varnothing} = 16 \pm 8$  nm).

Die HAADF-STEM-Aufnahmen (Abbildung 3.35) zeigen die erhaltenen  $\text{MnF}_2$ -Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 8 bis 29 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $16 \pm 8$  nm. Allerdings sind die Partikel teils stark agglomeriert. Da Mangan und seine Verbindungen in der Regel nicht ferro- oder superparamagnetisch sind, muss die starke Agglomeration damit zusammenhängen, dass die ionische Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  nicht in der Lage ist, die gebildeten  $\text{MnF}_2$ -Partikel adäquat zu stabilisieren.



**Abbildung 3.36:** EDX-Spektrum der  $\text{MnF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).



**Abbildung 3.37:** PXRD der  $\text{MnF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ , Referenz: COD-Database Nr. 9007535).

Das in *Abbildung 3.36* zu sehende EDX-Spektrum dient der qualitativen Analyse der Probe. Dieses weist neben den Signalen des Mangans (**MnL<sub>α1</sub>**, **MnK<sub>β1</sub>** und **MnK<sub>α1,2</sub>**) noch Anteile von Fluor und deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf. Die Signale für die Elemente Kohlenstoff und Kupfer entstehen zwangsläufig durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids (hier: CF200mesh-Cu), die der Fixierung der Probe dienen.

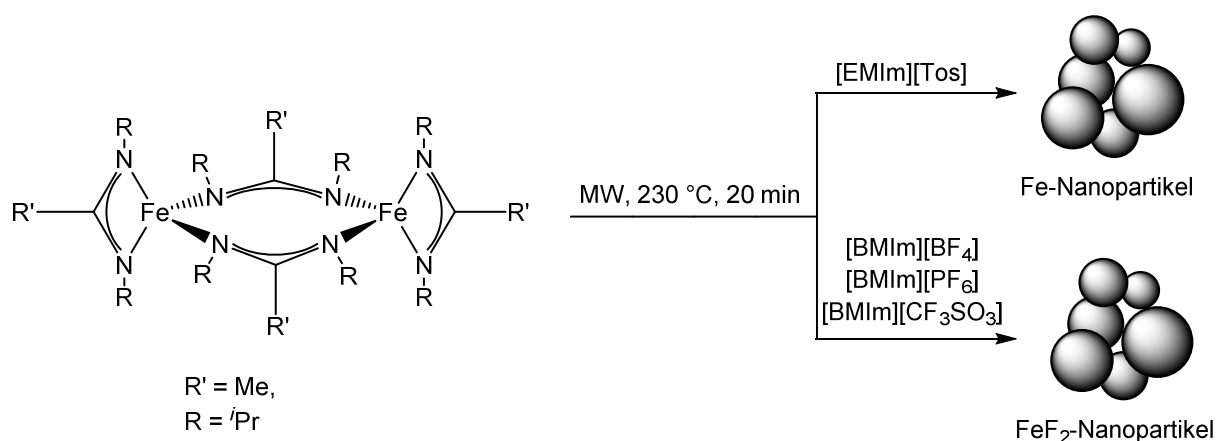
Das dem Fluor zuzuordnende Signal bei etwa 0,7 eV überlagert sich mit dem des Mangans, was Rückschlüsse auf den tatsächlichen Fluorgehalt der Probe schwierig macht.

Mithilfe des PXRD (*Abbildung 3.37*) lassen sich die Partikel als MnF<sub>2</sub>-Partikeln identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms lassen sich der Referenz (rot) zuordnen. Die Probe liegt also kristallin und phasenrein vor. Die Raumgruppe entspricht der des Cobalt(II)-fluorids (P 42/m n m (136), tetragonal, Rutil-Struktur). Auch hier kommt es also zu der bereits beschriebenen Fluor-Abspaltung aus der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>].

Eine direkte Synthese zur Darstellung von Mangandifluorid-Nanopartikeln ist bisher noch nicht beschrieben.

### 3.2.10 Zersetzung von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in versch. ILs

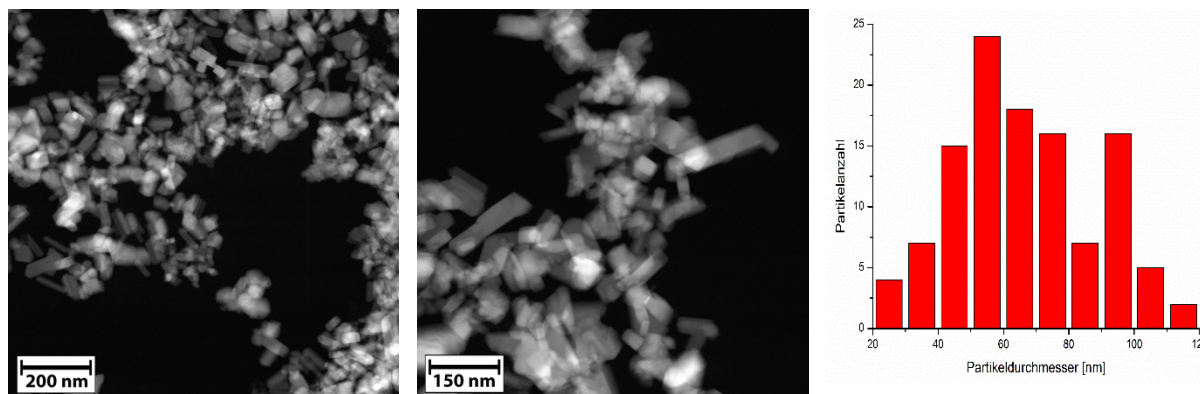
In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  und  $[\text{EMIm}][\text{Tos}]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230 °C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden wie bereits beschrieben durch Waschen mit Acetonitril für  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$  und Diethylether für  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  und  $[\text{EMIm}][\text{Tos}]$  für die nachfolgenden Analysen aufgereinigt.



**Schema 3.11:** Darstellung der Fe- und  $\text{FeF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in IL).

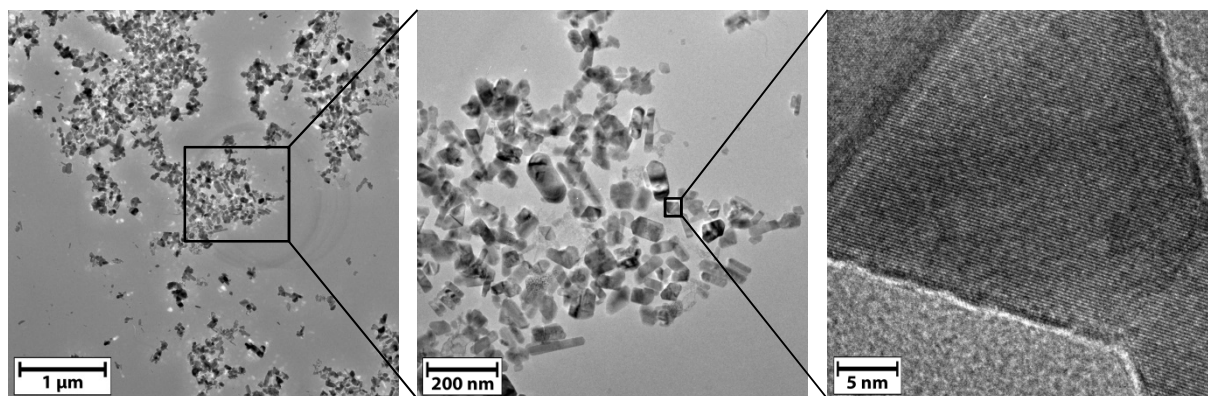
Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in unterschiedlichen ILs führte im Falle der Verwendung fluorhaltiger ILs ( $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ ,  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ) zur Bildung von  $\text{FeF}_2$ -Nanopartikeln. Die Verwendung des fluorfreien EMImTosylats ( $[\text{EMIm}][\text{Tos}]$ ) hingegen führte zur Bildung elementarer Eisen-Nanopartikel. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Der Oxidationszustand der Partikel wurde anhand der Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



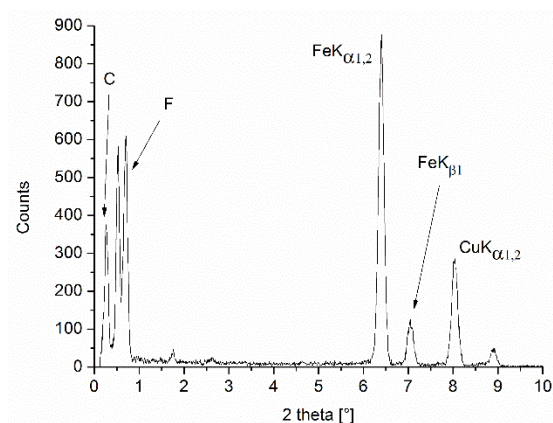


**Abbildung 3.38:** HAADF-STEM (links) und Größenverteilung der  $\text{FeF}_2$ -NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 114 Partikellängen ausgezählt, 25 bis 114 nm, ( $\bar{\varnothing} = 65 \pm 19$  nm).

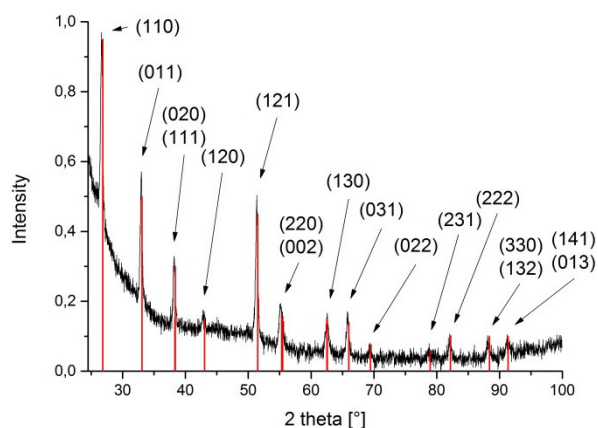
Die HAADF-STEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.38*) zeigen die aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  erhaltenen  $\text{FeF}_2$ -Partikel als prismatische Nanopartikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 25 bis 98 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $65 \pm 19$  nm (Größe über die Länge). Bei der Verwendung von  $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$  sowie  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  entstanden ebenfalls prismatische  $\text{FeF}_2$ -Nanopartikel mit einer typischen Größenverteilung von  $68 \pm 14$  nm für das  $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$  und  $72 \pm 12$  für das  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ . Für die triflathaltige IL  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  ist die Bildung der  $\text{FeF}_2$ -Spezies überraschend, da das Triflat-Anion im Gegensatz zum Tetrafluoroborat- und Hexafluorophosphatanion als thermisch sehr stabil und unempfindlich gegen hydrolytische Spaltung gilt.<sup>240-242</sup> Dennoch ist eine andere Fluorquelle als das Triflatanion auszuschließen, da bei Ionenchromatographischen Analysen ein Fluoridgehalt von unter 50 ppm für diese IL bestimmt werden konnte.



**Abbildung 3.39: TEM-Aufnahmen der  $\text{FeF}_2$ -NPs einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$**



**Abbildung 3.40: EDX-Spektrum der  $\text{FeF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).**

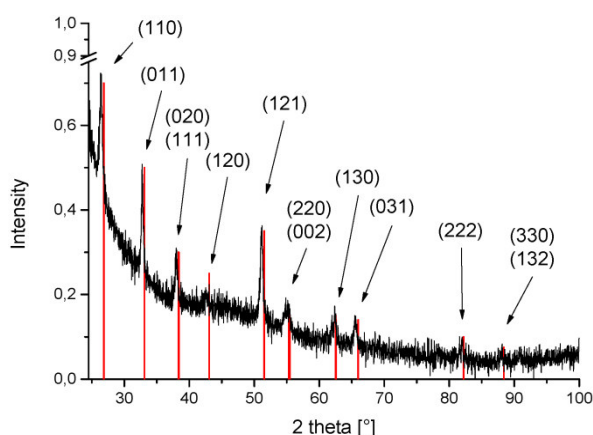


**Abbildung 3.41: PXRD der  $\text{FeF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ), Referenz: COD-Database Nr. 9007536.**

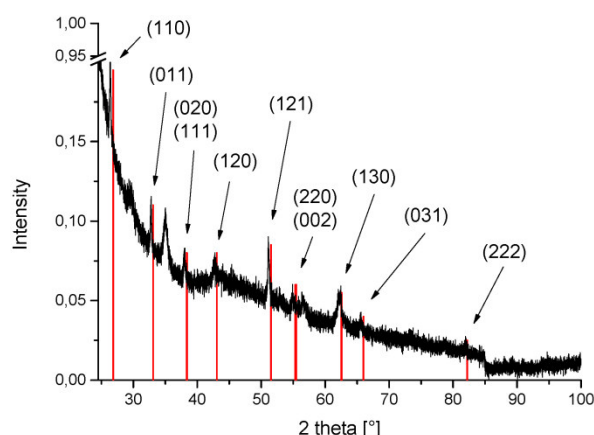
Das in *Abbildung 3.40* zu sehende EDX-Spektrum dient der qualitativen Analyse der Probe. Dieses weist neben den Signalen des Eisens ( $\text{FeL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{FeK}_{\beta 1}$  und  $\text{FeK}_{\alpha 1,2}$ ) Anteile von Fluor und deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf. Die Signale für die Elemente Kohlenstoff und Kupfer entstehen zwangsläufig durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids (hier: CF200mesh-Cu), die der Fixierung der Probe dienen.

Im PXRD (Abbildung 3.40) lassen sich die Partikel als  $\text{FeF}_2$ -Partikeln identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms lassen sich der Referenz (rot) zuordnen. Die Probe liegt also kristallin und phasenrein vor (Raumgruppe:  $P 4_2/m n m$  (136), tetragonal, Rutil-Struktur). Auch hier kommt es zu der bereits beschriebenen Fluorid-Abspaltung aus der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ .

Bei den durch Umsetzung des  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in den fluorhaltigen Ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$  und  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  konnten ebenfalls kristalline, phasenreine Eisen(II)-fluorid-NPs im PXRD identifiziert werden. Auch bei den  $[\text{PF}_6]^-$  und  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ -Ionen kommt es zur Fluoridabstraktion.

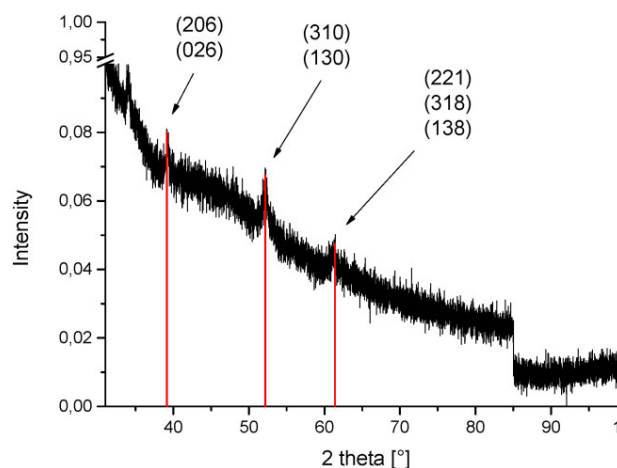


**Abbildung 3.42: PXRD der  $\text{FeF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ ), Referenz: COD-Database Nr. 9007536.**



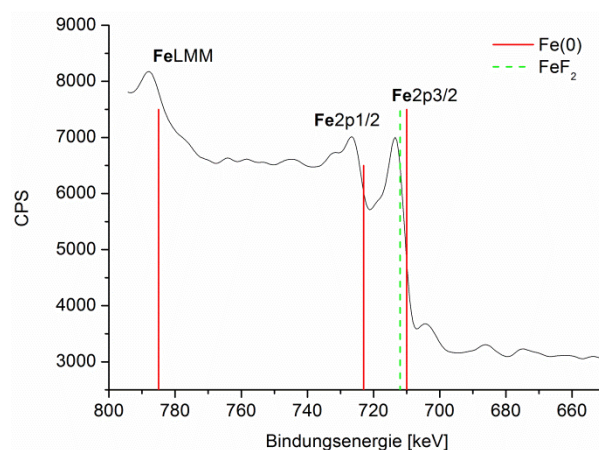
**Abbildung 3.43: PXRD der  $\text{FeF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ ), Referenz: COD-Database Nr. 9007536.**

Abschließend wurde das  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der fluorfreien Ionischen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}][\text{Tos}]$  umgesetzt. Das Diffraktogramm, der aus dieser Reaktion erhaltenen Partikel, unterscheidet sich jedoch ganz entscheidend von den bisher gemessenen, sodass ein Vorliegen von  $\text{FeF}_2$ -NPs ausgeschlossen werden kann. Drei Reflexe lassen sich einer Form des elementarem Eisen in einer hexagonal dichtesten Packung (Raumgruppe:  $1 b a m$  (72), hcp) zuordnen.



**Abbildung 3.44 PXRD der Fe-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [EMIm][Tos]), Referenz: COD-Database Nr. 4310030**

Des Weiteren konnte ein Photoelektronenspektrum der  $\text{FeF}_2$ -Nanopartikel aus [BMIm][ $\text{BF}_4$ ] erhalten werden. Auch hier zeigte die, als  $\text{FeF}_2$ -Partikel identifizierten Phasen, eine typische Verschiebung der Bindungsenergie der Elektronen des  $\text{Fe}2p_{3/2}$ -Orbitals zu höheren Bindungsenergien.



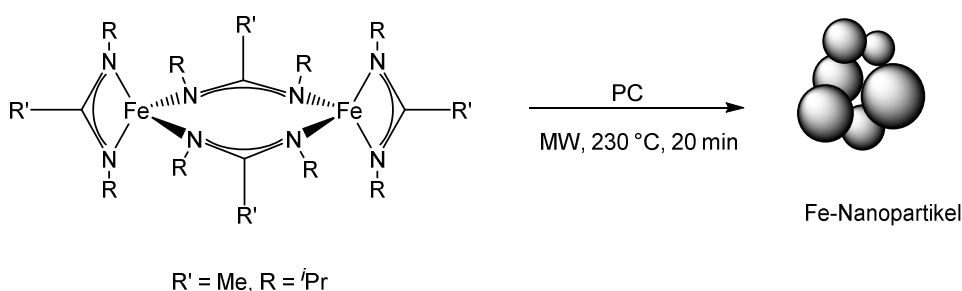
**Abbildung 3.45: XP-Spektrum der  $\text{FeF}_2$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][ $\text{BF}_4$ ]) Referenz:  $\text{Fe}2p_{3/2}$  (Fe 0): 710, Referenz:  $\text{Fe}2p_{3/2}$  (Fe II): 712<sup>233</sup>**

In der Literatur ist die Synthese von  $\text{FeF}_3$ -Nanopartikeln ausgehend durch die Zersetzung von Eisen-(III)nitrat in fluorhaltigen ILs beschrieben. Van Aken *et al.* nutzte dies als Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Akkus.<sup>243</sup>

Eine direkte Synthese von phasenreinen Eisendifluorid-Nanopartikeln, welche ebenfalls als vielversprechendes Elektrodenmaterial für Li-Ionen-Akkus diskutiert wird, ist bisher noch nicht beschrieben.

### 3.2.11 Zersetzung von $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ in Propylencarbonat

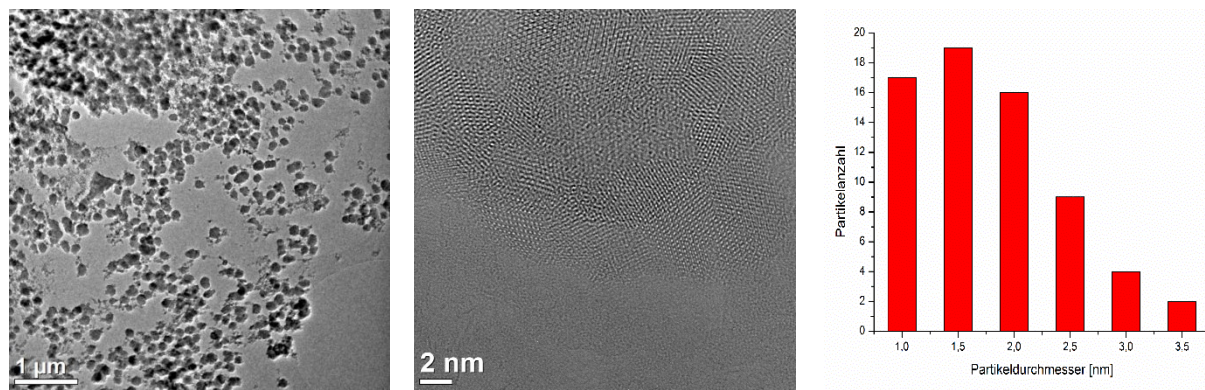
In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in dem organischen Carbonat Propylencarbonat über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden in bekannter Weise durch fällen und waschen mit Diethylether aufgereinigt.



**Schema 3.12:** Darstellung der Fe-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in Propylencarbonat.

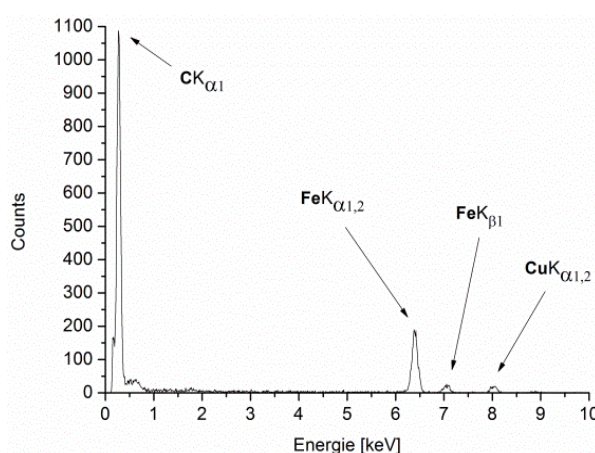
Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in Propylencarbonat konnten Fe-NPs als hellgraue Dispersion erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Der Oxidationszustand der Partikel wurde anhand der Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.





**Abbildung 3.46:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der Fe-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus PC. 67 Partikel ausgezählt, 2 bis 3,5 nm, ( $\bar{\phi} = 2 \pm 1$  nm).

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.46*) zeigen die erhaltenen, sphärischen Fe-Nanopartikel in einer engen Größenverteilung von 1,5 bis 3,5 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $2 \pm 1$  nm. Auch Eisen bildet, ähnlich wie Cobalt, in Propylencarbonat sehr kleine, clusterartige Partikel. Diese waren teilweise in großen Inseln agglomeriert (siehe *Abbildung 3.46, links*). Bereits bekannt ist dies für die Elemente Molybdän, Wolfram, Eisen und Cobalt. *Janiak et al.* konnten zeigen, dass bei der Zersetzung von M-Carbonylen ( $M = \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Ni}$ ) in Propylencarbonat im Vergleich zur Synthese in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] deutlich kleinere Partikel entstehen.<sup>99</sup>



**Abbildung 3.47:** EDX-Spektrum der Fe-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus PC).

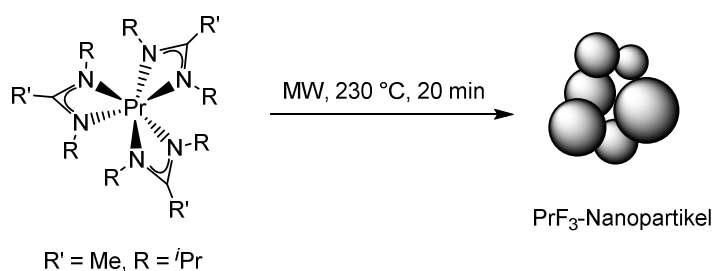
Das in *Abbildung 3.47* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Cobalt (**FeK<sub>α1,2</sub>** und **FeK<sub>β1</sub>**) auch deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf. Diese entstehen zwangsläufig durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids, die der Fixierung der Probe dienen. Eine Oxidation der Probe ist nicht feststellbar.

Es war nicht möglich von der vorliegenden Probe ein Pulverdiffraktogramm zu erhalten. Dies liegt nicht etwa an mangelnder Kristallinität der Probe, sondern an der Größe der erhaltenen Partikel: Bewegt sich die Partikelgröße in einem Bereich zwischen 1 und 3 nm so befinden sich nur sehr wenige Atome in dem Partikel. In solchen clusterartigen Partikeln sind daher auch nur sehr wenige Elementarzellen im Translationsgitter vorhanden. Dies führt dazu, dass der Röntgenstrahl mit einer relativ großen Wellenlänge von  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  nicht in der Lage ist mit den Partikeln zu wechselwirken, sodass keine detektierbare Röntgenbeugung stattfindet.



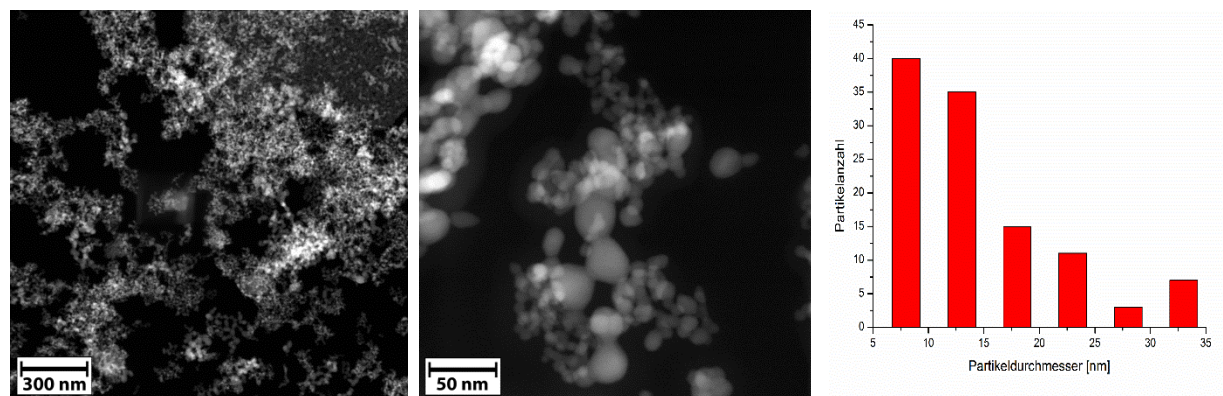
### 3.2.12 Zersetzung von $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden in gewohnter Weise zur vollständigen Entfernung der IL mit Acetonitril aufgereinigt.



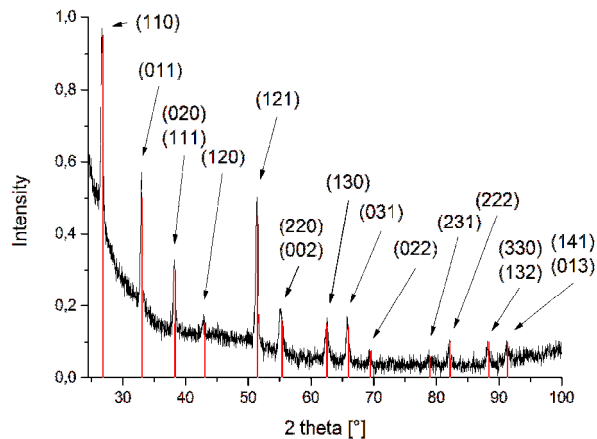
**Schema 3.13:** Darstellung der  $\text{PrF}_3\text{-NPs}$  (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Bei der mikrowellengestützten Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  nach *Schema 3.13* konnten nach der Zersetzung eine weißgraue, nanopartikuläre Suspension von  $\text{PrF}_3$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  erhalten werden. Auch hier muss die fluorhaltige Ionische Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  in bekannter Weise als Fluoridquelle fungiert haben.



**Abbildung 3.48:** HAADF-STEM (links) und Größenverteilung der  $\text{PrF}_3\text{-NPs}$  (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 111 Partikel ausgezählt, 5 bis 33 nm, ( $\bar{\phi} = 11 \pm 6$  nm).

Die erstellten HAADF-STEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.48*) zeigen die erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel als sphärische, homogen verteilte Partikel mit einem typischen Durchmesser von 5 bis 33 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt hier bei  $11 \pm 6$  nm und ist somit recht weit verteilt.

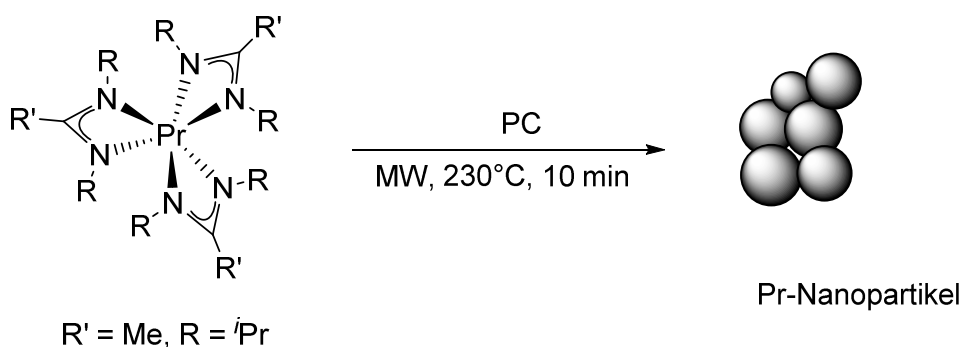


**Abbildung 3.49: PXRD der  $\text{PrF}_3$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ), Referenz: COD-Database Nr. 1010984.**

Anhand des PXRD (*Abbildung 3.49*) lässt sich ohne jeden Zweifel das Vorliegen von  $\text{PrF}_3$ -Partikeln nachweisen. Die Reflexe des aufgezeichneten Spektrums lassen sich exakt der in Rot eingezeichneten Referenz der COD-Datenbank zuordnen, was eine phasenreine Kristallinität beweist (Raumgruppe:  $P 6_3 2 2$  (182), hexagonal). Praseodymtrifluorid-Nanopartikel sind so in der Literatur noch nicht bekannt.

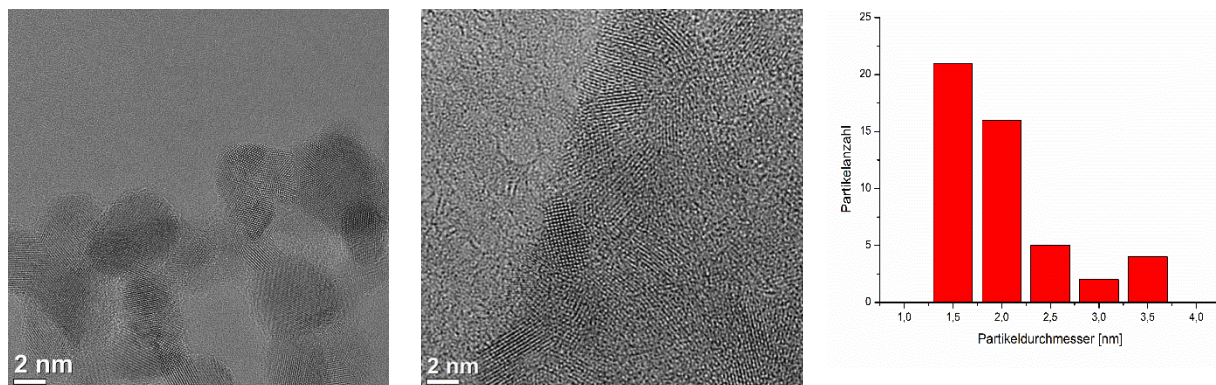
### 3.2.13 Zersetzung von $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$ in Propylencarbonat (PC)

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in dem organischen Carbonat Propylencarbonat über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden in bekannter Weise durch fällen und waschen mit Diethylether aufgereinigt.



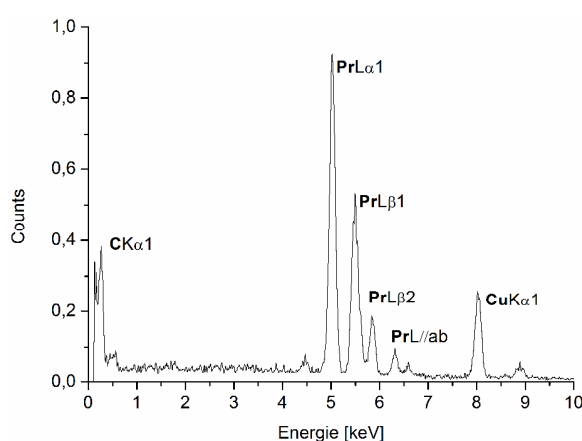
**Schema 3.14:** Darstellung der Pr-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  in Propylencarbonat.

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Pr}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  in Propylencarbonat nach *Schema 3.14* konnten Pr-NPs als tiefgelbe Dispersion erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Der Oxidationszustand der Partikel wurde anhand der Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



**Abbildung 3.50: HR-TEM (links) und Größenverteilung der Pr-NPs (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus PC. 50 Partikel ausgezählt, 1,5 bis 3,5 nm ( $\bar{\phi} = 2 \pm 1$  nm).**

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.50*) zeigen die erhaltenen, sphärischen Pr-Nanopartikel in einer engen Größenverteilung von 1,5 bis 3,5 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $2 \pm 1$  nm. Auch Eisen bildet, ähnlich wie Cobalt, in Propylencarbonat sehr kleine, clusterartige Partikel. Bereits bekannt ist dies für die Elemente Molybdän, Wolfram, Eisen und Cobalt. *Janiak et al.* konnten zeigen, dass bei der Zersetzung von M-Carbonylen ( $M = \text{Mo}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Ni}$ ) in Propylencarbonat im Vergleich zur Synthese in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  deutlich kleinere Partikel entstehen.<sup>99</sup>



**Abbildung 3.51: EDX-Spektrum der Pr-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus PC).**

Das in *Abbildung 3.51* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Praseodym ( $\text{Pr L}\alpha_1$ ,  $\text{Pr L}\beta_1$ ,  $\text{Pr L}\beta_2$ ,  $\text{Pr L//ab}$  und  $\text{Pr K}\alpha_{1,2}$ ) auch deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf.

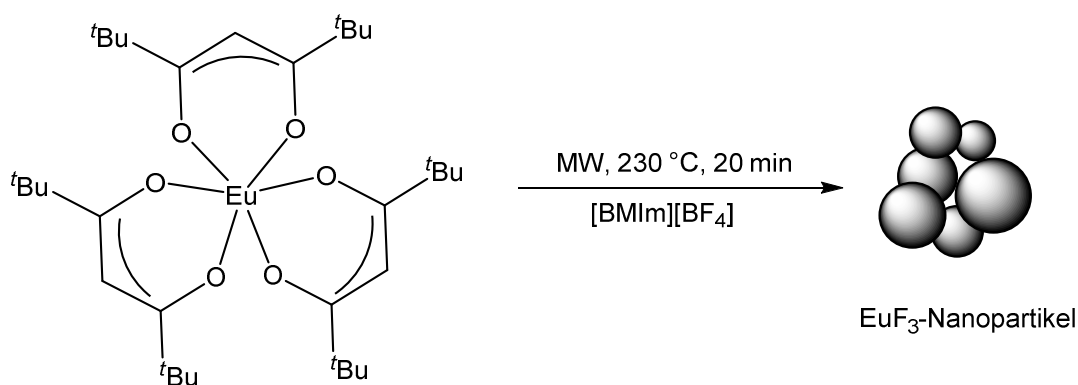
Diese entstehen zwangsläufig durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids, die der Fixierung der Probe dienen. Eine Oxidation der Probe ist nicht feststellbar.

Es war nicht möglich von der vorliegenden Probe ein Pulverdiffraktogramm zu erhalten. Dies liegt nicht etwa an mangelnder Kristallinität der Probe, sondern an der Größe der erhaltenen Partikel: Bewegt sich die Partikelgröße in einem Bereich zwischen 1 und 3 nm so befinden sich nur sehr wenige Atome in dem Partikel. In solchen clusterartigen Partikeln sind daher auch nur sehr wenige Elementarzellen im Translationsgitter vorhanden. Dies führt dazu, dass der Röntgenstrahl mit einer relativ großen Wellenlänge von  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  nicht in der Lage ist mit den Partikeln zu wechselwirken, sodass keine detektierbare Röntgenbeugung stattfindet.

Nicht oxidierte, elementare Praseodym-Nanopartikel sind in der Form noch nicht in der Literatur beschrieben worden.

### 3.2.14 Zersetzung von $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]$ in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$

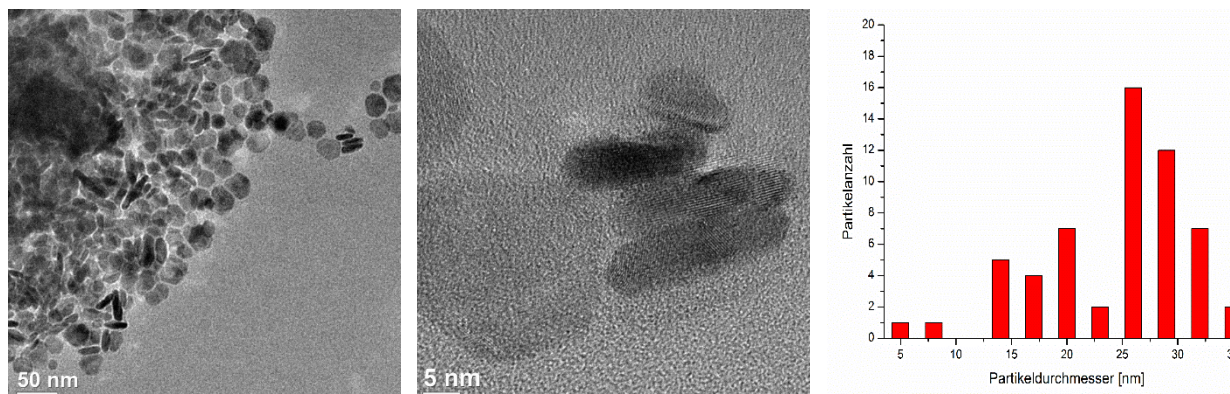
In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]$  (siehe *Tabelle 5.3*) in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 20 min bei  $230^\circ\text{C}$  und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Die entstandenen Partikel wurden in bekannter Weise durch fällen und waschen mit Acetonitril aufgereinigt.



**Schema 3.15:** Darstellung der Europiumtrifluoridpartikel.

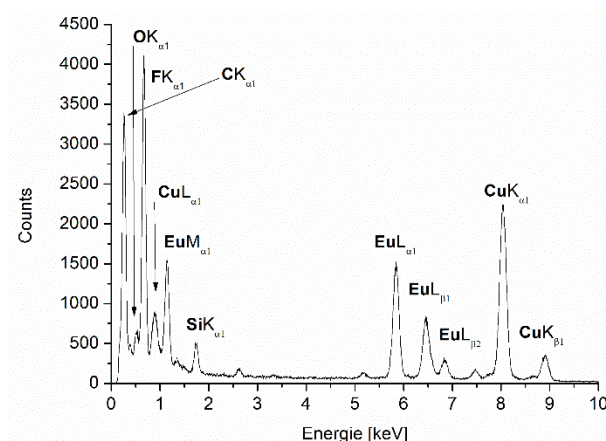
Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Eu}(\text{dpm})_3]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  nach *Schema 3.15* konnten  $\text{EuF}_3$ -NPs als gräuliche Dispersion erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Der Oxidationszustand der Partikel wurde anhand der Photoelektronenspektroskopie ermittelt. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



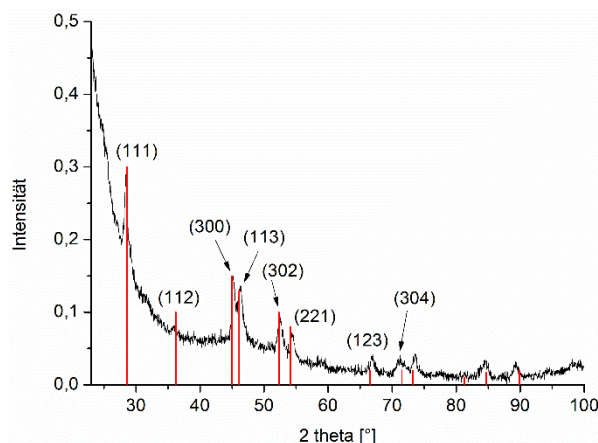


**Abbildung 3.52: HR-TEM-Aufnahmen der  $\text{EuF}_3$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  (2 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). 57 ausgezählte Partikel,  $\bar{\varnothing} = 23 \pm 7$  nm**

Die HR-TEM-Aufnahmen (Abbildung 3.52) zeigen die erhaltenen, diskusförmigen  $\text{EuF}_3$ -Nanopartikel in einer weiten Größenverteilung von 6 bis 35 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $23 \pm 7$  nm. *Ocana et al.* konnten durch die Zersetzung von Europiumacetat in verschiedenen fluorhaltigen IL 10 nm große  $\text{EuF}_2$ -Nanopartikel erhalten.<sup>244</sup>



**Abbildung 3.53: EDX-Spektrum der  $\text{EuF}_3$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).**



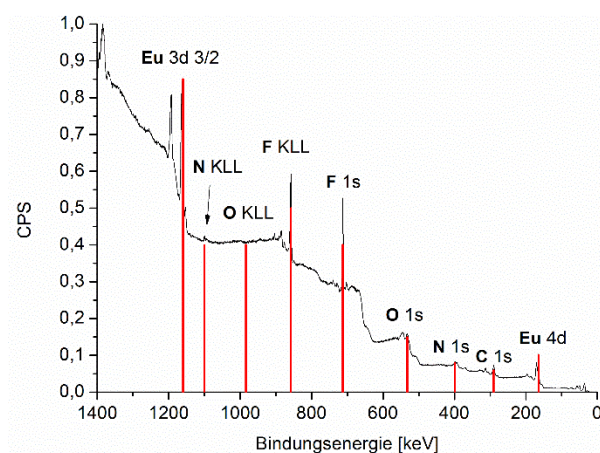
**Abbildung 3.54: PXRD der  $\text{EuF}_3$ -NPs (1,0 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{EuF}_3(\text{rot})$ : COD-Database: 1017584.**

Das in Abbildung 3.53 dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Europium ( $\text{EuM}_{\alpha 1}$ ,  $\text{EuL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{EuL}_{\beta 1}$  und  $\text{EuL}_{\beta 2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch deutliche Peaks für Kohlenstoff und Kupfer auf.

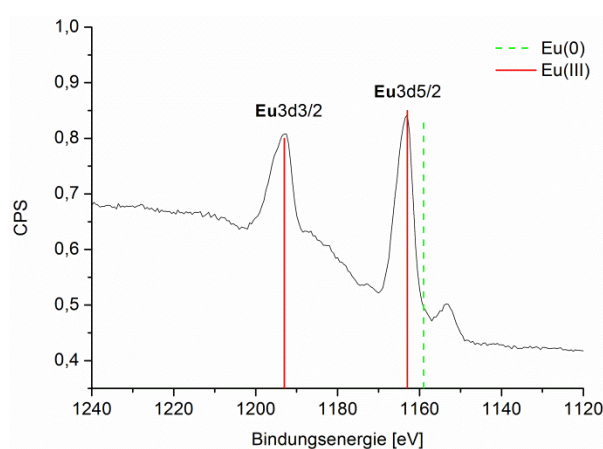
Diese entstehen zwangsläufig durch die Verwendung der für die TEM-Messungen erforderlichen Grids, die der Fixierung der Probe dienen. Eine Oxidation der Probe ist nicht feststellbar.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm der ausgefällten Nanopartikel zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.54*) lässt sich die Probe als Europium(III)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, Raumgruppe: P 63 2 2 (182), hexagonal), überein. Die Probe liegt phasenrein vor.

Des Weiteren war es möglich ein Photoelektronenspektrum (XPS) der ausgefällten Nanopartikel zu erhalten. Anhand des XP-Spektrums lässt sich der Oxidationszustand der Partikel eindeutig als Europium(III) identifizieren. Die Energie der detektierten Elektronen aus dem  $\text{Eu}3d_{5/2}$ -Orbital stimmt exakt mit der erwarteten Referenz 1163 eV überein (*Abbildung 3.57*: rot). Es lässt sich also zweifelsfrei sagen, dass es sich bei den gebildeten Partikeln um Europium(III)-Partikel handelt.



**Abbildung 3.55: XP-Übersichtsspektrum der  $\text{EuF}_3$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )<sup>233</sup>**



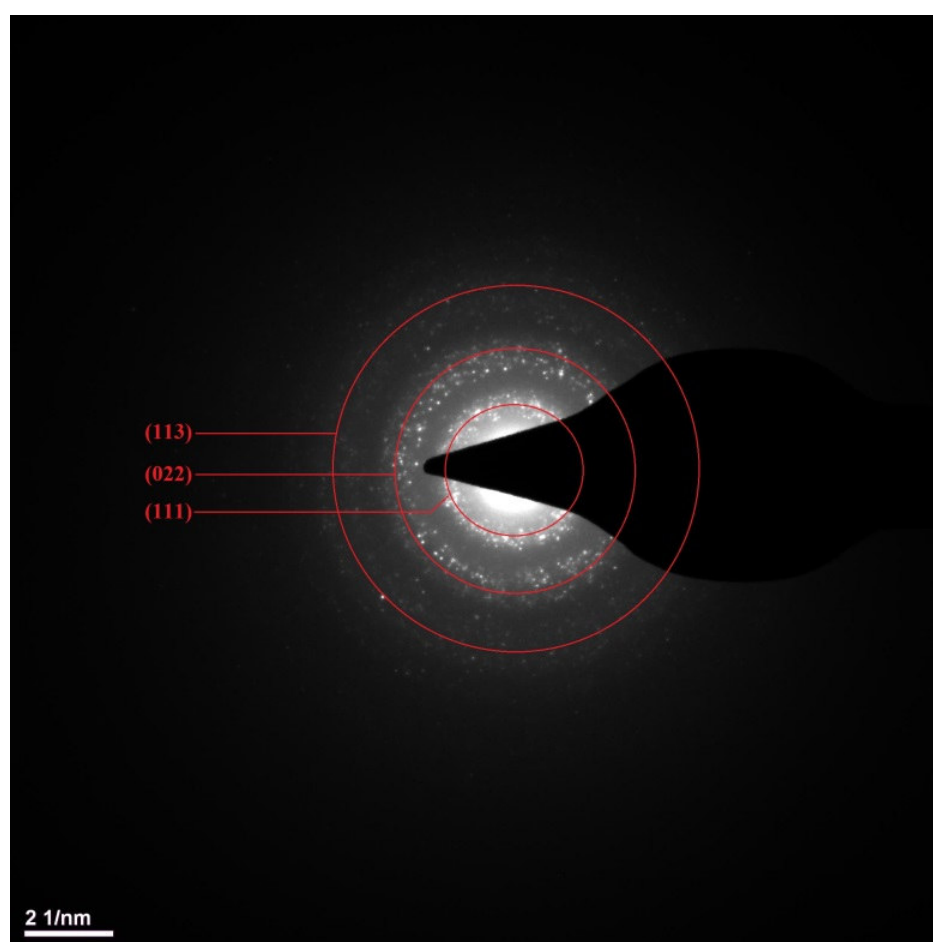
**Abbildung 3.56: XP-Detailspektrum der  $\text{EuF}_3$ -NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ), Referenz:  $\text{Eu}3d_{5/2}$  (Eu 0): 1159, Referenz:  $\text{Eu}3d_{5/2}$  (Eu-III): 1163<sup>233</sup>**

Die SAED-Aufnahme zeigt deutlich, dass die Probe kristallin ist. Die Millersche Indizes können für einige Scherrer-Ringe zugeordnet werden. Dabei wurde für folgende Netzebenen das d-spacing bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen:



Tabelle 3.2: Gemessene und theoretische d-spacing Werte für  $\text{EuF}_3$ 

| Netzebene    | gemessenes d-spacing | berechnetes d-spacing |
|--------------|----------------------|-----------------------|
| (110), (002) | 3,6 Å                | 3,53 Å                |
| (111)        | 3,2 Å                | 3,17 Å                |
| (300), (113) | 2,1 Å                | 2,04 Å                |
| (220), (004) | 1,8 Å                | 1,69 Å                |

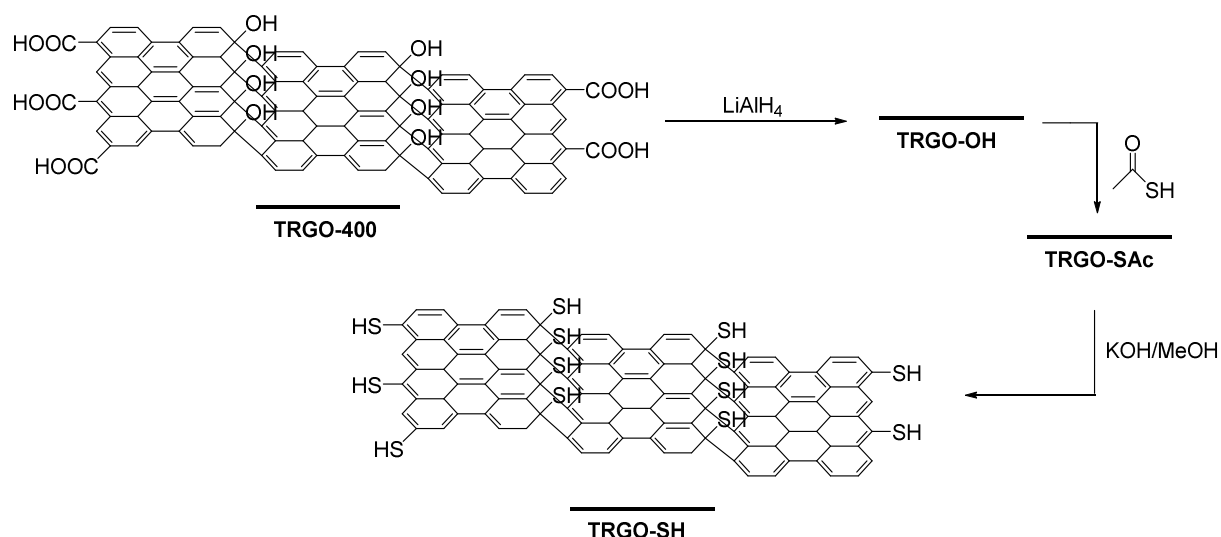
Abbildung 3.57: SAED-Aufnahme der  $\text{EuF}_3$  (1 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

### 3.3 Synthese und Trägerung der Nanopartikel auf TRGO

Graphen und seine Eigenschaften werden in der aktuellen Forschung derzeit sehr stark diskutiert.<sup>130</sup> Durch seine besonderen elektronischen und physikalischen Eigenschaften findet Graphen bereits heute zahlreiche Anwendungen z.B. als Hybrid-Elektrodenmaterial in Akkumulatoren<sup>245</sup>, zur Verbesserung optoelektronischer Eigenschaften in Solarzellen<sup>246-248</sup> oder als Trägermaterial für katalytisch aktive Materialien.<sup>249-251</sup> Die „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) definiert Graphen als maximal 10 isolierten Monoschichten von  $sp^2$ -hybridisiertem, zweidimensionalem Kohlenstoff, welcher in Sechsringen zu einer ausgedehnten Wabenstruktur angeordnet ist. TRGO stellt hierbei eine spezielle Form des Graphens dar. Graphitoxid (GO) besteht aus Kohlenstoffebenen, die funktionelle Gruppen in Form von oxidierten Epoxy- und Hydroxylgruppen tragen. An den Kanten befinden sich Carbonyl- und Ketogruppen (siehe *Schema 3.16*). Durch thermische Reduktion im Stickstoffstrom, können diese funktionellen Gruppen teilweise abgespalten werden, sodass graphenartige Monolagen aus Kohlenstoff zurückbleiben.<sup>136</sup> Die Reduktionstemperatur in °C wird dabei in der Regel als Suffix angehängt (z.B. TRGO-300, siehe auch *Kapitel 1.6*).

Für die nachfolgenden Trägerungen wurden vier verschiedene TRGO-Typen verwendet: TRGO-300, TRGO-400, TRGO-750 und TRGO-SH. Die Typen 300 bis 750 stellen, wie bereits erwähnt, TRGO-Form dar, die durch thermische Reduktion einen unterschiedlichen Gehalt an funktionellen, sauerstoffhaltigen Gruppen (Epoxy-, Hydroxyl-, Carbonyl- und Ketogruppen) auf der Oberfläche tragen.

Die SH-modifizierte TRGO-Form wurde analog einer Vorschrift von *Marquardt* dargestellt.<sup>252</sup> Dabei wurde ausgehend vom TRGO-400 zunächst die Carboxy- und Keto-Gruppen mit  $LiAlH_4$  bei 0 °C zu Hydroxyfunktionen reduziert. Anschließend wurde in einer Mitsunobu-Reaktion das TRGO-OH mit Thioessigsäure zum TRGO-Thioacetat (TRGO-SAc) umgesetzt. Das TRGO-SAc wurde dann mit Kaliumhydroxid/MeOH hydrolytisch gespalten (*Schema 3.16*).



Schema 3.16: Darstellung des TRGO-SH nach *Marquardt*<sup>252</sup>

Anschließend wurde sowohl der Sauerstoff- als auch der Schwefelgehalt aller TRGO-Formen durch die Photoelektronenspektroskopie bestimmt.

Für die verschiedenen TRGO-Formen konnten Photoelektronenspektren aufgenommen werden.

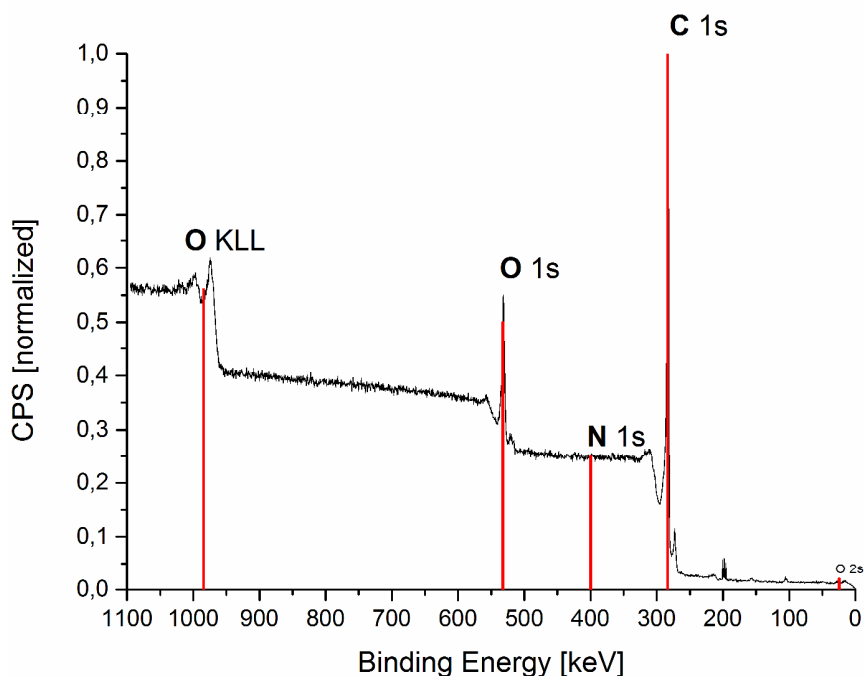


Abbildung 3.58: XP-Spektrum von TRGO-300.<sup>233</sup>

Zur Quantifizierung wurde die jeweilige TRGO-Probe mit einem speziellen leitfähigen und kohlenstofffreien Kleber auf dem XPS-Probenträger befestigt und vermessen. Dabei konnten folgende Sauerstoff- bzw. Schwefelgehalte für die verschiedenen TRGO-Typen ermittelt werden:

**Tabelle 3.3: XPS-Quantifizierung von TRGO-300.**

| TRGO     | At% Sauerstoff | At% Kohlenstoff | At% Schwefel |
|----------|----------------|-----------------|--------------|
| TRGO-300 | 15,0           | 85,0            | ----         |
| TRGO-400 | 13,8           | 86,2            | ----         |
| TRGO-750 | 9,0            | 91,0            | ----         |
| TRGO-SH  | 1,1            | 89,9            | 9,0          |

Es fällt zunächst auf, dass erwartungsgemäß mit steigender Reduktionstemperatur der Sauerstoffgehalt im TRGO abnimmt. Für die SH-Form konnte ein Schwefelgehalt von 9,0% ermittelt werden; der Sauerstoffgehalt nimmt durch Substitution der Carboxyl- und Ketogruppen auf 1,1% ab.

Im weiteren Verlauf sollte zunächst geprüft werden, inwieweit die Photoelektronenspektroskopie zur Quantifizierung des Metallgehalts auf Graphenoberflächen geeignet ist. Dazu wurde in bekannter Weise durch die Zersetzung von  $[\text{Cu}(\text{Pr-MeAMD})]_2$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  zusammen mit thermisch im HV getrocknetem TRGO-750 ein Kupfer-TRGO-Nanokomposit hergestellt. Dieses wurde durch Zentrifugation von der IL getrennt und gründlich mit Acetonitril gewaschen. Der Kupfergehalt des aufgereinigten Nanokompositmaterials wurde danach einmal durch die Photoelektronenspektroskopie und einmal durch die Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt. Für die AAS Messung wurde das Komposidmaterial durch einem Königwasseraufschluss in eine wässrige Lösung überführt.

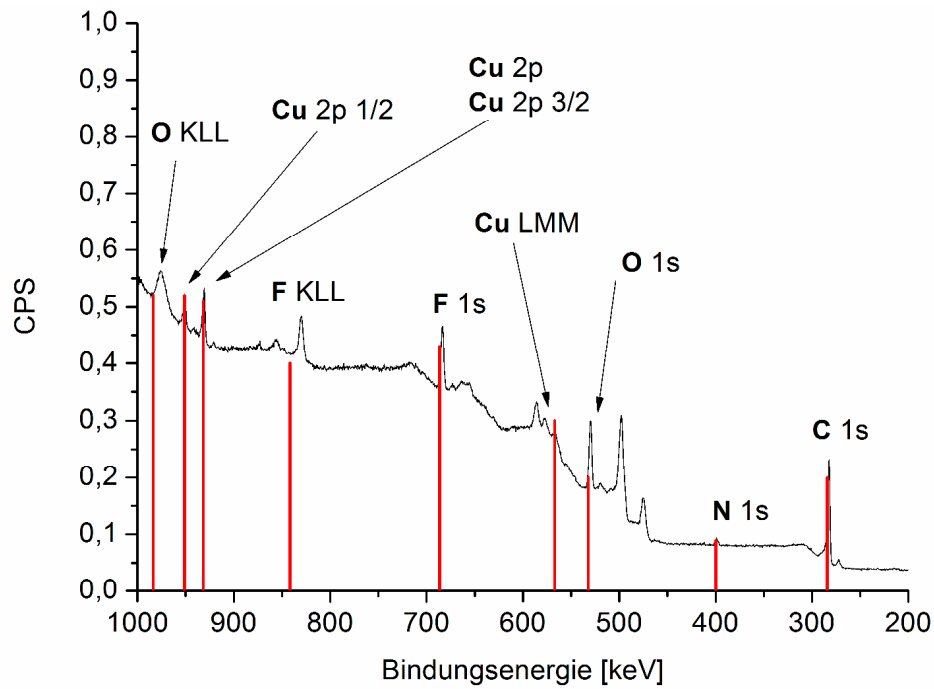


Abbildung 3.59: XP-Spektrum der Kupfer Referenzprobe.<sup>233</sup>

Tabelle 3.4: Quantifizierung der  $\text{PrF}_3@\text{TRGO-300}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

| Methode | Metall | At%  |
|---------|--------|------|
| XPS     | Kupfer | 6,2% |
| AAS     | Kupfer | 7,1% |

Es ergab sich durch die AAS-Messung ein Kupfergehalt von 7,1 At% auf dem TRGO-750 und durch die XPS-Messung ein Kupfergehalt von 6,2 At%. Dies bedeutet, dass durch die XPS-Messung eine Quantifizierung des Metallgehalts auf den entsprechenden TRGO-Formen mit hinreichender Genauigkeit möglich ist.

### 3.3.1 Trägerung von $\text{PrF}_3$ -Nanopartikeln auf thermisch reduzierten Graphitoxiden ( $\text{PrF}_3@\text{TRGO}$ )

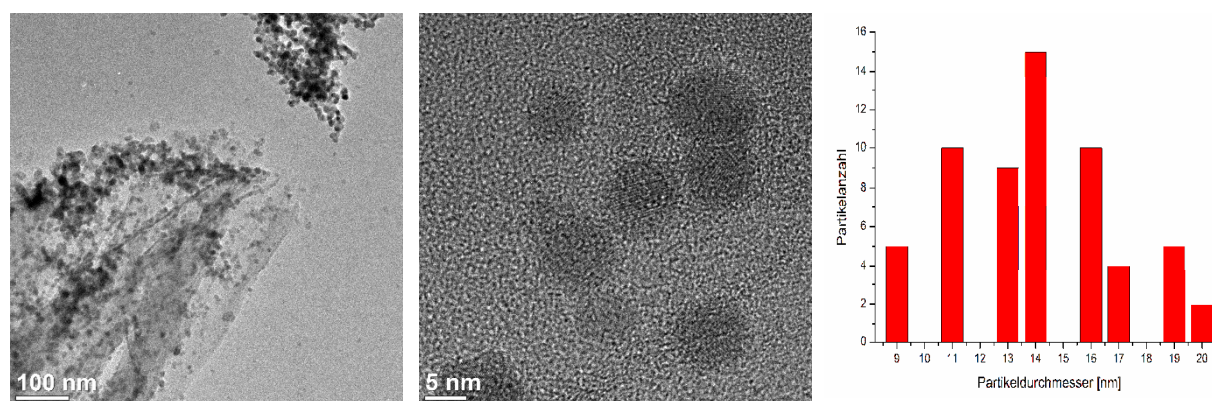


**Schema 3.17:** Darstellung der Praseodymtrifluoridpartikel auf TRGO (0.5 wt. % aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Pr}(i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_3]$  und die entsprechende Graphenform in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei  $230^\circ\text{C}$  und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Das entstandene Hybridmaterial wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril unter starkem Rühren resuspendiert. Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung der IL dreimal wiederholt.

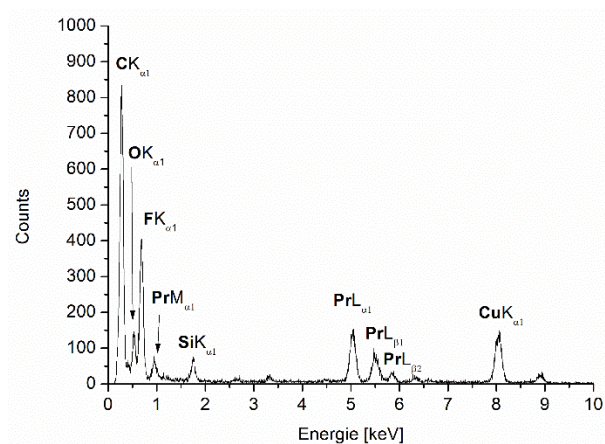
### 3.3.1.1 PrF<sub>3</sub>@TRGO-300

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [Pr(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>3</sub>] in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] und TRGO-300 nach *Schema 3.17* konnten auf dem TRGO-300 immobilisierte Praseodymtrifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

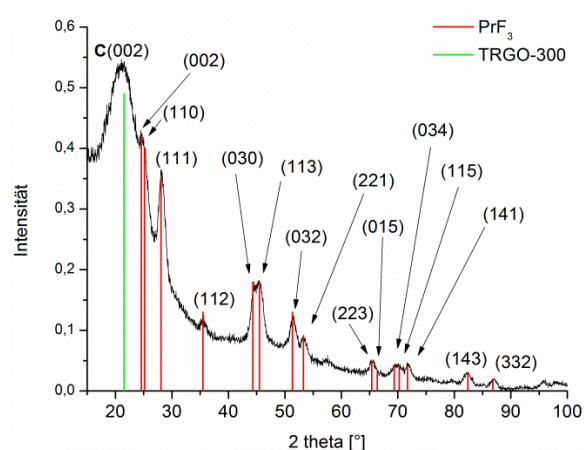


**Abbildung 3.60:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der PrF<sub>3</sub>@TRGO-300 (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]. 143 Partikel ausgezählt, 9 bis 20 nm, ( $\bar{\phi} = 15 \pm 4$  nm).

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.60*) zeigen die erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 9 bis 20 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $15 \pm 4$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel fast ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden. Mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $15 \pm 4$  nm sind die auf dem Graphen erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel etwas größer als die freien Partikel aus [BMIm][BF<sub>4</sub>] ( $\bar{\phi} = 11 \pm 6$  nm). Auch die Größenverteilung ist hier auf dem TRGO-300 mit 9 bis 20 nm deutlich enger.



**Abbildung 3.61:** EDX-Spektrum der  $PrF_3@TRGO-300$  (1,0 Gew.-%  $[BMIm][BF_4]$ )

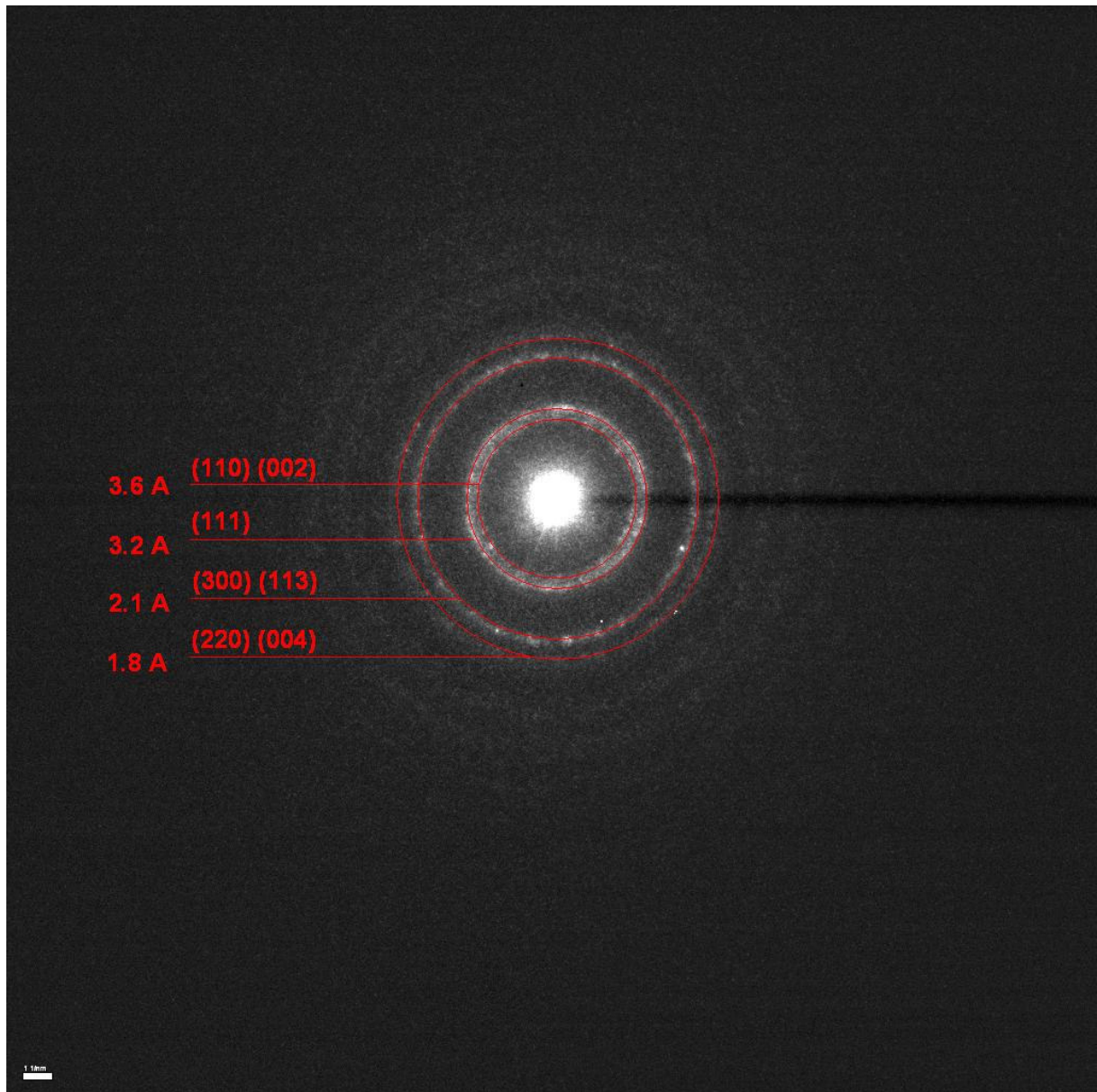


**Abbildung 3.62:** Pulverdiffraktogramm der  $PrF_3@TRGO-300$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[BMIm][BF_4]$ ). Referenz  $PrF_3$  (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-300 (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>

Das in *Abbildung 3.61* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Praseodym ( $PrL_{\alpha 1}$ ,  $PrL_{\beta 1}$ ,  $PrL_{\beta 2}$ ,  $PrL_{//ab}$  und  $PrK_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $FK_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $CK_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälscht würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $CK_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.62*) lässt sich die Probe eindeutig als Praseodym(III)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, COD-Datenbank, Raumgruppe: P 63 2 2 (182), hexagonal), überein. Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei  $22,9^\circ$   $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-300 zu erhalten.





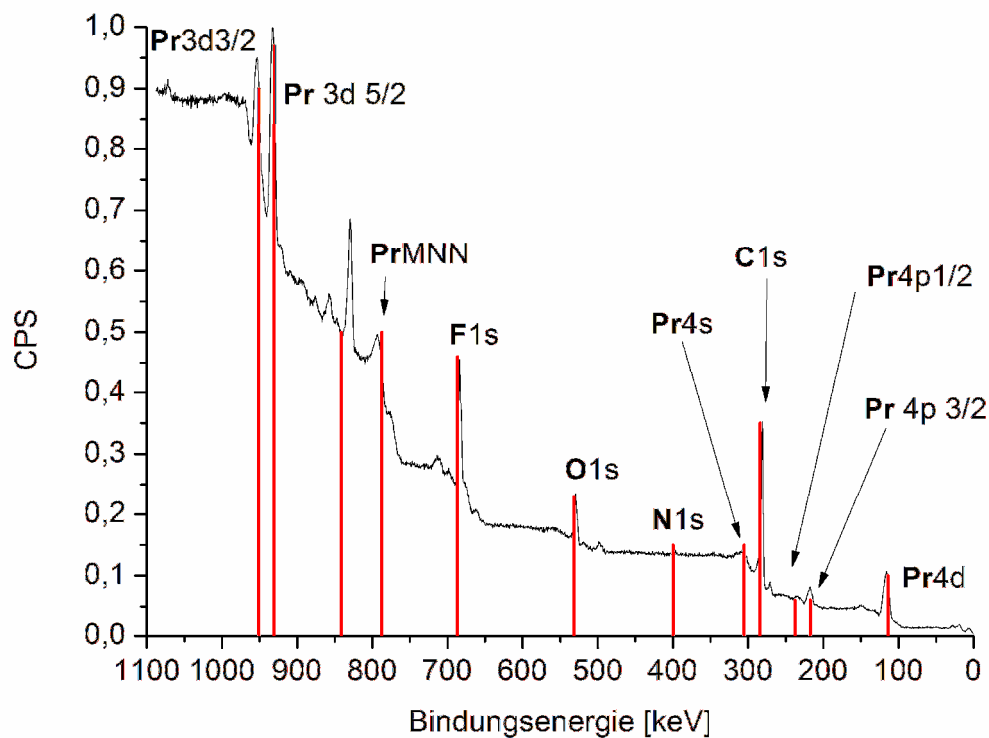
**Abbildung 3.63:** Feinbereichselektronenbeugung (SAED) Aufnahme der  $\text{PrF}_3\text{@TRGO-300}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Die SAED-Aufnahme zeigt deutlich, dass die Probe kristallin ist. Die Miller'schen Indizes können für einige Scherrer-Ringe zugeordnet werden. Dabei wurde für folgende Netzebenen das d-spacing bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen:

Tabelle 3.5: Gemessene und theoretische d-spacing Werte für  $\text{PrF}_3@\text{TRGO-300}$ 

| Netzebene    | gemessenes d-spacing | berechnetes d-spacing |
|--------------|----------------------|-----------------------|
| (110), (002) | 3,6 Å                | 3,53 Å                |
| (111)        | 3,2 Å                | 3,17 Å                |
| (300), (113) | 2,1 Å                | 2,04 Å                |
| (220), (004) | 1,8 Å                | 1,69 Å                |

Des Weiteren war es möglich eine photoelektronenspektroskopische Analyse des Nanokomposits zu erhalten.

Abbildung 3.64: XP-Spektrum der  $\text{PrF}_3@\text{TRGO-300}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).<sup>233</sup>

Zur Quantifizierung wurde die jeweilige  $\text{M}/\text{MF}_x@\text{TRGO}$ -Probe mit einem speziellen leitfähigen und kohlenstofffreien Kleber auf dem XPS-Probenträger befestigt und vermessen. Dabei konnten folgende Werte für das  $\text{PrF}_3@\text{TRGO-300}$  ermittelt werden:

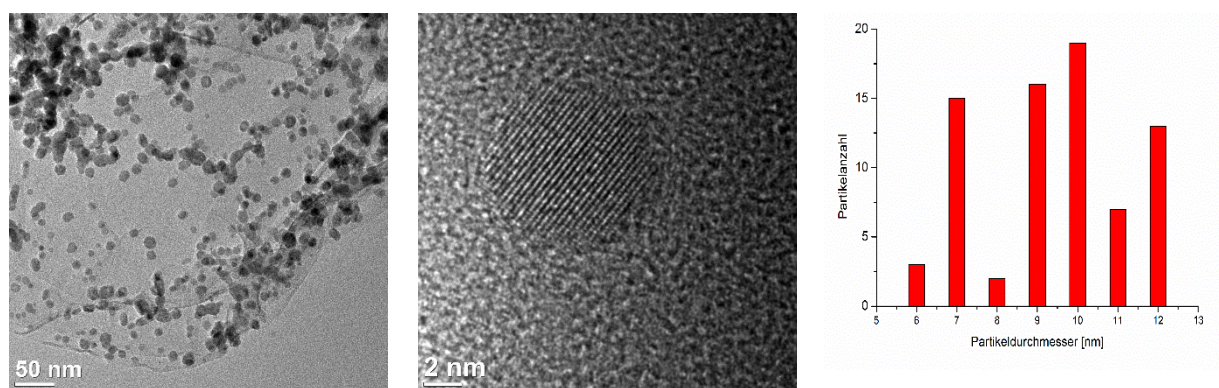
**Tabelle 3.6: Quantifizierung der PrF<sub>3</sub>@TRGO-300 (0.5 wt. %. Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]).**

| Name     | Pos. | Area   | At% | R.S.F |
|----------|------|--------|-----|-------|
| Pr 3d3/2 | 953  | 459951 | 12  | 22,7  |
| C 1s     | 281  | 154289 | 88  | 1     |

Es konnte ein Praseodymgehalt von ca. 12 At% bezogen auf Metall auf dem TRGO-300 ermittelt werden.

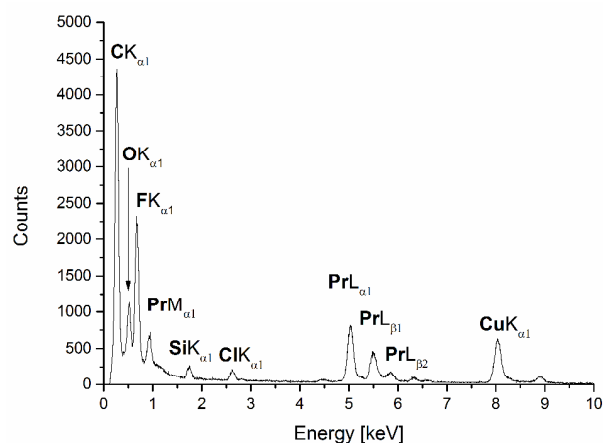
### 3.3.1.2 PrF<sub>3</sub>@TRGO-400

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [Pr(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>3</sub>] in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] und TRGO-400 nach *Schema 3.17* konnten ebenfalls auf dem TRGO-400 immobilisierte Praseodymtrifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD). Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

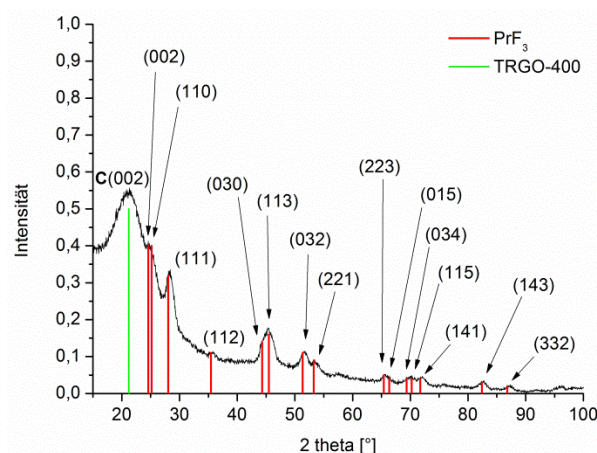


**Abb. 3.65:** HR-TEM-Aufnahmen der PrF<sub>3</sub>@TRGO-400 (0.5 wt. %. Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]). 57 ausgezählte Partikel:  $\bar{\varnothing} = 10 \pm 3$  nm

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.65*) zeigen die erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 6 bis 14 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $10 \pm 3$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel ausschließlich auf dem TRGO befinden. Mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $10 \pm 3$  nm sind die auf dem Graphen erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel etwas größer als die freien Partikel aus [BMIm][BF<sub>4</sub>] ( $\bar{\varnothing} = 11 \pm 6$  nm). Auch ist die Größenverteilung hier auf dem TRGO-400 mit 6 bis 14 nm deutlich enger.



**Abbildung 3.66:** EDX-Spektrum der  $\text{PrF}_3\text{@TRGO-400}$  (1,0 Gew.-%  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )



**Abbildung 3.67:** Pulverdiffraktogramm der  $\text{PrF}_3\text{@TRGO-400}$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{PrF}_3$ (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-400 (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>

Das in *Abbildung 3.66* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Praseodym ( $\text{PrL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{PrL}_{\beta 1}$ ,  $\text{PrL}_{\beta 2}$ ,  $\text{PrL}_{//ab}$  und  $\text{PrK}_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $\text{CK}_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung des Kohlenstoff- bzw. Fluorgehalt gegen das Praseodym ist hier aus den bereits unter Kapitel 3.2 genannten Gründen ebenfalls nicht sinnvoll.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.67*) lässt sich die Probe eindeutig als Praseodym(III)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, COD-Datenbank, Raumgruppe: P 63 2 2 (182), hexagonal), überein. Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-400 zu erhalten.



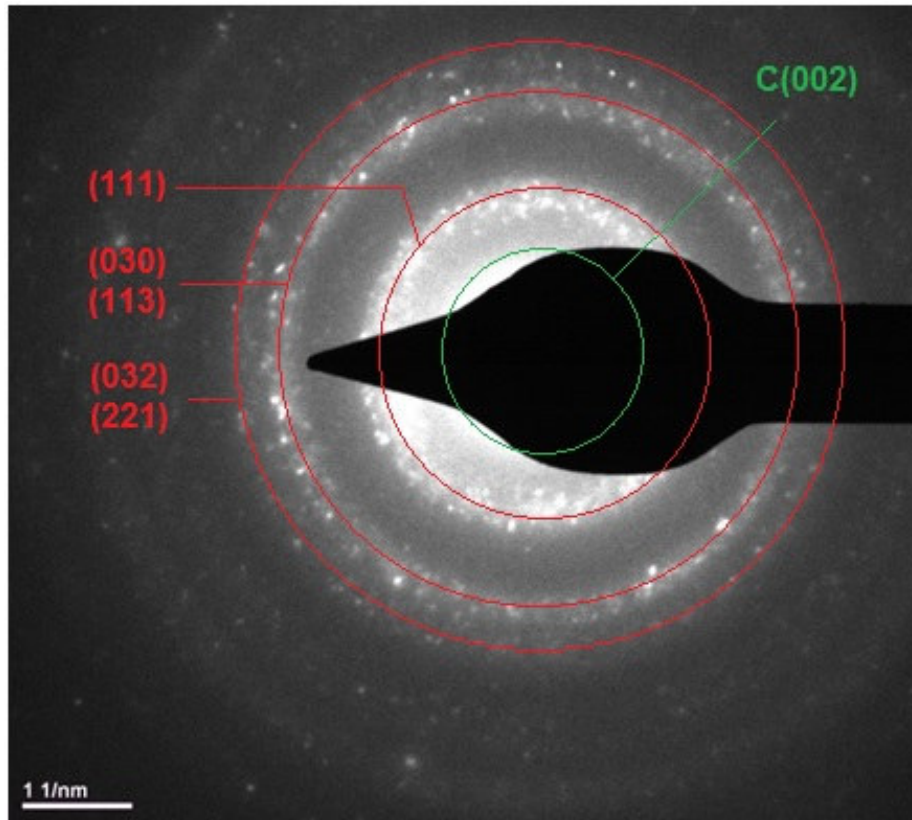


Abbildung 3.68: SAED-Aufnahme der  $\text{PrF}_3\text{@TRGO-400}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Die SAED-Aufnahme zeigt deutlich, dass die Probe kristallin ist. Die Millerschen Indizes können sowohl für das  $\text{PrF}_3$  als auch das TRGO zugeordnet werden. Dabei wurde für folgende Netzebenen das d-spacing bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen:

Tabelle 3.7: Gemessene und theoretische d-spacing Werte für  $\text{PrF}_3\text{@TRGO-400}$

| Netzebene    | gemessenes d-spacing | berechnetes d-spacing |
|--------------|----------------------|-----------------------|
| C(002)       | 3,8 Å                | 3,73 Å                |
| (111)        | 3,2 Å                | 3,17 Å                |
| (030), (113) | 2,1 Å                | 2,04 Å                |
| (032), (221) | 1,8 Å                | 1,71 Å                |

Eine Quantifizierung des  $\text{PrF}_3$ -Gehalts auf dem TRGO-400 erfolgte in bekannter Weise durch die Photoelektronenspektroskopie.

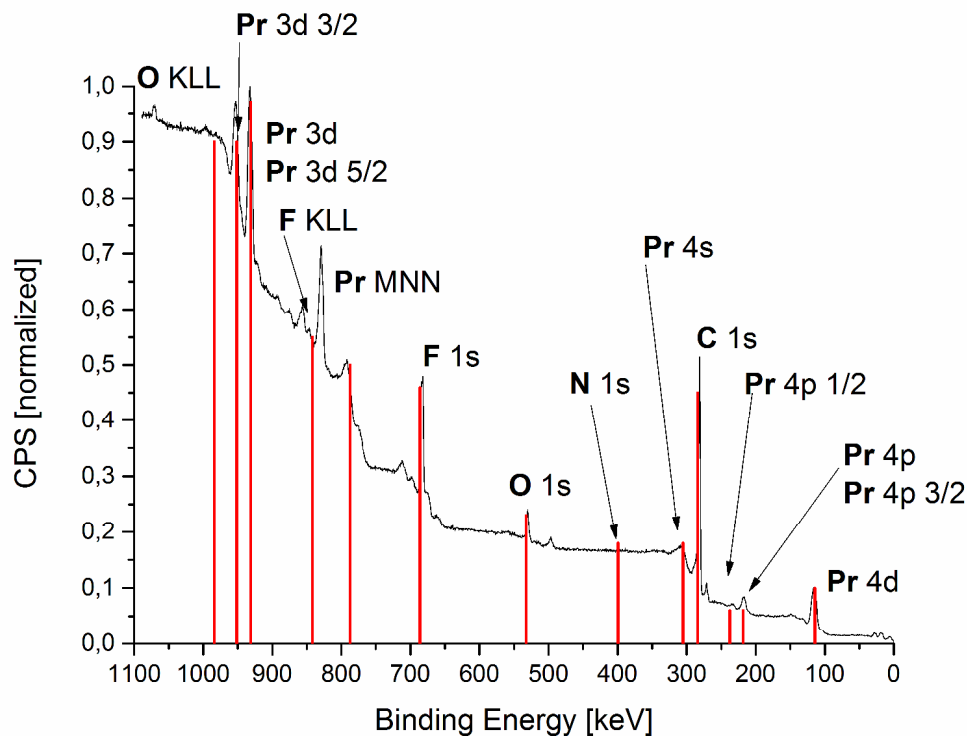


Abbildung 3.69: XP-Spektrum der  $\text{PrF}_3$ @TRGO-400 (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).<sup>233</sup>

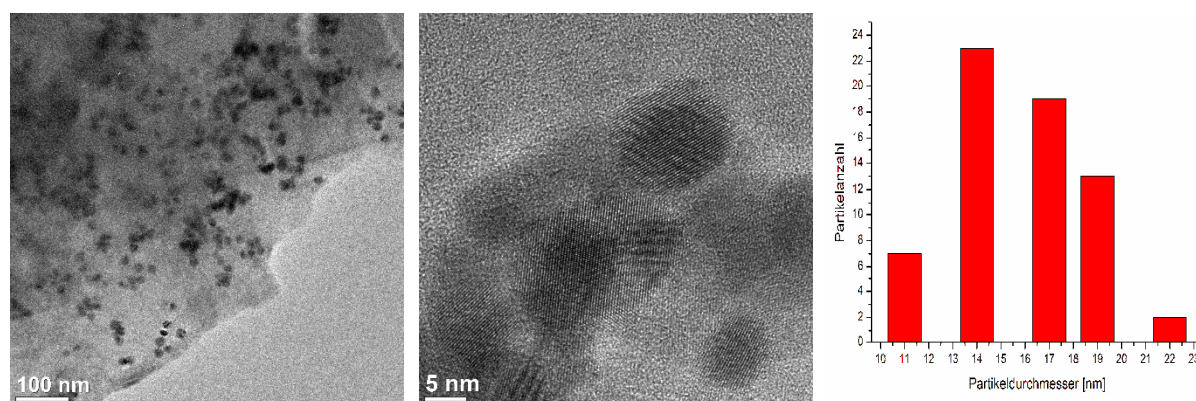
Tabelle 3.8: Quantifizierung der  $\text{PrF}_3$ @TRGO-400 (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

| Name     | Pos. | Area   | At% | R.S.F |
|----------|------|--------|-----|-------|
| Pr 3d3/2 | 952  | 370481 | 8   | 22,7  |
| C 1s     | 281  | 177837 | 92  | 1     |

Auf dem TRGO wurden ca. 8 At% Praseodym bezogen auf den Gesamtmetallgehalt nachgewiesen.

### 3.3.1.3 PrF<sub>3</sub>@TRGO-750

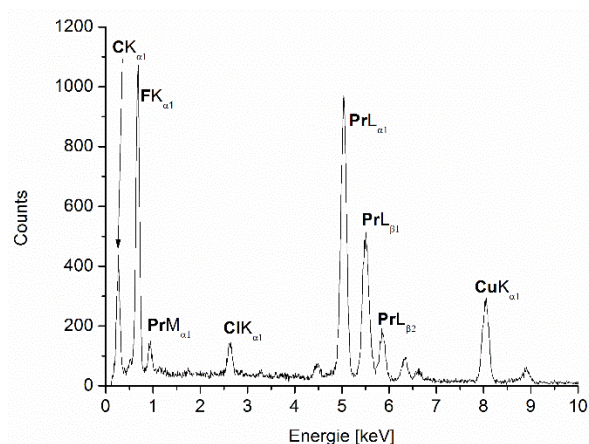
Bei der mikrowellengestützten, thermischen Zersetzung einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [Pr(Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>3</sub>] in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] und TRGO-750 nach *Schema 3.17* konnten auf dem TRGO-750 immobilisierte Praseodymtrifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD). Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



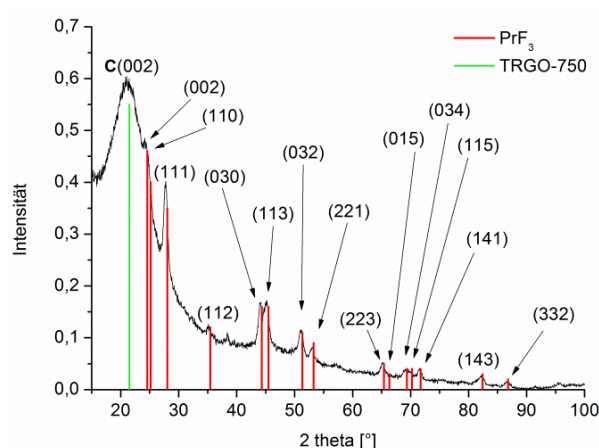
**Abbildung 3.70:** HR-TEM-Aufnahmen der PrF<sub>3</sub>@TRGO-750 (1,0 wt.%. Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]). 67 ausgezählte Partikel:  $\bar{\varnothing} = 17 \pm 4$  nm

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.70*) zeigen die erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 11 bis 22 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $17 \pm 4$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel ausschließlich auf dem TRGO befinden. Mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $17 \pm 4$  nm sind die auf dem Graphen erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel etwas größer als die freien Partikel aus [BMIm][BF<sub>4</sub>] ( $\bar{\varnothing} = 11 \pm 6$  nm). Auch ist die Größenverteilung hier auf dem TRGO-750 mit 11 bis 22 nm deutlich enger.





**Abbildung 3.71: EDX-Spektrum der  $PrF_3@TRGO-750$  (1,0 Gew.-%  $[BMIm][BF_4]$ )**



**Abbildung 3.72: Pulverdiffraktogramm der  $PrF_3@TRGO-750$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[BMIm][BF_4]$ ). Referenz  $PrF_3$ (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-750 (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>**

Das in *Abbildung 3.71* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Praseodym ( $PrL_{\alpha 1}$ ,  $PrL_{\beta 1}$ ,  $PrL_{\beta 2}$ ,  $PrL_{//ab}$  und  $PrK_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $FK_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $CK_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung des Kohlenstoff- bzw. Fluorgehalt gegen das Praseodym ist auch hier nicht sinnvoll.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.72*) lässt sich die Probe eindeutig als Praseodym(III)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, COD-Datenbank, Raumgruppe: P 63 2 2 (182), hexagonal-trapezoedrisch), überein. Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9°  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-750 zu erhalten.

Eine Quantifizierung des Metallgehalts auf dem TRGO erfolgte mit Hilfe der XP-Spektroskopie.

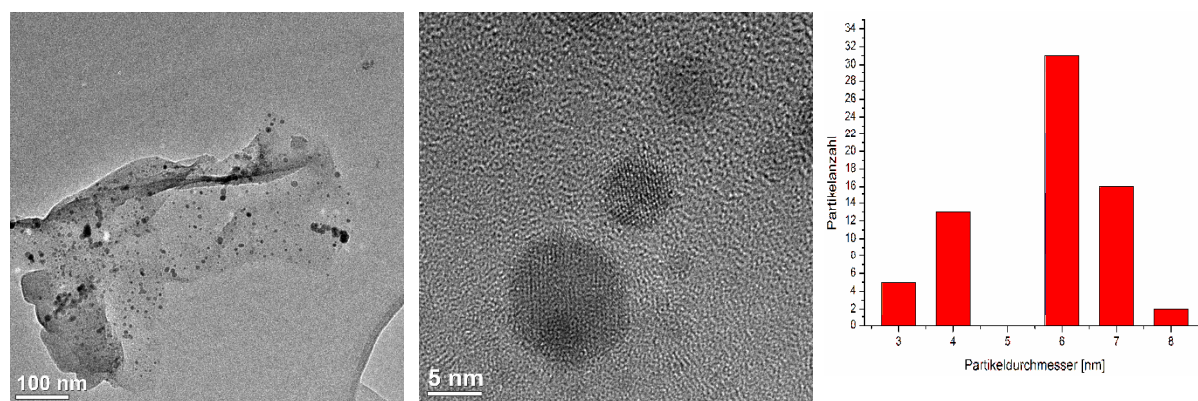
**Tabelle 3.9: Quantifizierung der PrF<sub>3</sub>@TRGO-300 (0.5 wt. %. Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]).**

| Name     | Pos. | Area   | At% | R.S.F |
|----------|------|--------|-----|-------|
| Pr 3d3/2 | 952  | 372768 | 8   | 22,7  |
| C 1s     | 281  | 179109 | 92  | 1     |

Mit Hilfe der XPS wurde ein Praseodymgehalt von ca. 8 At% bezogen auf den Gesamtmetallgehalt auf dem TRGO nachgewiesen.

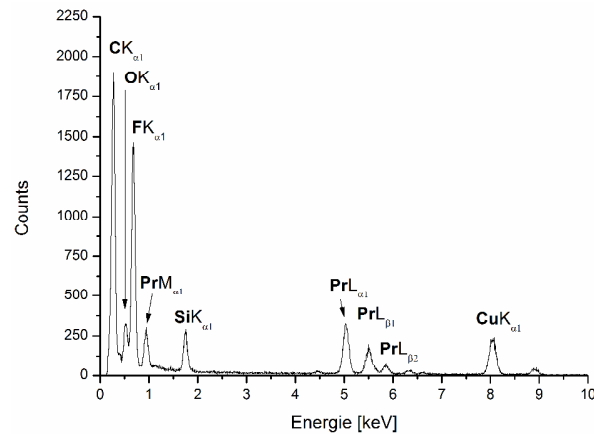
### 3.3.1.4 PrF<sub>3</sub>@TRGO-SH

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Zersetzung einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [Pr(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>3</sub>] in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] und TRGO-SH nach *Schema 3.17* konnten auf dem TRGO-SH immobilisierte Praseodymtrifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX). Eine Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche durch die Photoelektronenspektroskopie war nicht möglich, da das PrF<sub>3</sub>@TRGO-SH Compositmaterial unter dem Einfluss der Röntgenquelle im UHV nicht stabil war. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



**Abbildung 3.73:** HR-TEM-Aufnahmen der PrF<sub>3</sub>@TRGO-SH (0.5 wt. %. Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]). 67 ausgezählte Partikel;  $\bar{\varnothing} = 6 \pm 2$  nm.

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.75*) zeigen die erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 3 bis 8 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $6 \pm 2$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel ausschließlich auf dem TRGO befinden. Mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $6 \pm 2$  nm sind die auf dem Graphen erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel deutlich kleiner als die freien Partikel aus [BMIm][BF<sub>4</sub>] ( $\bar{\varnothing} = 11 \pm 6$  nm). Auch ist die Größenverteilung hier auf dem TRGO-SH mit 3 bis 8 nm deutlich enger.



**Abbildung 3.74: EDX-Spektrum der  $\text{PrF}_3\text{@TRGO-SH}$  (1,0 Gew.-%  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )**

Das in *Abbildung 3.74* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Praseodym ( $\text{PrL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{PrL}_{\beta 1}$ ,  $\text{PrL}_{\beta 2}$ ,  $\text{PrL}_{\text{//ab}}$  und  $\text{PrK}_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $\text{CK}_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung des Kohlenstoff- bzw. Fluorgehalt gegen das Praseodym ist hier ebenfalls nicht sinnvoll.

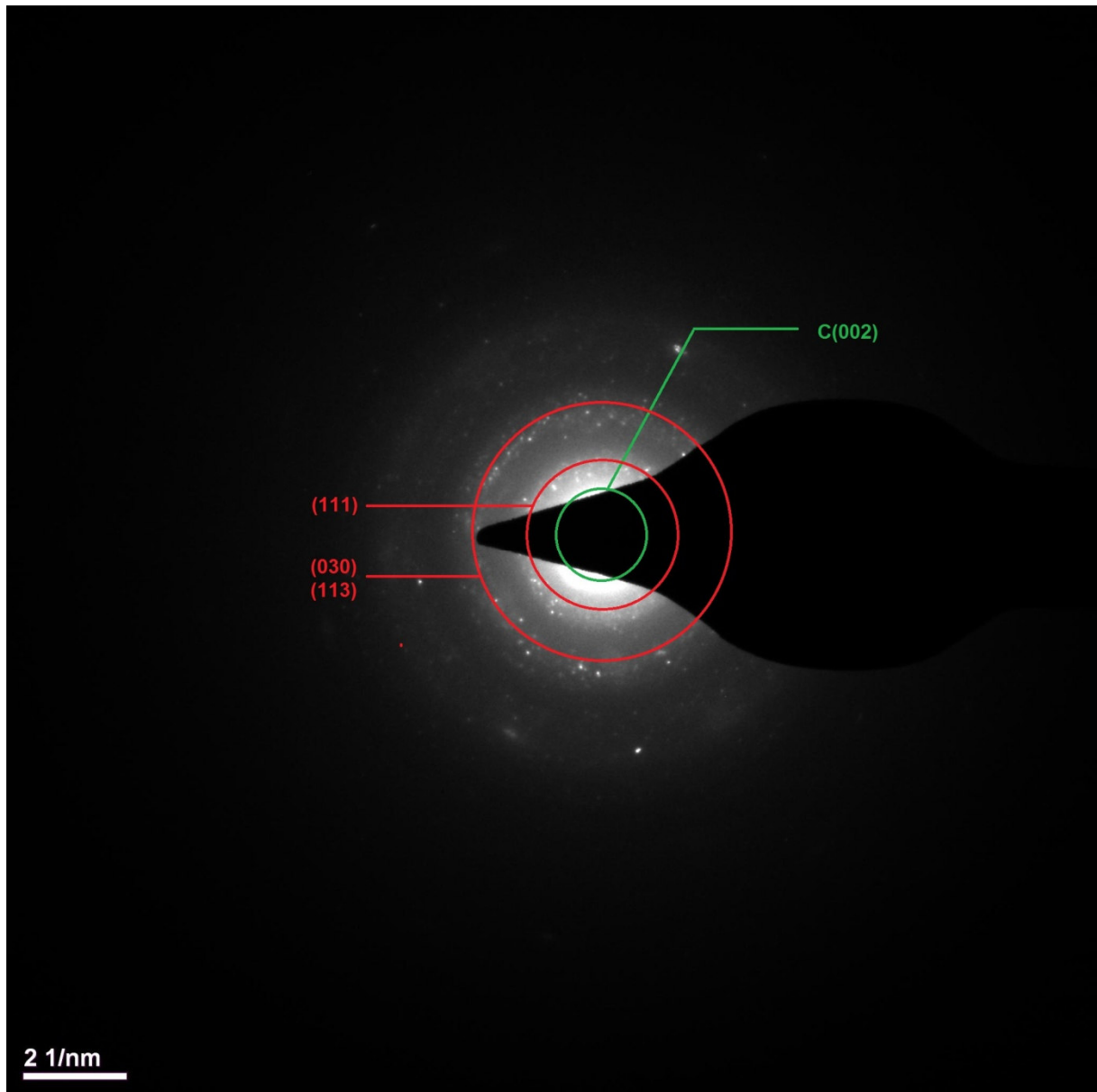


Abbildung 3.75: SAED-Aufnahme von  $\text{PrF}_3\text{@TRGO-SH}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

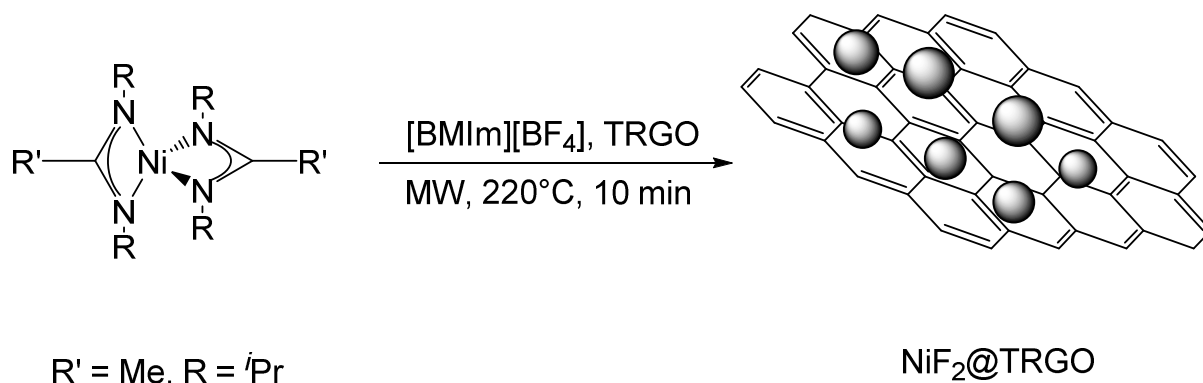
Die SAED-Aufnahme zeigt deutlich, dass die Probe kristallin ist. Die Millerschen Indizes können sowohl für das  $\text{PrF}_3$  als auch das TRGO zugeordnet werden. Dabei wurde für folgende Netzebenen das d-spacing bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen:

**Tabelle 3.10: Gemessene und theoretische d-spacing Werte für PrF<sub>3</sub>@TRGO-400**

| Netzebene    | gemessenes d-spacing | berechnetes d-spacing |
|--------------|----------------------|-----------------------|
| C(002)       | 3,7 Å                | 3,73 Å                |
| (111)        | 3,1 Å                | 3,17 Å                |
| (030), (113) | 2,0 Å                | 2,04 Å                |

Eine Quantifizierung des Praseodymgehalts auf dem TRGO-SH war nicht möglich, da die Probe wie bereits beschrieben unter Röntgenbestrahlung nicht stabil ist.

### 3.3.2 Trägerung von Ni/NiF<sub>2</sub>-Nanopartikeln auf thermisch reduzierten Graphitoxiden (NiF<sub>2</sub>@TRGO)

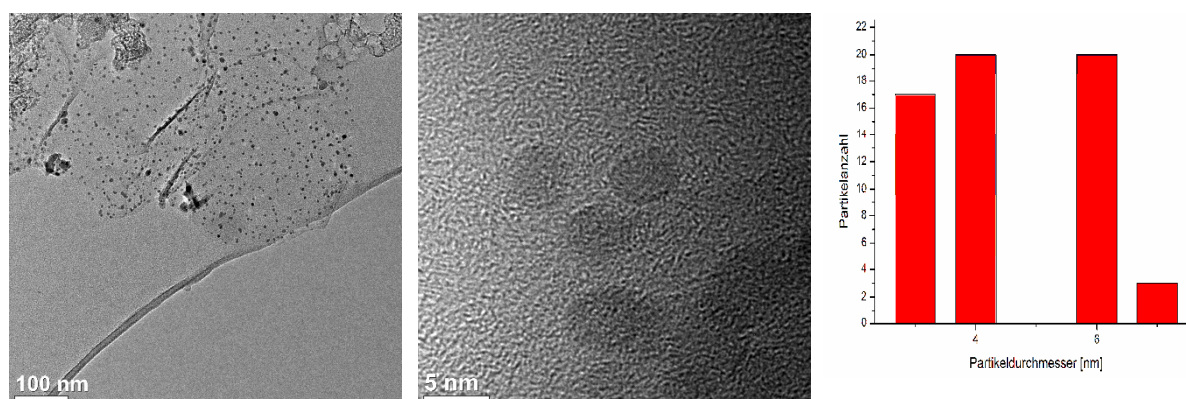


Schema 3.18: Darstellung der Nickeldifluoridpartikel auf TRGO (0.5 wt. % aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]).

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge [Ni(*i*Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>2</sub>] und die entsprechende Graphenform in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Das entstandene Hybridmaterial wurde in bekannter Weise mittels Acetonitril zur vollständigen Entfernung der IL aufgearbeitet.

### 3.3.2.1 $\text{NiF}_2@\text{TRGO-400}$

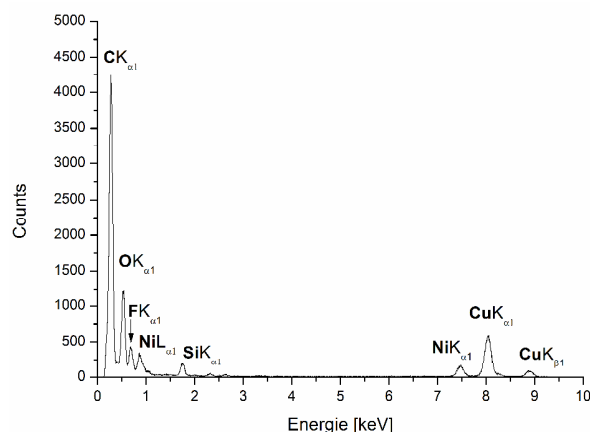
Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  und TRGO-400 nach *Schema 3.18* konnten auf dem TRGO-400 immobilisierte Nickeldifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



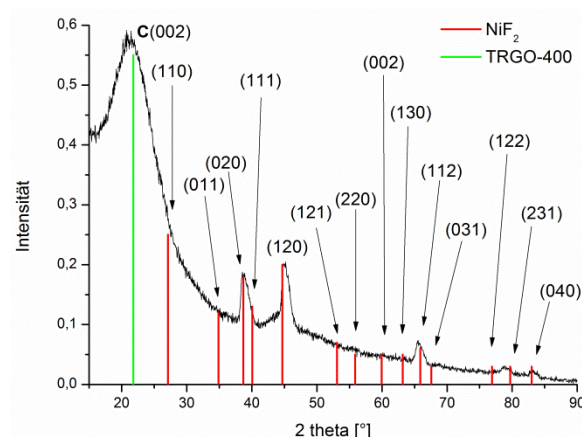
**Abbildung 3.76:** HR-TEM-Aufnahmen (rechts, links) der  $\text{NiF}_2@\text{TRGO-400}$  (0.25 wt. %). Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 174 ausgezählte Partikel.  $\bar{\varnothing} = 5 \pm 2$  nm

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.76*) zeigen die erhaltenen Nickeldifluorid-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 3 bis 7 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $\bar{\varnothing} = 5 \pm 2$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel fast ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden. Auch hier ist durch den Zusatz des TRGO die quantitative Bildung von  $\text{NiF}_2$ -Nanopartikeln begünstigt.





**Abbildung 3.77: EDX-Spektrum der  $\text{NiF}_2@\text{TRGO-400}$  (1,0 Gew.-%  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )**



**Abbildung 3.78: Pulverdiffraktogramm der  $\text{NiF}_2@\text{TRGO-400}$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{NiF}_2$  (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-400 (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>**

Das in *Abbildung 3.77* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Nickel ( $\text{NiL}_{\alpha 1}$  und  $\text{NiK}_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $\text{CK}_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälscht würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $\text{CK}_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.78*) lässt sich die Probe eindeutig als Nickel(II)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (Raumgruppe:  $P_{42/m} n m$  (136), tetragonal). Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9°  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-300 zu erhalten.

Des Weiteren war es möglich eine photoelektronenspektroskopische Analyse des Nanokomposits zu erhalten.

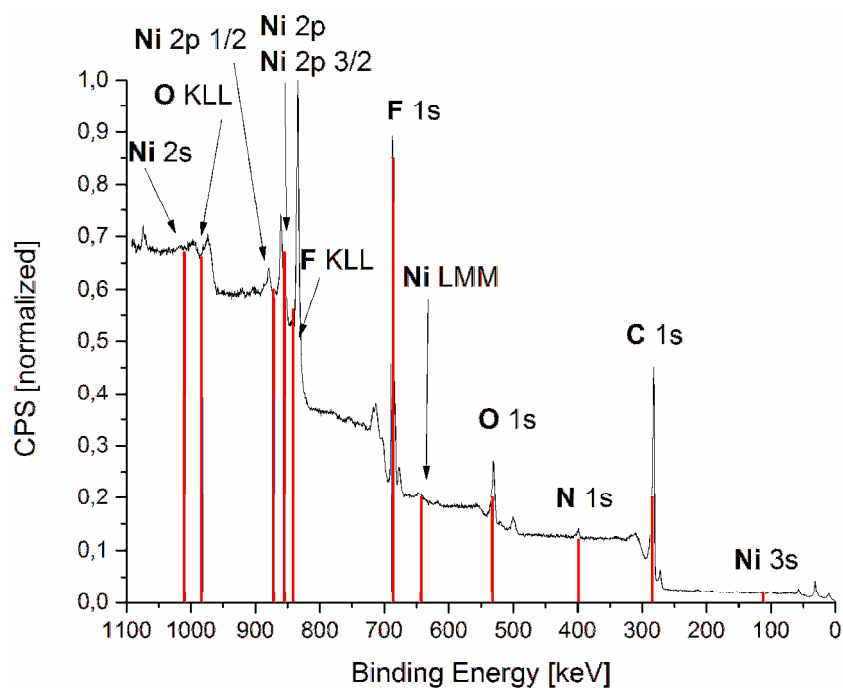


Abbildung 3.79: XP-Spektrum der  $\text{NiF}_2\text{@TRGO-400}$  (0.25 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).<sup>233</sup>

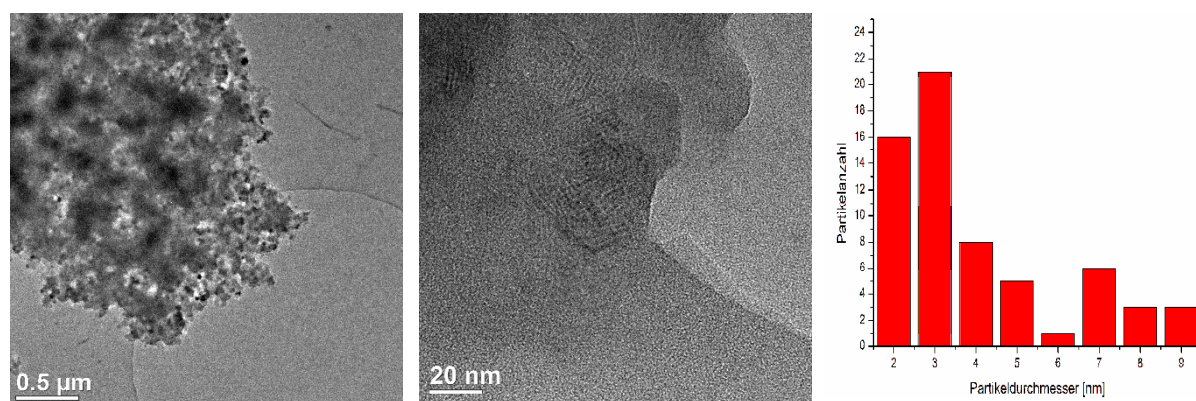
Tabelle 3.11: Quantifizierung der  $\text{NiF}_2\text{@TRGO-400}$  (0.25 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

| Name                 | Pos. | Area   | At% | R.S.F |
|----------------------|------|--------|-----|-------|
| Ni 2p <sub>3/2</sub> | 861  | 89591  | 4   | 14,6  |
| C 1s                 | 282  | 141933 | 96  | 1     |

Die XPS-Quantifizierung ergibt einen Nickelgehalt von ca. 4 At% bezogen auf den Gesamtmetallgehalt.

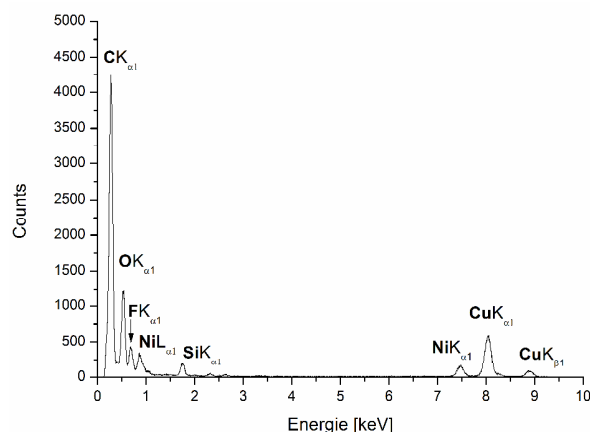
### 3.3.2.2 $\text{NiF}_2\text{@TRGO-SH}$

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Ni}(\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  und TRGO-SH nach Schema 3.18 konnten auf dem TRGO-SH immobilisierte Nickeldifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

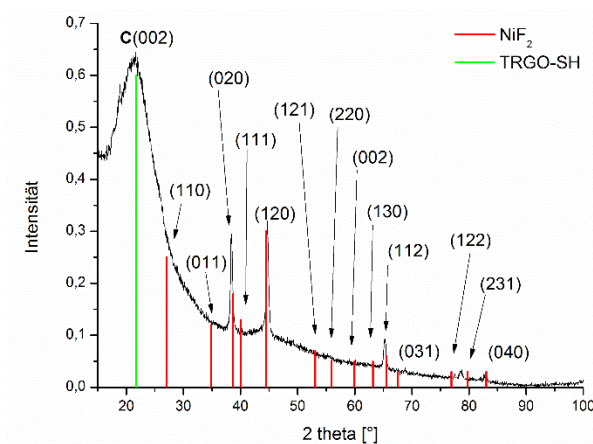


**Abbildung 3.80:** HR-TEM-Aufnahmen (rechts, links) der  $\text{NiF}_2\text{@TRGO-SH}$  (0.25 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). 63 ausgezählte Partikel.  $\bar{\phi} = 6 \pm 2$  nm

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.80*) zeigen die erhaltenen Nickeldifluorid-Nanopartikel als stark agglomerierte Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 2 bis 9 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $\bar{\phi} = 6 \pm 2$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel fast ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden. Auch hier ist durch den Zusatz des TRGO die quantitative Bildung von  $\text{NiF}_2$ -Nanopartikeln begünstigt.



**Abbildung 3.81: EDX-Spektrum der  $\text{NiF}_2\text{@TRGO-SH}$  (1,0 Gew.-%  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )**



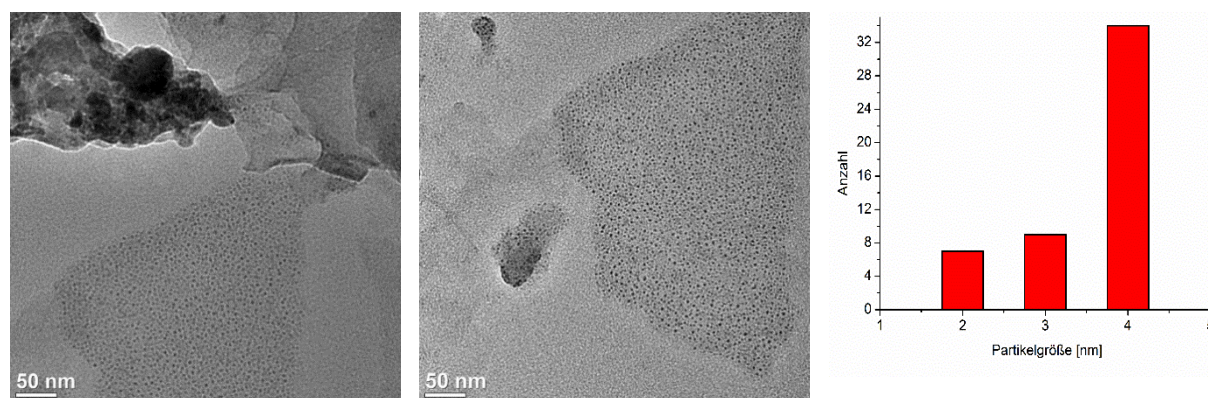
**Abbildung 3.82: Pulverdiffraktogramm der  $\text{NiF}_2\text{@TRGO-SH}$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{NiF}_2$  (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-SH (grün), Referenz  $\text{TRGO}^{253}$**

Das in *Abbildung 3.81* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Nickel ( $\text{NiL}_{\alpha 1}$  und  $\text{NiK}_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $\text{CK}_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälscht würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $\text{CK}_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.82*) lässt sich die Probe eindeutig als Nickel(II)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (Raumgruppe:  $P_{42/m} n m (136)$ , tetragonal). Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei  $22,9^\circ$   $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-SH zu erhalten.

### 3.3.2.3 Ni@TRGO-750 auf wasserfreiem TRGO-750

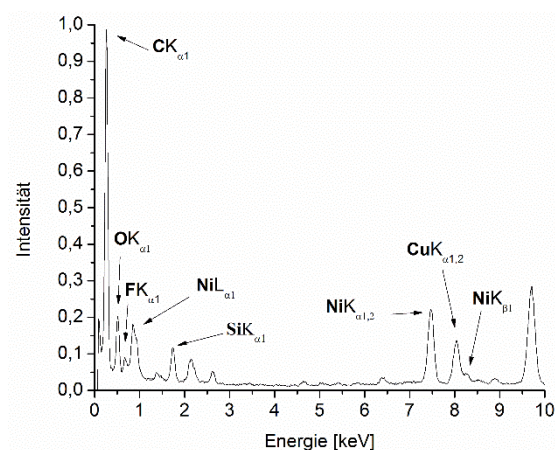
Im Folgenden sollte nun überprüft werden, ob die Bildung der  $\text{NiF}_2$ -Nanopartikel auf den verschiedenen TRGO-Formen wirklich aus der hydrolytischen Zersetzung des  $\text{BF}_4^-$  Anions resultiert. Dazu wird das physisorbierte Wasser an der Oberfläche des TRGOs, welche die Hydrolyse des  $\text{BF}_4^-$  Ions begünstigt, durch Erhitzen des TRGO-750 auf  $350^\circ\text{C}$  im Hochvakuum entfernt. Als Nickel-Precursor wurde in diesem Fall  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  eingesetzt. Zuvor wurde überprüft, ob auch das  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  mit unbehandeltem TRGO die entsprechenden  $\text{NiF}_2$  Partikel bildet. Dies konnte auch hier bestätigt werden. Anschließend wurde das  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  in gewohnter Weise durch mikrowellengestützte, thermische Reduktion in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  unter Zusatz des thermisch im HV behandelten TRGOs zersetzt. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurden durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



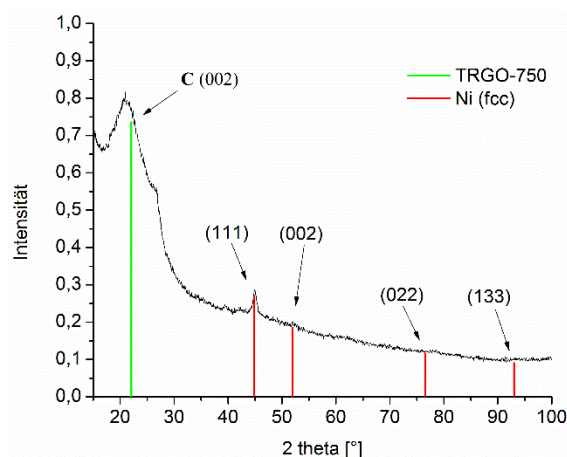
**Abbildung 3.83:** HR-TEM-Aufnahmen (rechts, links) der Ni@TRGO-750 (0.25 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). 74 ausgezählte Partikel.  $\bar{\varnothing} = 4 \pm 1$  nm

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.83*) zeigen die erhaltenen Nickel-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer relativ engen Größenverteilung von 1 bis 4 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $\bar{\varnothing} = 4 \pm 1$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel fast ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden.





**Abbildung 3.84: EDX-Spektrum der Ni@TRGO-750 (1,0 Gew.-% [BMIm][BF<sub>4</sub>])**



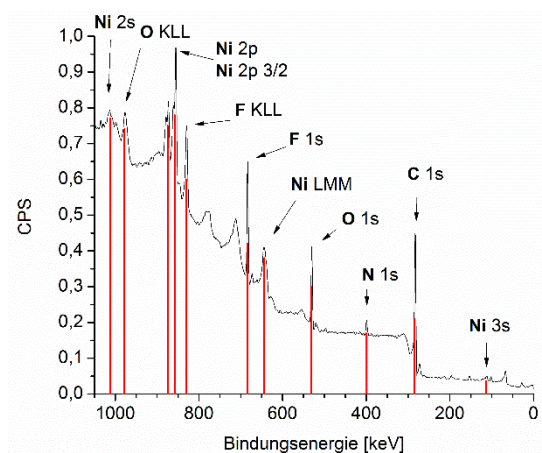
**Abbildung 3.85: Pulverdiffraktogramm der Ni@TRGO-750 (0,5 wt. % Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]). Referenz Ni(rot): COD-Database: 1010984. TRGO-750 (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>**

Das in *Abbildung 3.84* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Nickel ( $NiL_{\alpha 1}$  und  $NiK_{\alpha 1,2}$ ) wiederum auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $CK_{\alpha 1}$ ) bedingt durch das TRGO in der Probe auf. Auffällig ist allerdings, dass sowohl das Signal für Sauerstoff ( $OK_{\alpha 1}$ ) als auch für Fluor ( $FK_{\alpha 1}$ ) in dieser Probe deutlich schwächer ist; der Sauerstoff- und Fluorgehalt also deutlich niedriger sind als in den voran gegangenen Proben mit den unbehandelten TRGO-Formen.

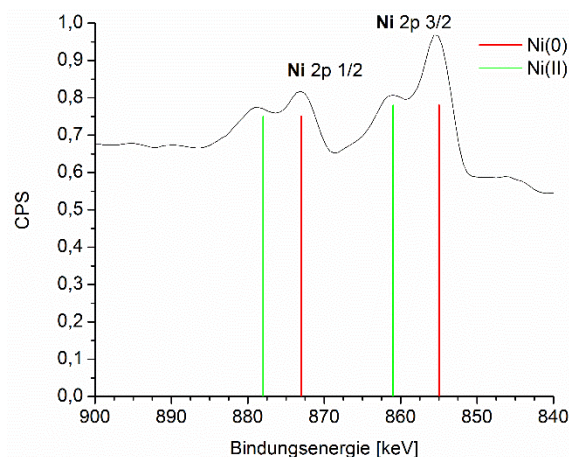
Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.85*) lässt sich die Probe eindeutig als elementare Nickel(II)-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (Raumgruppe:  $Fm\bar{3}m$  (225), fcc) überein. Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9°  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-750 zu erhalten. Durch das Entfernen des physisorbierten Wassers und Sauerstoffs auf der Graphenoberfläche, durch thermische Behandlung im Hochvakuum wird also die Bildung der  $NiF_2$ -Phase verhindert. Die zuvor beobachtete Bildung der  $NiF_2$ -Nanopartikel wurde demnach durch die hydrolytische Spaltung des  $BF_4^-$  Anions begünstigt. Eine weitere Besonderheit stellt hier das Vorliegen der Nickel-Nanopartikel in der kubischen Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (225), fcc dar.

Die Synthese der Nickel-Nanopartikel aus der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] ohne Zusatz von TRGO ergab Nickel-Nanopartikel in der hexagonalen Raumgruppe P 63/m m c (194), hcp. Das TRGO hat also maßgeblich einen Einfluss auf die Phase der gebildeten Partikel; übt also eine Art Templat-Effekt aus.

Des Weiteren war es möglich eine photoelektronenspektroskopische Analyse des Nanokomposits zu erhalten.



**Abbildung 3.86:** XP-Übersichtsspektrum der Ni@TRGO-750 NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>])<sup>233</sup>



**Abbildung 3.87:** XP-Detaillenspektrum der Ni@TRGO-750 (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]), Referenz: Ni2p3/2 (Ni 0): 855 eV, Referenz: Ni2p3/2 (Ni II): 860 eV<sup>233</sup>

Im Photoelektronenspektrum des Ni@TRGO-750 Nanokomposits (*Abbildung 3.87*) ist lässt sich eindeutig das Hauptsignal des emittierten Photoelektrons aus dem Ni2p3/2-Orbital bei 855 eV bestimmen. Damit liegen die Nickelpartikel eindeutig als elementare Nickel(0) Partikel vor.

Es wurde ebenfalls eine Quantifizierung des Nickelgehalts auf dem TRGO durchgeführt:

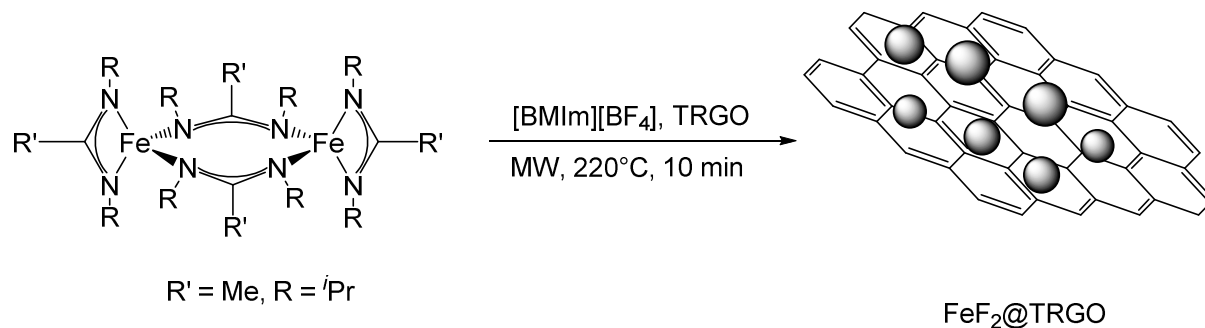
**Tabelle 3.12: Quantifizierung der  $\text{NiF}_2@\text{TRGO}$ -750 (0.25 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).**

| Name                 | Pos. | Area   | At%  | R.S.F |
|----------------------|------|--------|------|-------|
| Ni 2p <sub>3/2</sub> | 861  | 89591  | 16,1 | 14,6  |
| C 1s                 | 282  | 141933 | 83,9 | 1     |

Die XPS-Quantifizierung ergibt einen Nickelgehalt von ca. 16,1 At% bezogen auf den Gesamtmetallgehalt.



### 3.3.3 Trägerung von FeF<sub>2</sub>-Nanopartikel auf thermisch reduzierten Graphitoxiden (FeF<sub>2</sub>@TRGO)

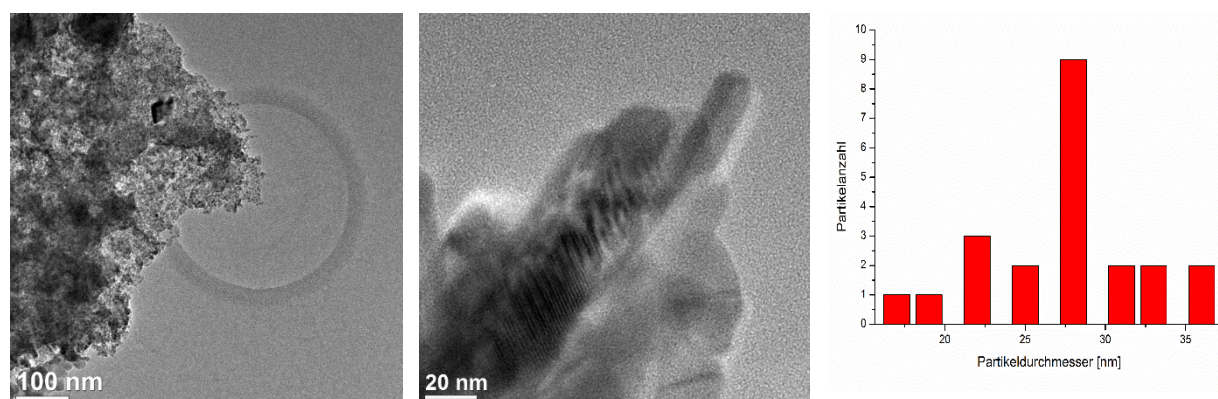


**Schema 3.19:** Darstellung der Eisendifluoridpartikel auf TRGO (0.5 wt. % aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]).

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge [Fe<sub>2</sub>(μ-*i*Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>2</sub>-(η<sup>2</sup>-*i*Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>2</sub>] und die entsprechende Graphenform in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei 230°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Das entstandene Hybridmaterial wurde in bekannter Weise mittels Acetonitril zur vollständigen Entfernung der IL aufgearbeitet.

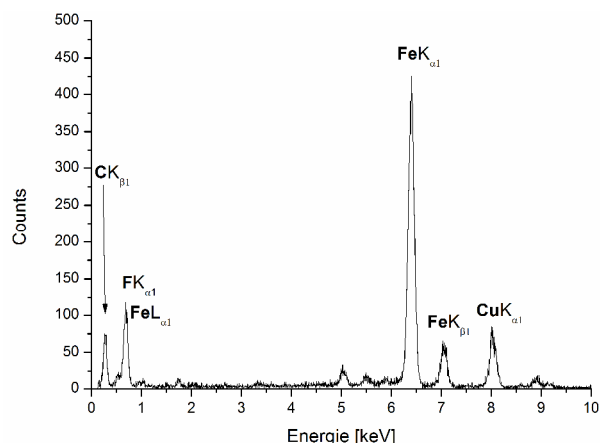
### 3.3.3.1 FeF<sub>2</sub>@TRGO-300

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2\text{-}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  und TRGO-300 nach *Schema 3.19* konnten auf dem TRGO-300 immobilisierte Eisendifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

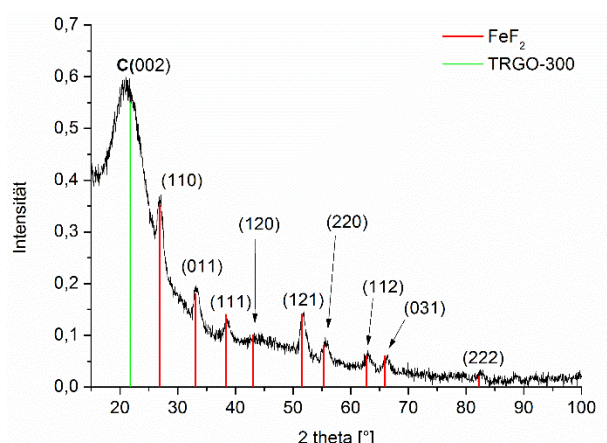


**Abbildung 3.88:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der FeF<sub>2</sub>@TRGO-300 (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 176 ausgezählte Partikel, Länge:  $\bar{\varnothing} = 102 \pm 41$  nm, Breite:  $\bar{\varnothing} = 26 \pm 7$  nm

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.88*) zeigen die erhaltenen Eisendifluorid-Nanopartikel als stäbchenförmige Partikel in einer weiten Größenverteilung von 39 bis 144 nm über die Länge und 18 bis 36 nm über die Breite. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt dabei in der Länge bei  $\bar{\varnothing} = 102 \pm 41$  nm und in der Breite:  $\bar{\varnothing} = 26 \pm 7$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden. Bemerkenswert ist auch, dass sich im Vergleich zur thermischen Zersetzung von  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2\text{-}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  ohne Zusatz von TRGO, deutlich größere Partikel mit einer inhomogeneren Größenverteilung ausbilden.



**Abbildung 3.89:** EDX-Spektrum der  $\text{FeF}_2@ \text{TRGO-300}$  (1,0 Gew.-%  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )



**Abbildung 3.90:** Pulverdiffraktogramm der  $\text{FeF}_2@ \text{TRGO-300}$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{FeF}_2$  (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-300 (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>

Das in *Abbildung 3.89* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Eisen ( $\text{FeL}_{\alpha 1}$  und  $\text{FeK}_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $\text{CK}_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälscht würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $\text{CK}_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.90*) lässt sich die Probe eindeutig als Eisen(II)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (Raumgruppe:  $P_{42/m} n m$  (136), tetragonal). Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9°  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-300 zu erhalten.

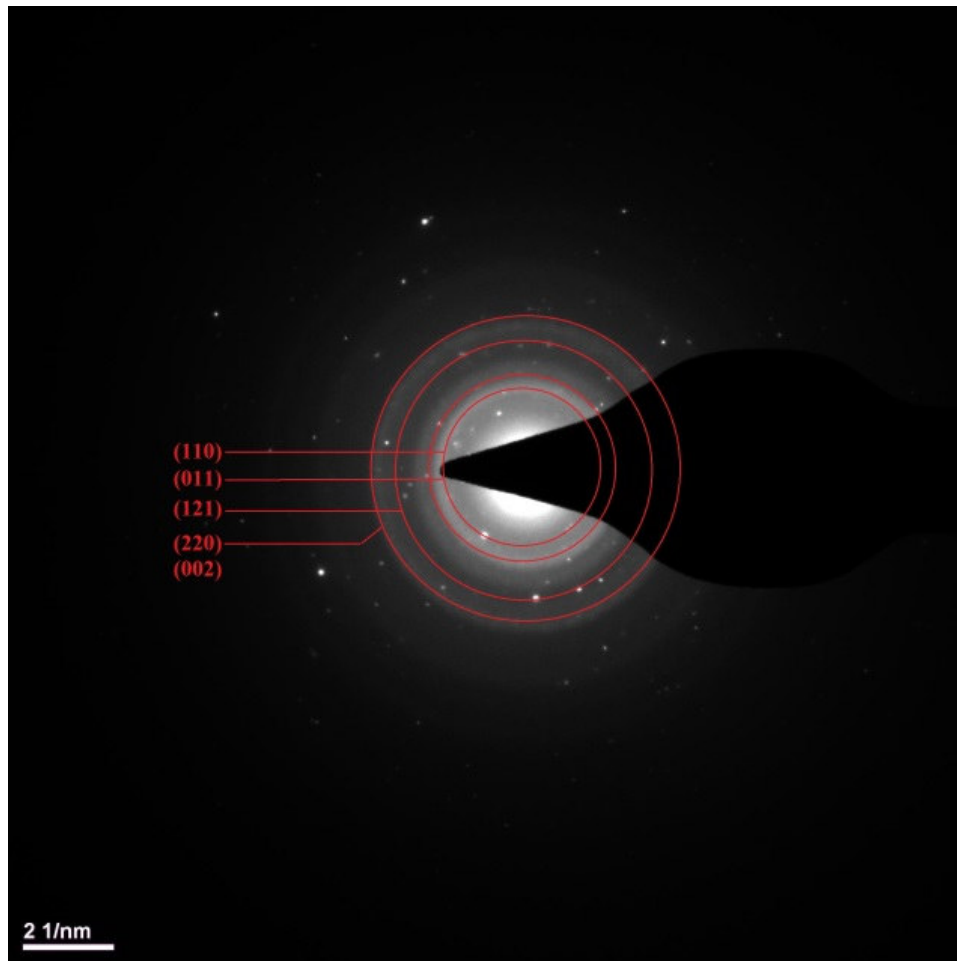


Abb. 3.91: SAED-Aufnahme von  $\text{FeF}_2\text{@TRGO-300}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Die SAED-Aufnahme zeigt deutlich, dass die Probe kristallin ist. Die Millerschen Indizes können für das  $\text{FeF}_2$  zugeordnet werden. Dabei wurde für folgende Netzebenen das d-spacing bestimmt und mit dem theoretischen Wert verglichen:

Tabelle 3.13: Gemessene und theoretische d-spacing Werte für  $\text{FeF}_2\text{@TRGO-300}$

| Netzebene    | gemessenes d-spacing | berechnetes d-spacing |
|--------------|----------------------|-----------------------|
| (110)        | 3,3 Å                | 3,32 Å                |
| (011)        | 2,7 Å                | 2,71 Å                |
| (121)        | 1,7 Å                | 1,77 Å                |
| (220), (002) | 1,7 Å                | 1,65 Å                |

Des Weiteren war es möglich eine photoelektronenspektroskopische Analyse des Nanokomposits zu erhalten.

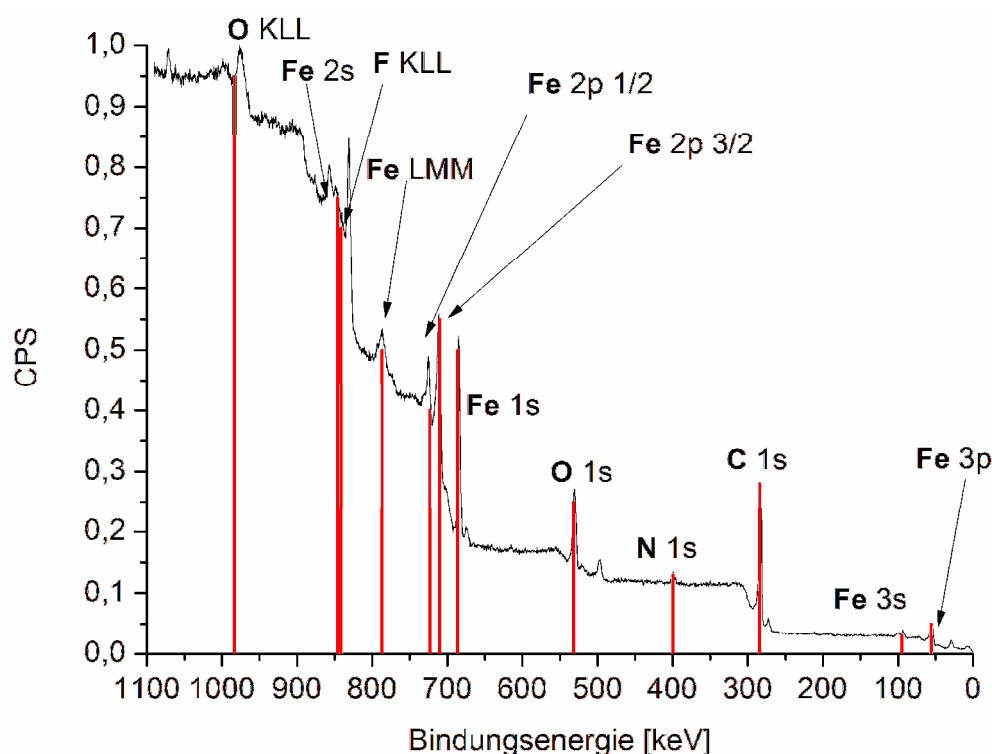


Abbildung 3.92: XP-Spektrum der  $\text{FeF}_2\text{@TRGO-300}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).<sup>233</sup>

Zur Quantifizierung wurde die jeweilige  $\text{M/MF}_x\text{@TRGO}$ -Probe mit einem speziellen leitfähigen und kohlenstofffreien Kleber auf dem XPS-Probenträger befestigt und vermessen. Dabei konnten folgende Werte für das  $\text{FeF}_2\text{@TRGO-300}$  ermittelt werden:

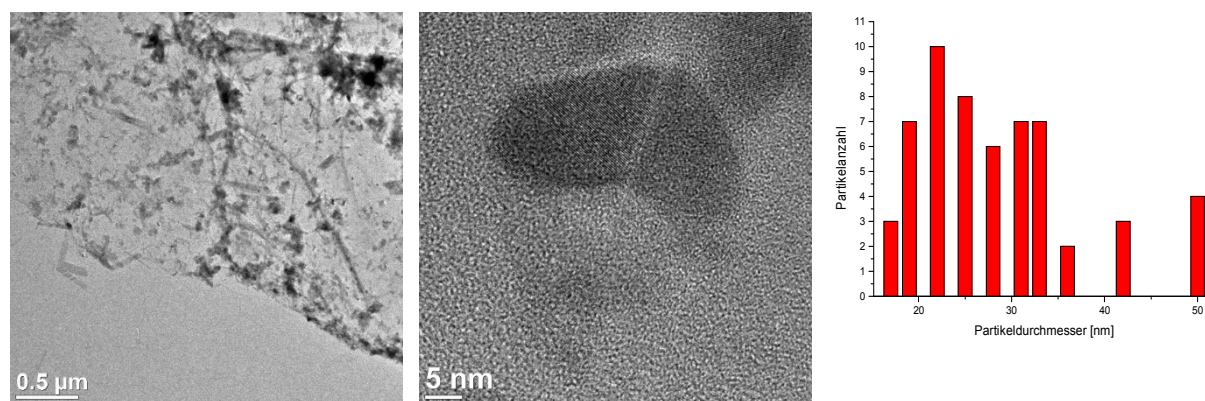
Tabelle 3.14: Quantifizierung der  $\text{FeF}_2\text{@TRGO-300}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

| Name     | Pos. | Area   | At% | R.S.F |
|----------|------|--------|-----|-------|
| Fe 2p3/2 | 711  | 253553 | 18  | 10,8  |
| C 1s     | 282  | 11068  | 82  | 1     |

Bezogen auf den Gesamtmetallgehalt befanden sich laut XPS ca. 18 At% Eisen auf dem TRGO.

### 3.3.3.2 FeF<sub>2</sub>@TRGO-400

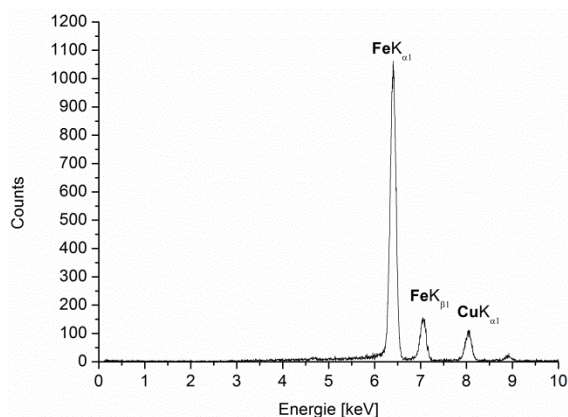
Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2\text{-}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  und TRGO-400 nach Schema 3.19 konnten auf dem TRGO-400 immobilisierte Eisendifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



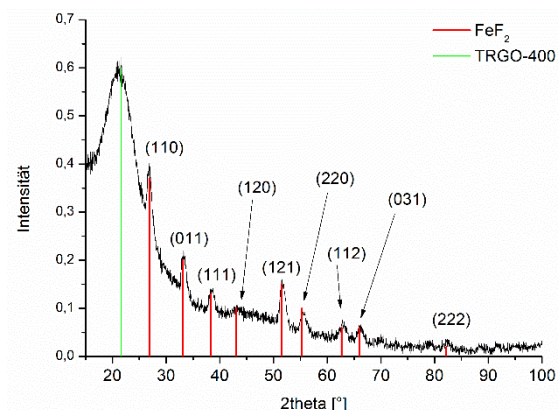
**Abbildung 3.93:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der FeF<sub>2</sub>@TRGO-400 (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 57 ausgezählte Partikel;  $\bar{\varnothing} = 30 \pm 10$  nm

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.93*) zeigen die erhaltenen Eisendifluorid-Nanopartikel als stäbchenförmige Partikel in einer weiten Größenverteilung von 18 bis 50 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt dabei in der Länge bei  $\bar{\varnothing} = 30 \pm 10$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden. Bemerkenswert ist auch, dass sich im Vergleich zur thermischen Zersetzung von  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2\text{-}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  ohne Zusatz von TRGO, deutlich größere Partikel mit einer inhomogeneren Größenverteilung ausbilden.





**Abbildung 3.94:** EDX-Spektrum der  $\text{FeF}_2@TRGO-400$  (1,0 Gew.-%  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )



**Abbildung 3.95:** Pulverdiffraktogramm der  $\text{FeF}_2@TRGO-400$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{FeF}_2$  (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-400 (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>

Das in *Abbildung 3.94* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Eisen ( $\text{FeL}_{\alpha 1}$  und  $\text{FeK}_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $\text{CK}_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälscht würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $\text{CK}_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.95*) lässt sich die Probe eindeutig als Eisen(II)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (Raumgruppe:  $P_{42/m} n m$  (136), tetragonal). Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei  $22,9^\circ$   $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-400 zu erhalten.



Abbildung 3.96: SAED-Aufnahme der  $\text{FeF}_2\text{@TRGO-400}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

Die SAED-Aufnahme zeigt deutlich, dass die Probe kristallin ist.

Des Weiteren war es möglich eine photoelektronenspektroskopische Analyse des Nanokomposits zu erhalten.



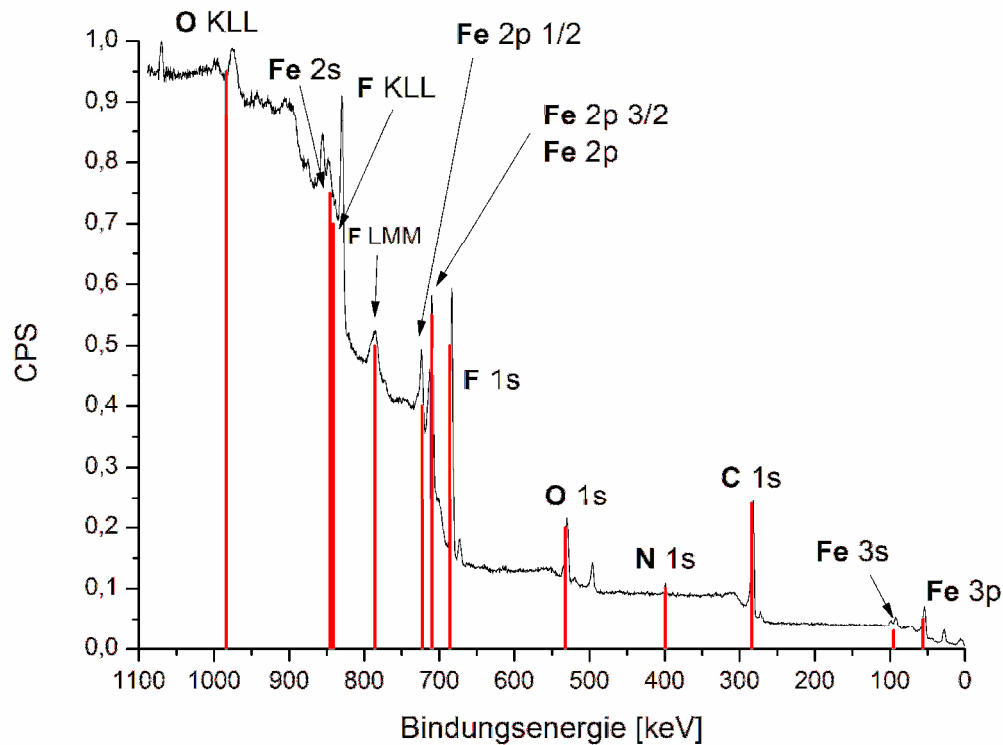


Abbildung 3.97: XP-Spektrum der FeF<sub>2</sub>@TRGO-400 (0.5 wt. %. Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]).<sup>233</sup>

Eine Quantifizierung des Metallgehalts auf dem TRGO erfolgte mit Hilfe der XP-Spektroskopie.

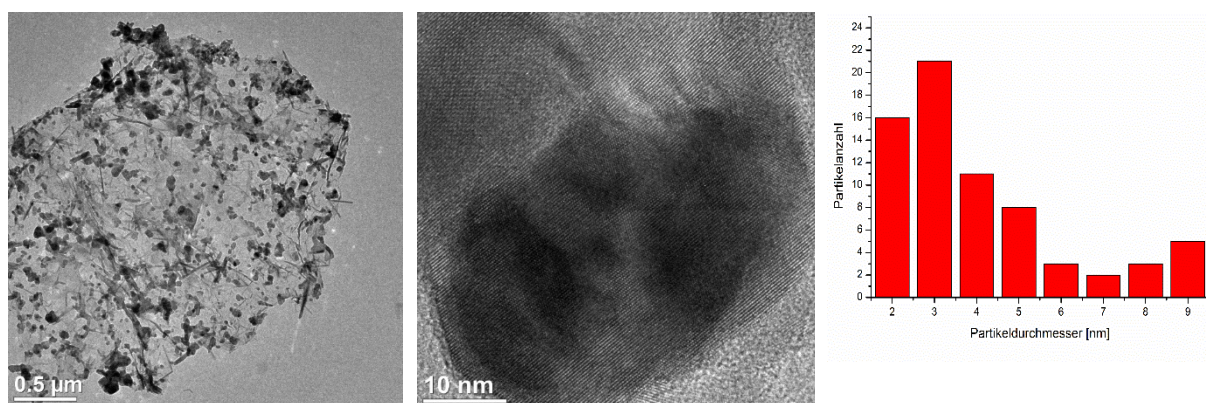
Tabelle 3.15: FeF<sub>2</sub>@TRGO-400 (0.5 wt. %. Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]).

| Name                 | Pos. | Area   | At% | R.S.F |
|----------------------|------|--------|-----|-------|
| Fe 2p <sub>3/2</sub> | 10   | 309213 | 22  | 10,8  |
| C 1s                 | 282  | 99047  | 78  | 1     |

Mit Hilfe der XPS wurde ein Eisengehalt von ca. 22 At% bezogen auf den gesamten Metallgehalt auf dem TRGO ermittelt.

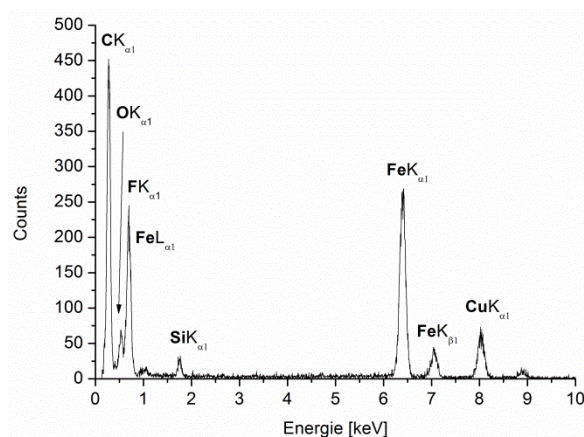
### 3.3.3.3 FeF<sub>2</sub>@TRGO-750

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  und TRGO-750 nach Schema 3.19 konnten auf dem TRGO-750 immobilisierte Eisendifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

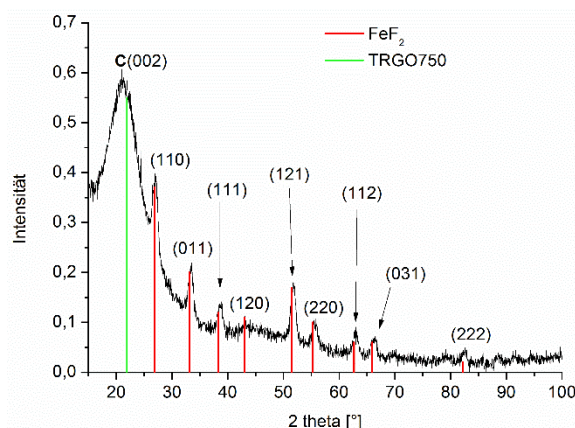


**Abbildung 3.98:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der FeF<sub>2</sub>@TRGO-750 (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 69 ausgezählte Partikel;  $\bar{\varnothing} = 16 \pm 2$  nm

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.98*) zeigen die erhaltenen Eisendifluorid-Nanopartikel als stäbchenförmige Partikel in einer weiten Größenverteilung von 2 bis 9 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt dabei in der Länge bei  $\bar{\varnothing} = 16 \pm 2$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden. Bemerkenswert ist auch, dass sich im Vergleich durch den Zusatz von TRGO-750, deutlich kleinere Partikel mit einer homogenen Größenverteilung ausbilden.



**Abbildung 3.99: EDX-Spektrum der  $\text{FeF}_2@ \text{TRGO-750}$  (1,0 Gew.-%  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )**



**Abbildung 3.100: Pulverdiffraktogramm der  $\text{FeF}_2@ \text{TRGO-750}$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{FeF}_2$  (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-750 (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>**

Das in *Abbildung 3.99* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Eisen ( $\text{FeL}_{\alpha 1}$  und  $\text{FeK}_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $\text{CK}_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälschen würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $\text{CK}_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin. Des Weiteren ist auch in dieser Probe eine Verunreinigung durch Silizium ( $\text{SiK}_{\alpha 1}$ ) nachweisbar, welche durch Reaktion der Ionischen Flüssigkeit mit dem Glas des Reaktionsgefäßes herrührt.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.100*) lässt sich die Probe eindeutig als Eisen(II)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (Raumgruppe:  $P_{42}/m\ n\ m$  (136), tetragonal). Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9°  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-750 zu erhalten.

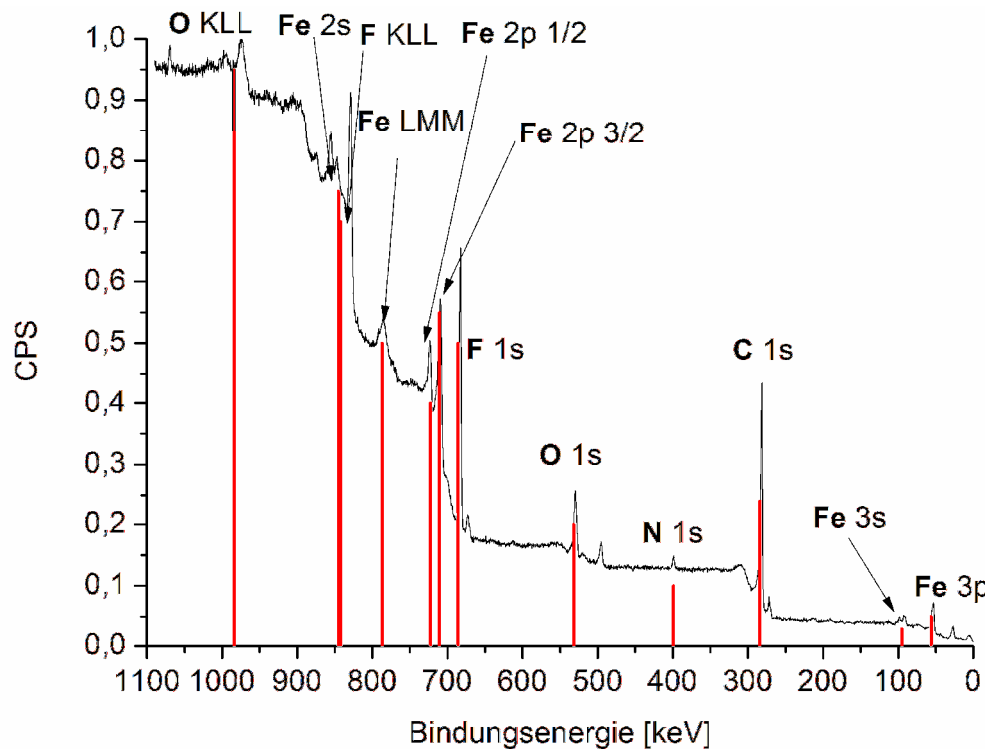


Abbildung 3.101: XP-Spektrum des  $\text{FeF}_2\text{@TRGO750}$  Nanokomposits (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).<sup>233</sup>

Eine Quantifizierung des Metallgehalts auf dem TRGO erfolgte mit Hilfe der XP-Spektroskopie.

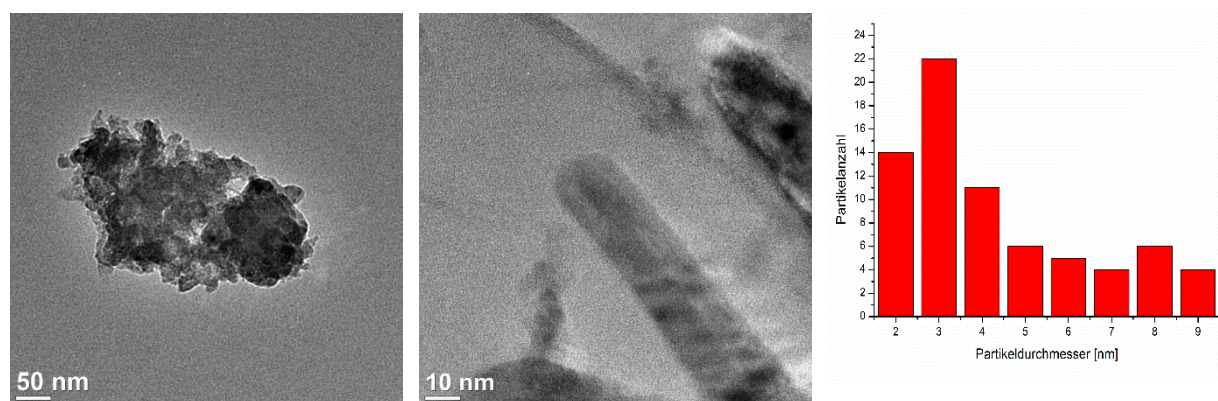
Tabelle 3.16: Quantifizierung der  $\text{FeF}_2\text{@TRGO-750}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

| Name     | Pos. | Area   | At% | R.S.F |
|----------|------|--------|-----|-------|
| Fe 2p3/2 | 710  | 215442 | 13  | 10,8  |
| C 1s     | 281  | 135105 | 87  | 1     |

Mit Hilfe der XPS wurde ein Eisengehalt von ca. 13 At% auf dem TRGO gefunden. Dieser bezieht sich auf den Gesamtmetallgehalt.

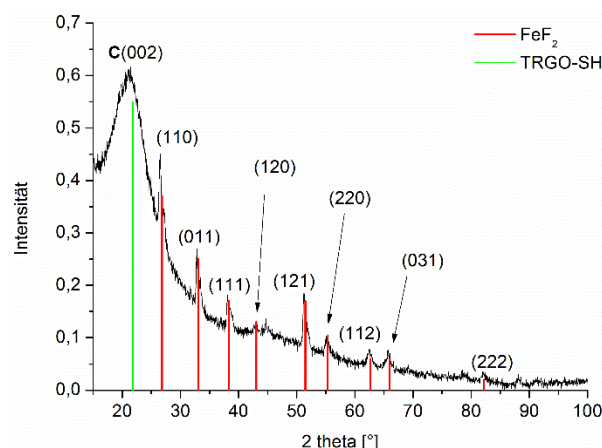
### 3.3.3.4 FeF<sub>2</sub>@TRGO-SH

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{Fe}_2(\mu\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2\text{-}(\eta^2\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  und TRGO-SH nach Schema 3.19 konnten auf dem TRGO-SH immobilisierte Eisendifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



**Abbildung 3.102:** HR-TEM-Aufnahmen der FeF<sub>2</sub>@TRGO-SH (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). 72 ausgezählte Partikel;  $\bar{\varnothing} = 11 \pm 8$  nm.

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.102*) zeigen die erhaltenen Eisendifluorid-Nanopartikel als stark agglomerierte Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 2 bis 9 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $\bar{\varnothing} = 11 \pm 8$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel fast ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden.

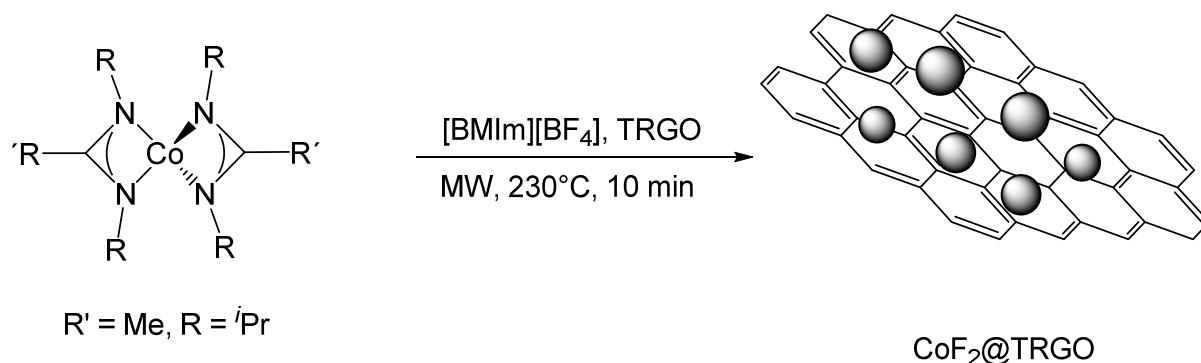


**Abbildung 3.103: Pulverdiffraktogramm der  $\text{FeF}_2@\text{TRGO-SH}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{NiF}_2$ (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-SH (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>**

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.103*) lässt sich die Probe eindeutig als Nickel(II)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (Raumgruppe:  $P_{42}/m\ n\ m$  (136), tetragonal). Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-300 zu erhalten.

Eine Quantifizierung des Metallgehalts war nicht möglich.

### 3.3.4 Trägerung von $\text{CoF}_2$ -Nanopartikel auf thermisch reduzierten Graphitoxiden ( $\text{CoF}_2@\text{TRGO}$ )



**Schema 3.20:** Darstellung der Cobaltdifluoridpartikel auf TRGO (0.5 wt. % aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

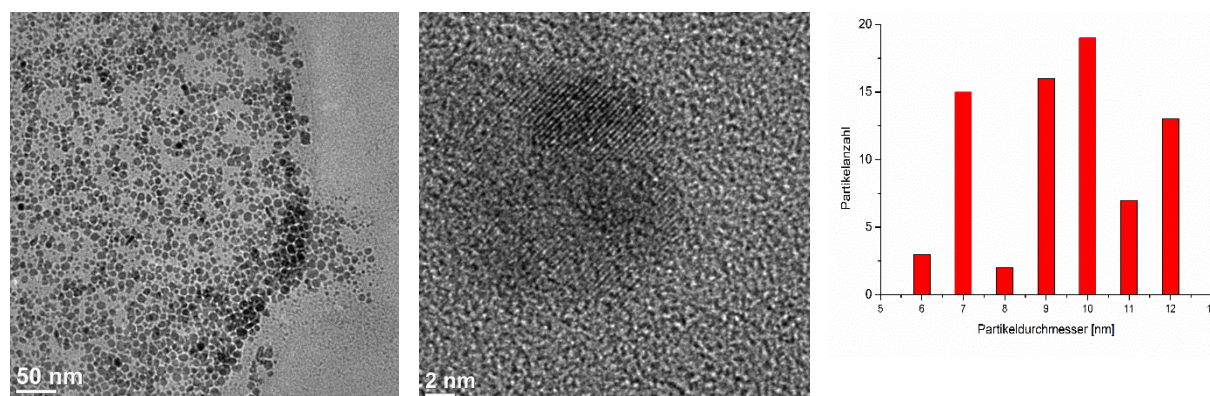
In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechenden Menge  $[\text{Co}(i\text{Pr-MeAMD})_2]$  und die entsprechende Graphenform in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei  $230^\circ\text{C}$  und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Das entstandene Hybridmaterial wurde in bekannter Weise mittels Acetonitril zur vollständigen Entfernung der IL aufgearbeitet.



### 3.3.4.1 CoF<sub>2</sub>@TRGO-SH

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [Co(*i*Pr-MeAMD)<sub>2</sub>] in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] und TRGO-SH nach Schema 3.20 konnten auf dem TRGO-SH immobilisierte Cobaltdifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

Im Falle der Zersetzung von [Co(*i*Pr-MeAMD)<sub>2</sub>] in [BMIm][BF<sub>4</sub>] konnten nur bei der Verwendung der SH-funktionalisierten TRGO-Form CoF<sub>2</sub>-Nanopartikel erhalten werden. Alle anderen TRGO-Formen (TRGO-300, TRGO-400 und TRGO-750) führten zur Bildung von CoF<sub>2</sub>-Bulkmaterial, welches nicht auf dem Graphen immobilisiert werden konnte.

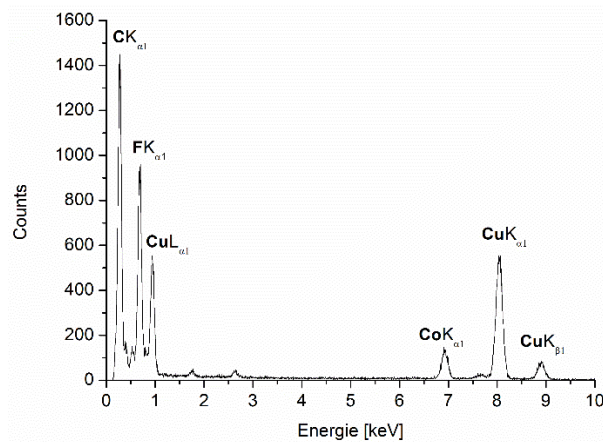


**Abbildung 3.104:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der CoF<sub>2</sub>@TRGO-SH (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]. 71 ausgezählte Partikel, Partikeldurchmesser:  $\bar{\varnothing} = 9 \pm 2$  nm

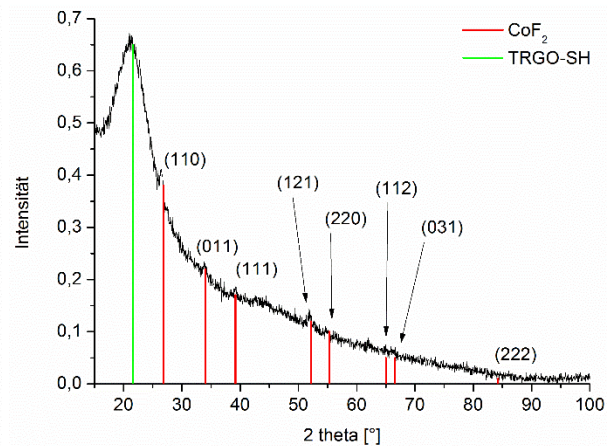
Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.104*) zeigen die erhaltenen Cobaltdifluorid-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer engen Größenverteilung von 6 bis 12 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $\bar{\varnothing} = 9 \pm 2$  nm.



Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel ausschließlich auf dem TRGO befinden, nur vereinzelt sind einige Partikel außerhalb des TRGOs zu finden.



**Abbildung 3.105:** EDX-Spektrum der  $CoF_2@TRGO-SH$  (1,0 Gew.-%  $[BMIm][BF_4]$ )



**Abbildung 3.106:** Pulverdiffraktogramm der  $CoF_2@TRGO-SH$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[BMIm][BF_4]$ ). Referenz  $CoF_2$  (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-SH (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>

Das in *Abbildung 3.105* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Cobalt ( $CoK_{\alpha 1,2}$ ) und Fluor ( $FK_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $CK_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälschen würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $CK_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.106*) lassen sich die Partikel eindeutig als Cobalt(II)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (Raumgruppe:  $P_{42/m} n m$  (136), tetragonal). Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-SH zu erhalten.

### 3.3.5 Trägerung von $\text{EuF}_3$ -Nanopartikeln auf thermisch reduzierten Graphitoxiden ( $\text{EuF}_3@\text{TRGO}$ )

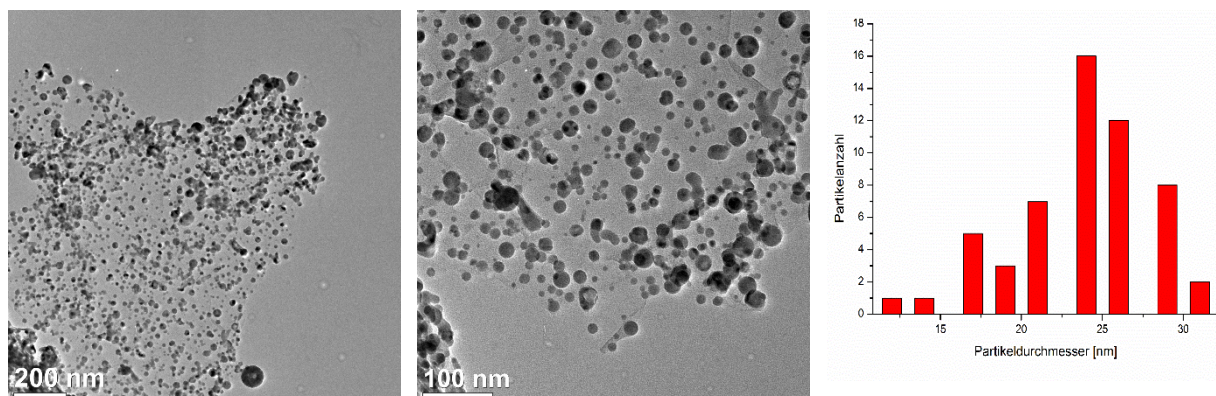


**Schema 3.21:** Darstellung der Europiumtrifluoridpartikel auf TRGO (1.0 wt. % aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

In einem Mikrowellengefäß wurde die entsprechende Menge  $\text{Eu}(\text{dmp})_3$  und die entsprechende Graphenform in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei  $230^\circ\text{C}$  und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Das entstandene Hybridmaterial wurde durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril unter starkem Rühren resuspendiert. Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung der IL dreimal wiederholt.

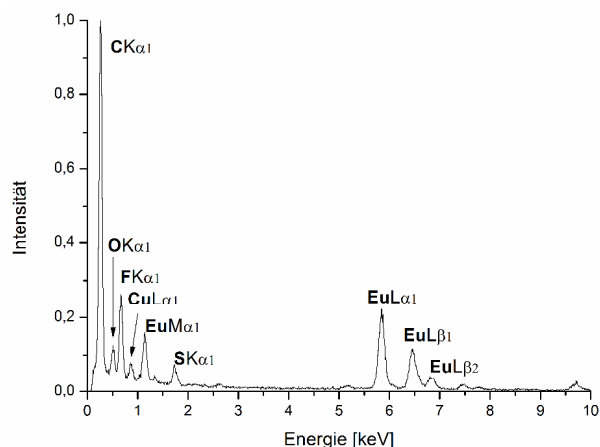
### 3.3.5.1 $\text{EuF}_3@ \text{TRGO-SH}$

Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $\text{Eu}(\text{dmp})_3$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  und TRGO-SH nach Schema 3.21 konnten auf dem TRGO-SH immobilisierte Europiumtrifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

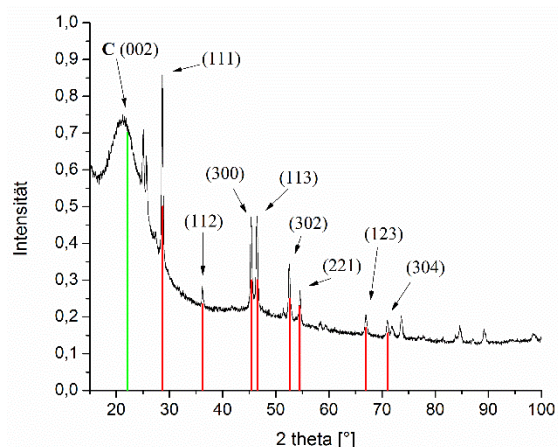


**Abbildung 3.107:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der  $\text{EuF}_3@ \text{TRGO-SH}$  (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ . 95 Partikel ausgezählt, 9 bis 22 nm, ( $\bar{\varnothing} = 14 \pm 6$  nm).

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.107*) zeigen die erhaltenen Europiumtrifluorid-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 9 bis 20 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $14 \pm 6$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel fast ausschließlich auf dem TRGO befinden. Mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $14 \pm 6$  nm sind die auf dem Graphen erhaltenen Europiumtrifluorid-Nanopartikel etwas kleiner als die freien Partikel aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  ( $\bar{\varnothing} = 21 \pm 7$  nm). Auch ist die Größenverteilung hier auf dem TRGO-SH mit 9 bis 22 nm etwas enger.



**Abbildung 3.108:** EDX-Spektrum der  $EuF_3@TRGO-SH$  (1,0 Gew.-%  $[BMIm][BF_4]$ )



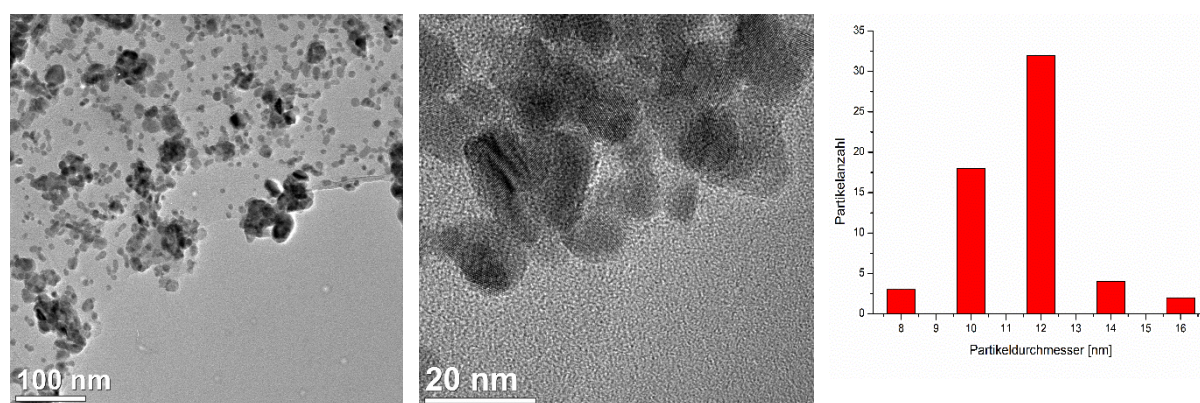
**Abbildung 3.109:** Pulverdiffraktogramm der  $EuF_3@TRGO-SH$  (0.5 wt. % Dispersion aus  $[BMIm][BF_4]$ ). Referenz  $EuF_3$ (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-SH (grün), Referenz TRGO<sup>253</sup>

Das in *Abbildung 3.108* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Europium ( $EuL_{\alpha 1}$ ,  $EuL_{\beta 1}$ ,  $EuL_{\beta 2}$  und  $EuM_{\alpha 1}$ ) und Fluor ( $FK_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $CK_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälscht würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $CK_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin. Auch ist hier das Signal des Schwefels ( $SK_{\alpha 1}$ ) der SH-Funktionalitäten sichtbar.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms lässt sich die Probe eindeutig als Europium(III)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, COD-Datenbank, Raumgruppe:  $P6_32_2$  (182), hexagonal-trapezoedrisch), überein. Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9°  $2\theta$  für die (002)-Ebene des TRGO-SH zu erhalten.

### 3.3.5.2 EuF<sub>3</sub>@TRGO-400

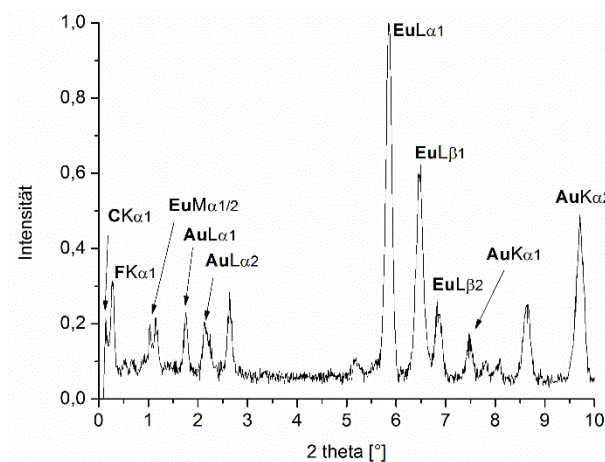
Bei der mikrowellengestützten, thermischen Reduktion einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus Eu(dmp)<sub>3</sub> in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] und TRGO-400 nach Schema konnten auf dem TRGO-SH immobilisierte Europiumtrifluorid-Nanopartikel erhalten werden. Die Charakterisierung der Partikel erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Der Oxidationszustand der Partikel sowie die Quantifizierung der Partikel auf der TRGO-Oberfläche erfolgte durch die Photoelektronenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel auf dem TRGO wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.



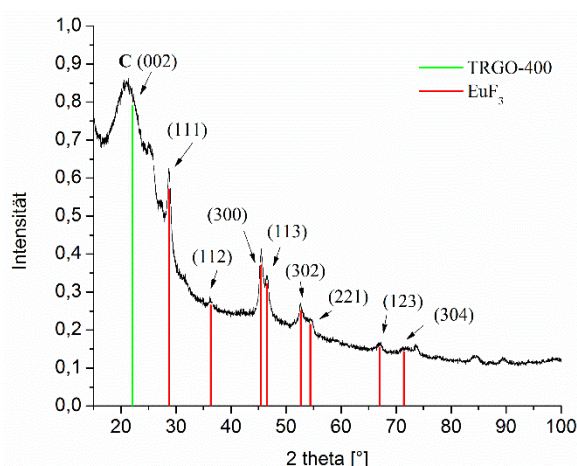
**Abbildung 3.110:** HR-TEM (links) und Größenverteilung der EuF<sub>3</sub>@TRGO-400 (rechts) einer 1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]. 76 Partikel ausgezählt, 8 bis 14 nm, ( $\bar{\phi} = 11 \pm 4$  nm).

Die HR-TEM-Aufnahmen (*Abbildung 3.110*) zeigen die erhaltenen Europiumtrifluorid-Nanopartikel als sphärische Partikel in einer relativ weiten Größenverteilung von 8 bis 14 nm. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bei  $11 \pm 4$  nm. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel fast ausschließlich auf dem TRGO befinden. Mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von  $11 \pm 4$  nm sind die auf dem Graphen erhaltenen Praseodymtrifluorid-Nanopartikel deutlich kleiner als die freien Partikel aus [BMIm][BF<sub>4</sub>] ( $\bar{\phi} = 21 \pm 7$  nm). Auch ist die Größenverteilung hier auf dem TRGO-400 mit 8 bis 14 nm etwas enger.





**Abbildung 3.111:** EDX-Spektrum der  $\text{EuF}_3\text{@TRGO-400}$  (1,0 Gew.-%  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ )



**Abbildung 3.112:** Pulverdiffraktogramm der  $\text{EuF}_3\text{@TRGO-400}$  (1.0 wt. % Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ). Referenz  $\text{EuF}_3$ (rot): COD-Database: 1010984. TRGO-400 (grün)

Das in *Abbildung 3.111* dargestellte EDX-Spektrum weist neben den Signalen der Elemente Europium ( $\text{EuL}_{\alpha 1}$ ,  $\text{EuL}_{\beta 1}$ ,  $\text{EuL}_{\beta 2}$  und  $\text{EuM}_{\alpha 1/2}$ ) und Fluor ( $\text{FK}_{\alpha 1}$ ) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff ( $\text{CK}_{\alpha 1}$ ) auf. Eine Quantifizierung ist hier nicht sinnvoll, da der Support des Grids ebenfalls Kohlenstoff enthält und das Ergebnis verfälscht würde. Die außergewöhnlich starke Intensität des  $\text{CK}_{\alpha 1}$  Signals deutet allerdings auf einen besonders hohen Kohlenstoffanteil, bedingt durch das TRGO in der Probe hin.

Des Weiteren war es möglich ein Pulverdiffraktogramm des ausgefällten Nanokomposits zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.112*) lässt sich die Probe eindeutig als Europium(III)-fluorid-Partikel identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, COD-Datenbank, Raumgruppe: P 63 2 2 (182), hexagonal), überein. Die Probe liegt phasenrein vor. Des Weiteren ist es möglich ein Signal bei 22,9° 2θ für die (002)-Ebene des TRGO-400 zu erhalten.

Des Weiteren war es möglich eine photoelektronenspektroskopische Analyse des Nanokomposits zu erhalten.

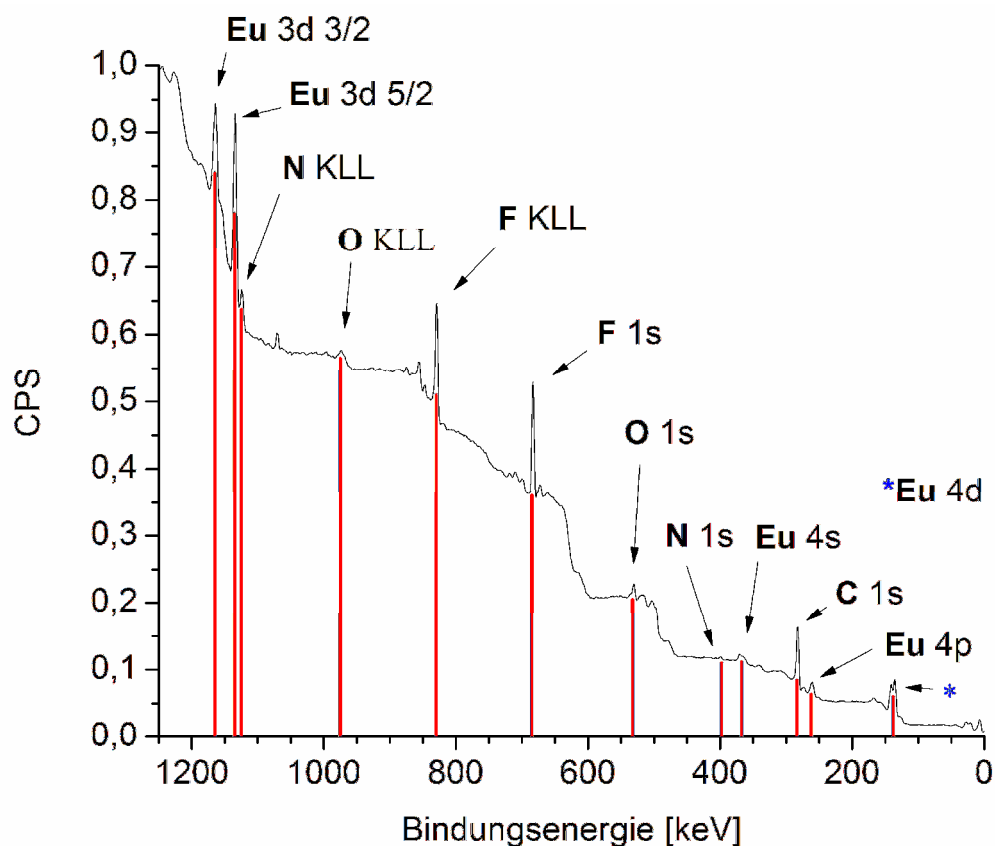


Abbildung 3.113: XP-Spektrum der  $\text{EuF}_3\text{@TRGO-SH}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).<sup>233</sup>

Tabelle 3.17: Quantifizierung der  $\text{EuF}_3\text{@SH-300}$  (0.5 wt. %. Dispersion aus  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ).

| Name      | Pos. | Area    | At%  | R.S.F |
|-----------|------|---------|------|-------|
| C 1s      | 282  | 88469   | 78,7 | 1     |
| Eu 3d 5/2 | 1134 | 1097745 | 21,3 | 43,2  |

Es konnte ein Europiumgehalt von ca. 21,3 At% bezogen auf Metall auf dem TRGO-300 ermittelt werden.

Eine Trägerung der  $\text{EuF}_3$ -Nanopartikel auf dem TRGO-750 war nicht möglich. Zwar bildeten sich auch hier Europium-(III)fluorid-Nanopartikel; es war allerdings nicht möglich diese auf dem TRGO zu immobilisieren. Dies könnte daran liegen, dass sich beim TRGO-750 sehr wenig funktionelle Gruppen auf der Oberfläche befinden, die zur Bindung der  $\text{EuF}_3$ -Nanopartikel essentiell sind.

### 3.4 Cu/Zn Nanopartikel als neue Katalysatoren zur Methanolsynthese

#### 3.4.1 Methanolsynthese

Methanol ist mit einer Jahresproduktion von über 45 Mio. Tonnen eine der weltweit wichtigsten Basischemikalien.<sup>287, 288</sup> Methanol ist nicht nur ein Ausgangsstoff für die industrielle Produktion von Formaldehyd, Methylmethacrylat, Ameisensäure und Essigsäure sondern wird auch zur Synthese des Antiklopfmittels Methyl-*tert.*-butylether (MTBE) eingesetzt.<sup>288</sup> Des Weiteren dient es zur Produktion von Biodiesel oder wird im *Methanol to Gasoline* Prozess zu Hexamethylbenzol umgesetzt, welches als Zusatzstoff in Benzin zum Einsatz kommt.<sup>289</sup> Auch als zukunftssträchtiger Energieträger wird Methanol zunehmend diskutiert. So kann es als Wasserstofflieferant in Hochtemperaturbrennstoffzellen eingesetzt werden.<sup>290</sup>

Heutzutage wird Methanol fast ausschließlich aus Synthesegas hergestellt. Zur Darstellung aus Synthesegas kommen heutzutage in Abhängigkeit von der Kohlenstoffquelle entweder das Steamreforming von Kohle oder Braunkohle oder die partielle Oxidation von Erdgas zum Einsatz.<sup>291</sup>

Zur eigentlichen Methanolsynthese aus Synthesegas sind drei verschiedene Verfahren bekannt. Das 1923 von Matthias Prier entwickelte und 1929 von der BASF erstmal großtechnisch eingesetzte Hochdruckverfahren arbeitete bei Drücken von 250 bis 350 bar und Temperaturen von 360 bis 380 °C;<sup>292</sup> das Mitteldruckverfahren verwendet einen Druck von 100 bis 250 bar in einem Temperaturbereich von 220 bis 300 °C. In beiden Fällen kommt ein ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (Zink : Chrom Verhältnis: 70:30) zum Einsatz.<sup>293</sup> Dieser war unempfindlich gegen die damals produktionsbedingten hohen Konzentrationen an Schwefel- und Chlorverbindungen (hauptsächlich H<sub>2</sub>S und HCl) im Synthesegasfeed.<sup>291</sup> Das heute gebräuchlichste Verfahren ist das 1966 von ICI eingeführte Niederdruckverfahren, welches bei einem Druck von 50 bis 100 bar und Temperaturen zwischen 200 und 300 °C durchgeführt wird. Hier kommt ein Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zum Einsatz.<sup>294</sup> Dieser weist eine deutlich höhere Aktivität unter milderer Bedingungen auf als der bisher verwandte ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator.<sup>293, 295</sup> Allerdings weist der Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator eine hohe Empfindlichkeit gegen die bereits erwähnten Schwefel- und Chlorverbindungen



im Synthesegasfeed auf.<sup>294</sup> So konnte sich das Niederdruckverfahren erst nach der Entwicklung verbesserter Aufreinigungsverfahren großtechnisch durchsetzen.<sup>296-298</sup>

Bei der katalytischen Methanolsynthese laufen mehrere Teil- und Nebenreaktionen ab:<sup>299</sup>



An der Katalysatoroberfläche dominieren zwei Teilreaktionen zur Methanolbildung bei der einmal  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}$  direkt hydriert werden. Parallel dazu läuft die sog. Wassergas-Shift-Reaktion ab. Dabei reagiert  $\text{CO}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu Wasserstoff und  $\text{CO}_2$ :<sup>299</sup>



Alle drei Reaktionen sind exotherm, wodurch sich nach LeChatelier eine Temperaturerniedrigung günstig auf die Gleichgewichtslage hin zu den Produkten auswirkt. Außerdem gehen die Reaktionen zur Methanolbildung mit einer Volumenabnahme einher, was zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage bei hohen Drücken hin zu den Produkten führt. Die Wassergas-Shift-Reaktion ist volumenkonstant, wodurch das Gleichgewicht sowohl von der Temperatur, dem Druck und der Konzentration der Edukte abhängig ist.<sup>296</sup>

Der genaue Mechanismus der Methanolbildung an den ternären  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren ist bis heute nicht genau aufgeklärt.<sup>299</sup> Das Bestreben aktueller Forschung ist es, das Klimagift Kohlenstoffdioxid in Großtechnischen Prozessen in wirtschaftlich wertvolle Stoffe oder Energieträger umzuwandeln. Daher ist es von großem Interesse herauszufinden inwieweit das Kohlenstoffdioxid an der Synthese des Methanols beteiligt ist und ob sein prozentualer Anteil erhöht werden kann. Da sowohl das  $\text{CO}_2$  als auch das  $\text{CO}$  im Eduktfeed vorliegen und beide Gase während der Reaktion im Gleichgewicht stehen ist nicht genau geklärt welches Gas als Kohlenstoffquelle für die Methanolsynthese dient.

Untersuchungen von *Rosovskii* und *Chinchen* mit markiertem  $C^{18}O_2$  und  $^{14}CO$  zeigten, dass bei der Verwendung des  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Systems wohl vorwiegend das  $CO_2$  die eigentliche Kohlenstoffquelle darstellt.<sup>300, 301</sup> Allerdings zeigte *Villa*, dass eine deutliche Erhöhung des  $CO_2$  Anteils zu einer starken Verlangsamung der Reaktion führt, sowie die Produktion von unerwünschten Nebenprodukten zur Folge hat, was wiederum die Annahme stützt, dass nicht das  $CO_2$  allein die einzige Kohlenstoffquelle darstellt. So ist dies auch die inzwischen allgemein anerkannte Theorie.<sup>302</sup>

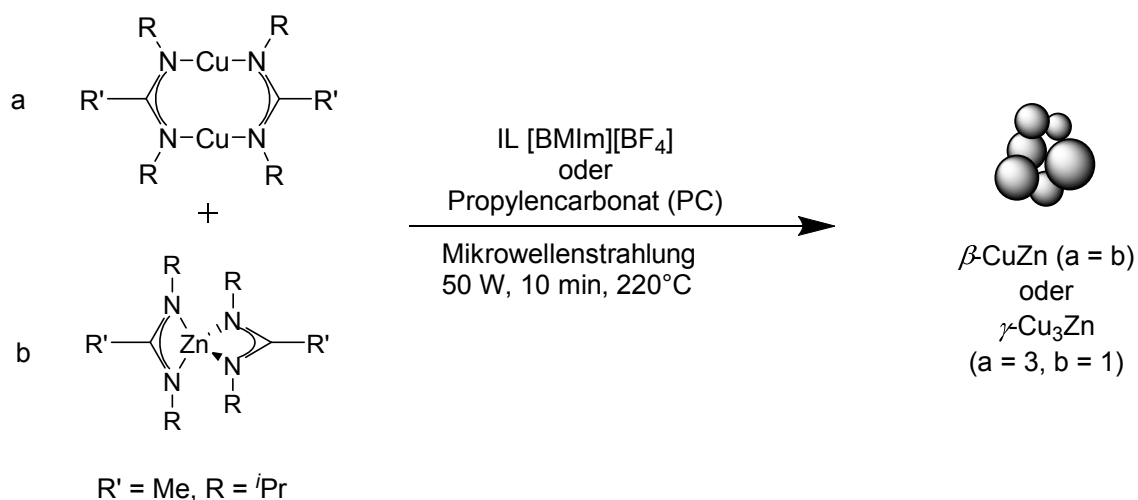
Ziel aktueller Forschung ist es daher unter anderem die bestehenden, ternären  $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren weiter zu verbessern, um entweder den  $CO_2$  - Anteil im Eduktfeed bei gleichbleibenden Ausbeuten weiter zu erhöhen, bzw. die Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur weiter zu reduzieren.<sup>303</sup> Eine Möglichkeit diese Ziele zu erreichen, besteht in der Modifikation des Katalysators:

So konnten *Schüth et al.* zeigen, dass hochreaktive Kupfer-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 3-5 nm, hergestellt durch die Reduktion von  $Cu(acac)_2$  mit Aluminiumalkylen ( $AlR_3$ ,  $R = n\text{-octyl}, n\text{-butyl}$ ) in THF, in einer quasihomogenen Katalyse  $CO$  und  $H_2$  zu Methanol umzusetzen.<sup>304</sup>

In einem ähnlichen Ansatz konnten mit Kupfer-Nanopartikeln dotierte  $ZnO$ -Nanopartikel mit einer Größe von 1-3 nm durch die Co-Pyrolyse von  $[Cu(OCHMeCH_2NMe_2)_2]$  und  $ZnEt_2$  in Squalan ohne den Zusatz weiterer Stabilisatoren erhalten werden. Diese zeigten ebenfalls eine hohe Reaktivität bei der Umsetzung von  $CO$  und  $H_2$  zu Methanol.<sup>305</sup> Durch den Zusatz von  $H_3AlNMe_3$  als Aluminiumquelle während der Pyrolyse konnte die Aktivität des Katalysators nochmals gesteigert werden.<sup>306</sup>

### 3.4.2 Synthese bimetallischer Kupfer/Zink-Nanopartikel

Wie bereits in *Kapitel 3.2* gezeigt, eigneten sich Übergangsmetallamidinate als Precursoren zur Darstellung von Metall-Nanopartikeln. So konnten aus dem  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  sowie dem  $[\text{Me}(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2\text{Zn}]$  durch die Zersetzung in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  bzw. dem organischen Carbonat Propylencarbonat (PC) sowohl Kupfer- als auch Zink-Nanopartikel erhalten werden (siehe *Kapitel 3.2*). Daher soll nun im Folgenden versucht werden durch die gleichzeitige Zersetzung des Kupfer- und Zinkamidinats in Propylencarbonat (PC) bzw. der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  gemischtmetallische Kupfer/Zink-Nanopartikel zu erhalten.

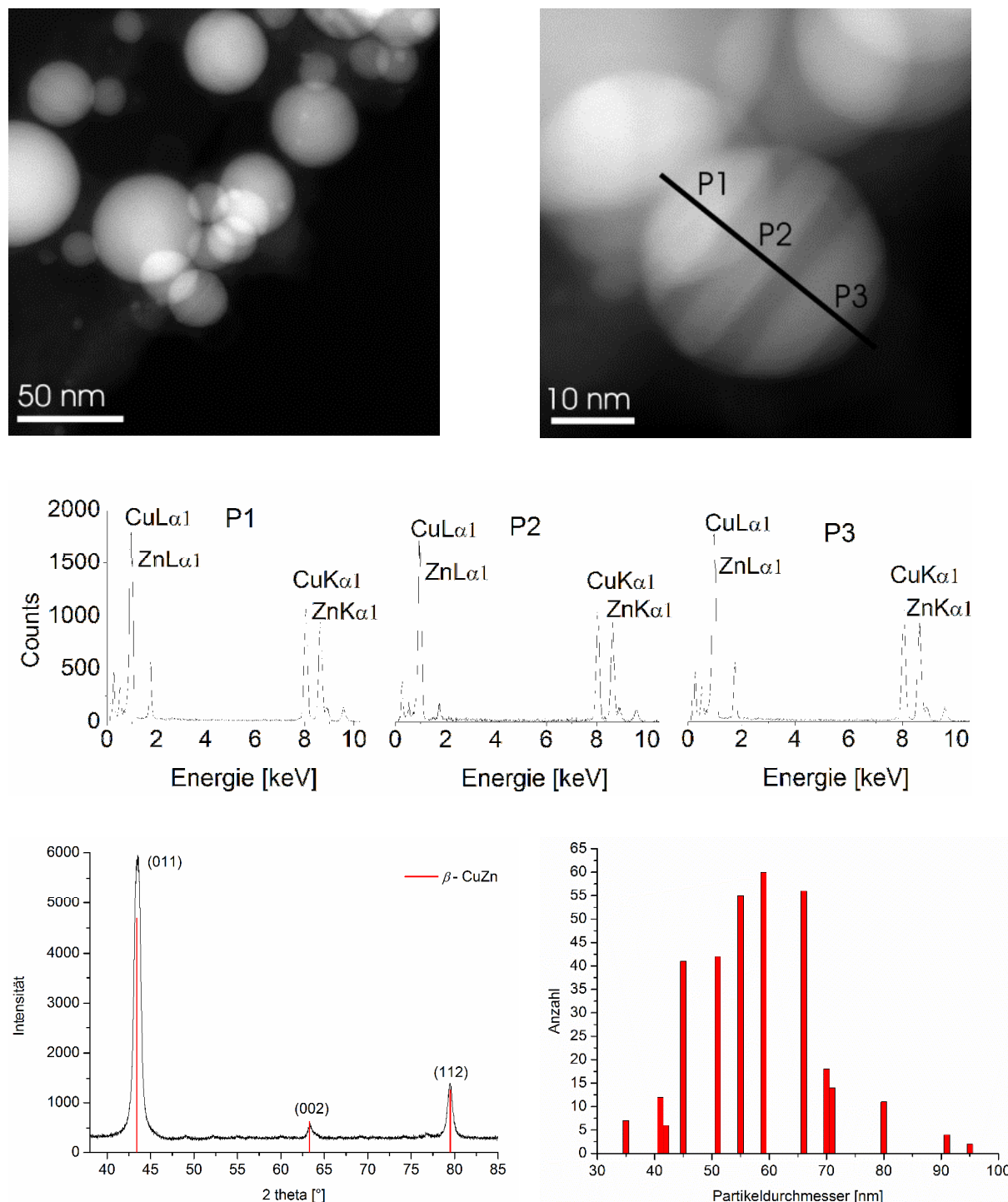


**Schema 3.22:** Darstellung der gemischtmetallischen  $\beta\text{-CuZn}$  bzw.  $\gamma\text{-Cu}_3\text{Zn}$  Nanopartikel (1,0 Gew.-% Dispersion Gesamtmetall) aus  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  und  $[\text{Me}(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2\text{Zn}]$  in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  oder Propylencarbonat (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

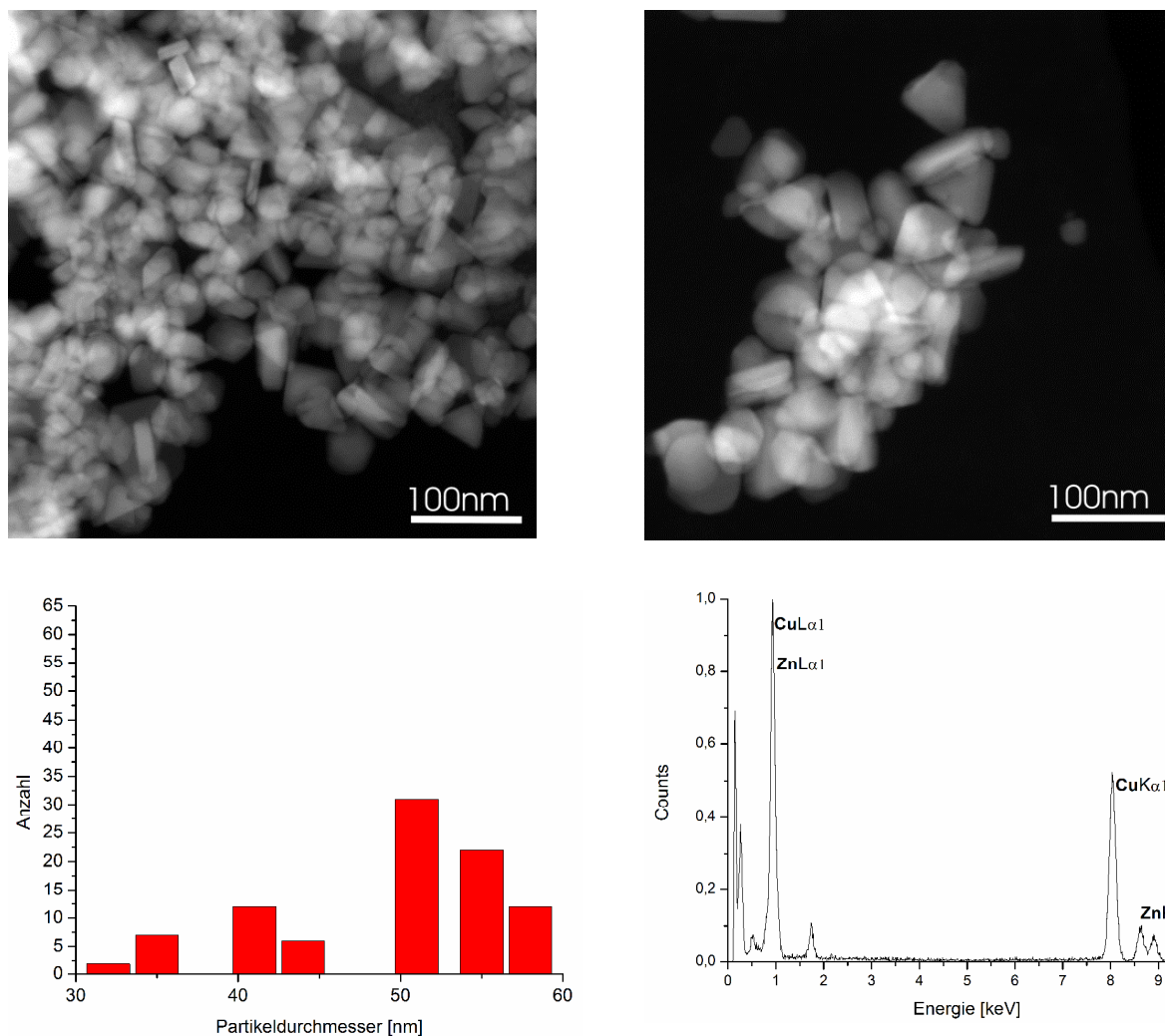
Dazu wurden in einem Mikrowellengefäß die entsprechenden Mengen  $[\text{Cu}(\text{}^i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  und  $[\text{Me}(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2\text{Zn}]$  in der Ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  bzw. Propylencarbonat über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei  $220^\circ\text{C}$  und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Dabei wurden Verhältnisse von 1:1 ( $\beta\text{-CuZn}$ ) und 3:1 ( $\gamma\text{-Cu}_3\text{Zn}$ ) gewählt.

Die entstandenen Partikel wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril im Ultraschallbad resuspendiert (Acetonitril ist in der Lage Partikel kurzzeitig zu stabilisieren<sup>229, 230</sup>). Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung der IL/PC dreimal wiederholt.

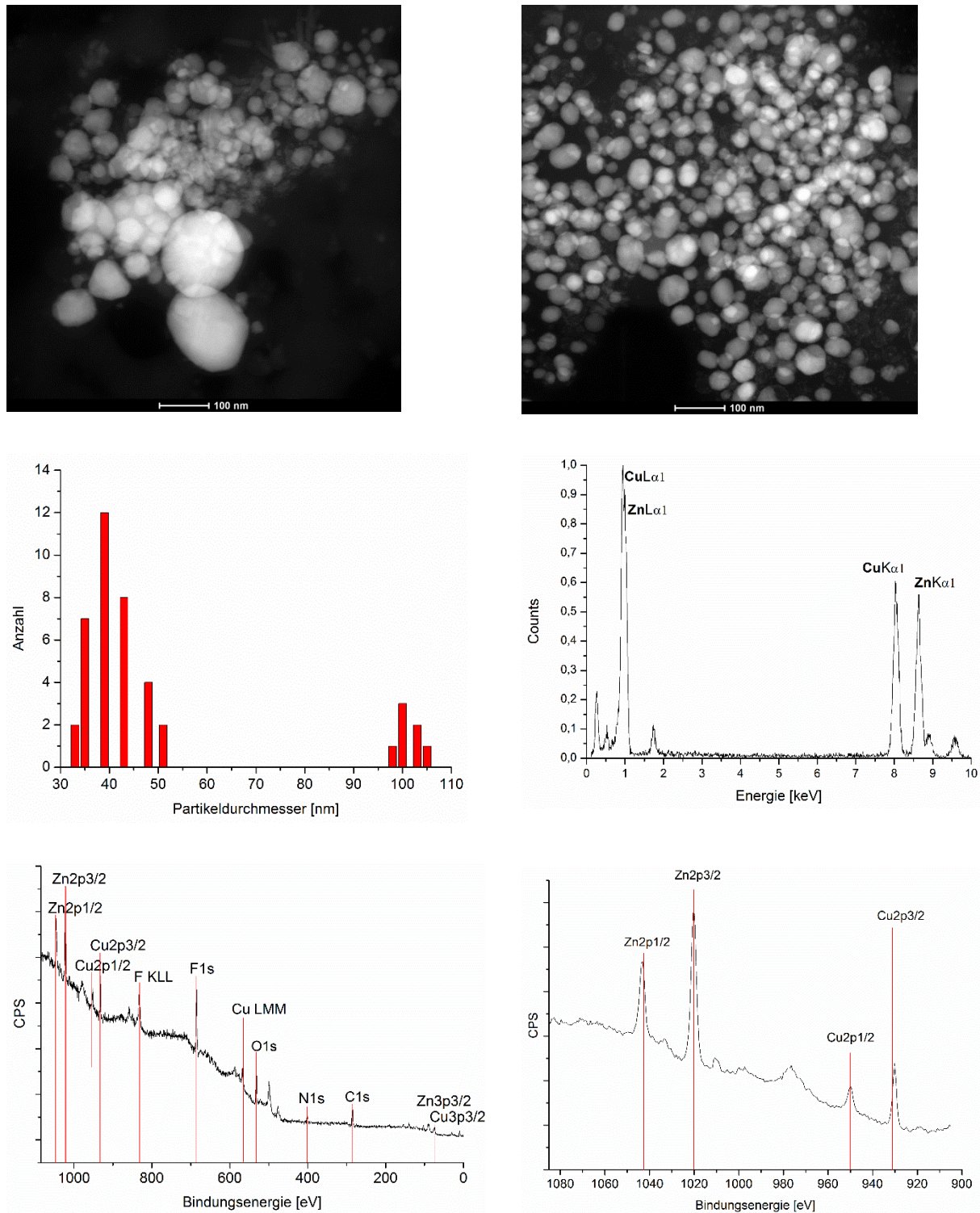
Durch die mikrowellengestützte, thermische Zersetzung von  $[\text{Cu}(\text{Pr}_2\text{-MeAMD})]_2$  sowie dem  $[\text{Me}(\text{C}(\text{N}^i\text{Pr})_2)_2\text{Zn}]$  in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  bzw. dem organischen Carbonat Propylencarbonat wurden jeweils schwarzbraune Dispersionen von elementaren Kupfer/Zink-Nanopartikeln erhalten. Die Charakterisierung und quantitative Zusammensetzung der Partikel erfolgte anhand der orts aufgelösten energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt. Der Oxidationszustand, sowie die Quantitative Zusammensetzung wurden durch die Photoelektronenspektroskopie ermittelt.

**$\beta$ -CuZn aus Propylencarbonat**

**Abbildung 3.114:** HAADF-STEM (oben, Durchmesser:  $71 \pm 16$  nm, 328 Partikel ausgezählt) ortsaufgelöstes EDX-Spektrum (mitte, Scan über einen isolierten Partikel entlang der weißen Linie, Scan-Breite 1 nm, 3 von 20 Scans an den Punkten P1, P2 und P3), PXRD (unten, Referenz für  $\beta$ -CuZn: COD 9008814) und Histogramm der homogenen Phase von  $\beta$ -CuZn Nanopartikeln in PC (1.0 wt.% Gesamtmetall in PC); Cu  $52 \pm 2\%$ ; Zn  $48 \pm 2\%$  (Cu:Zn  $\approx 1$ ) für einen einzelnen Partikel (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>227</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)

**$\gamma$ - Cu<sub>3</sub>Zn aus Propylencarbonat**

**Abbildung 3.115: HAADF-STEM (oben, Durchmesser:  $58 \pm 11$  nm, 133 Partikel ausgezählt) EDX-Spektrum (unten) und Histogramm der homogenen Phase von  $\beta$ -CuZn Nanopartikeln in PC (1.0 wt.% Gesamtmetall in PC); Cu  $75 \pm 2\%$ ; Zn  $25 \pm 2\%$  für einen einzelnen Partikel (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*).**

**$\beta$ -CuZn aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]**

**Abbildung 3.116:** HAADF-STEM (oben, Durchmesser:  $51 \pm 19$  nm, 50 Partikel ausgezählt) EDX-Spektrum (mitte), Histogramm und XPS-Spektrum der homogenen Phase von  $\beta$ -CuZn Nanopartikeln in [BMIm][BF<sub>4</sub>] (1.0 wt.% Gesamtmetall in [BMIm][BF<sub>4</sub>]); Cu  $51 \pm 2\%$ ; Zn  $49 \pm 2\%$  (Cu:Zn  $\approx 1$ ) für einen einzelnen Partikel (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>227</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors).



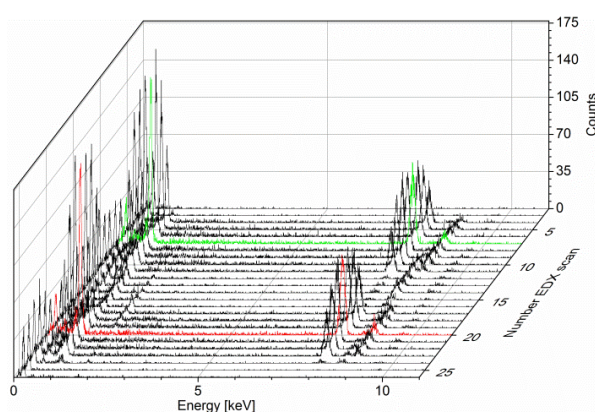
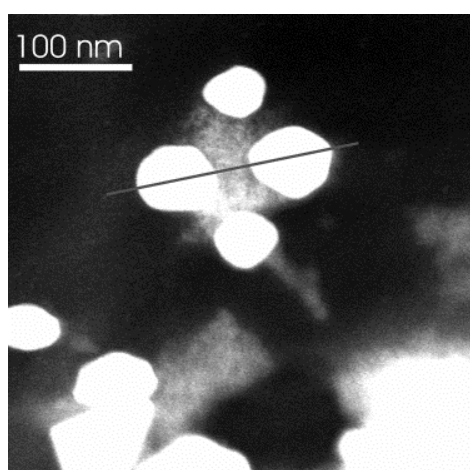
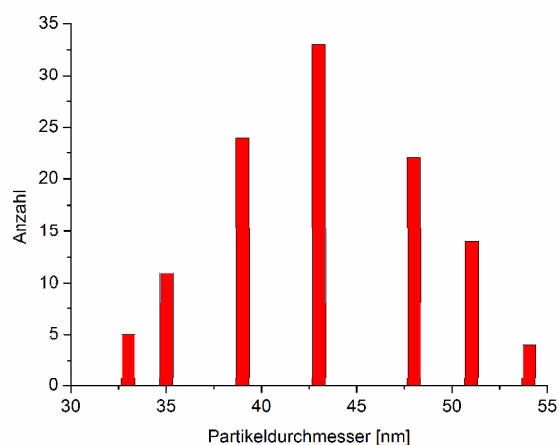
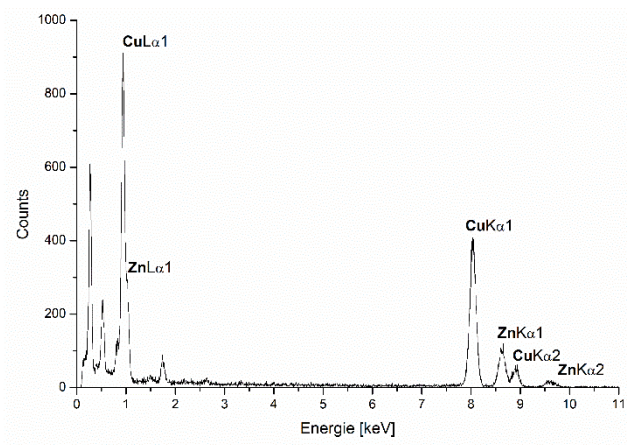
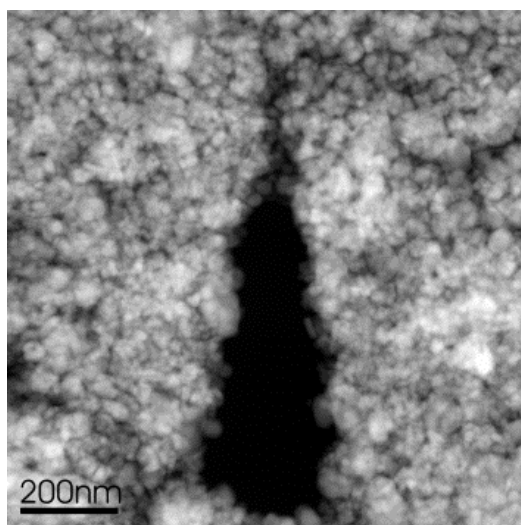
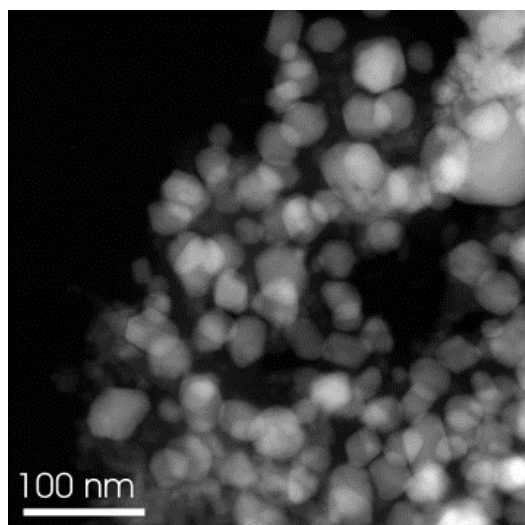
$\gamma$ - Cu<sub>3</sub>Zn aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]

Abbildung 3.117: HAADF-STEM (oben, Durchmesser:  $45 \pm 11$  nm, 133 Partikel ausgezählt) EDX-Spektrum (mitte), Histogramm und ortsaufgelöstes EDX-Spektrum (Scan über zwei isolierte Partikel entlang der grauen Linie, Scan-Breite 1 nm, 30 Scans) der homogenen Phase von  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn Nanopartikeln in [BMIm][BF<sub>4</sub>] (1.0 wt.% Gesamtmetall in [BMIm][BF<sub>4</sub>]) (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>227</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors).



Die erstellten HAADF-STEM-Aufnahmen zeigen die erhaltenen Kupfer/Zink-Nanopartikel als nicht agglomerierte, homogen verteilte Partikel mit scharfen Kanten. Sowohl die  $\beta$ -CuZn Partikel aus PC wie auch aus [BMIm][BF<sub>4</sub>] sind dabei sphärisch. Die Gestalt der  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn Partikel ist aus beiden Templaten eher ungeordnet kristallin, mit scharf ausgeprägten Kristallit-Kanten. Die aus dem [BMIm][BF<sub>4</sub>] erhaltenen Nanopartikel sind mit einem typischen Durchmesser von  $51 \pm 19$  nm für die  $\beta$ -CuZn Partikel und  $45 \pm 11$  nm für die  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn Partikel deutlich kleiner als die aus dem Propylencarbonat erhaltenen Partikel ( $71 \pm 16$  nm für die  $\beta$ -CuZn Partikel und  $58 \pm 11$  nm für die  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn Partikel).

Es konnte lediglich für die  $\beta$ -CuZn Partikel aus Propylencarbonat ein Pulverdiffraktogramm zu erhalten werden. Anhand des Diffraktogramms (*Abbildung 3.136*) lässt sich die Probe eindeutig als eine reine  $\beta$ -CuZn-Phase identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, Raumgruppe: Fm -3m, COD: 9008814, fcc), überein.

Die erhaltenen EDX-Spektren weisen neben den Signalen der gesuchten Elemente Kupfer (**Cu**<sub>L $\alpha$ 1</sub> und **Cu**<sub>K $\alpha$ 1</sub>) und Gallium (**Zn**<sub>L $\alpha$ 1</sub> und **Zn**<sub>K $\alpha$ 1</sub>) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff (**C**<sub>K $\alpha$ 1</sub>) durch den Support des Grids auf. Es war eine Quantifizierung des jeweiligen Kupfer/Zink-Verhältnisse möglich: Die ermittelten stöchiometrischen Zusammensetzungen aller vier Proben stimmten sehr gut mit den angestrebten Zusammensetzungen überein und sind in *Tabelle 3.21* zusammengefasst.

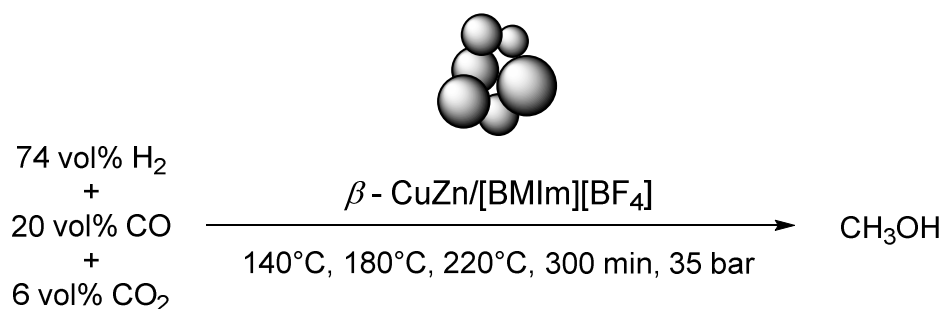
**Tabelle 3.18: Übersicht zu den atomaren Zusammensetzungen der Proben Kupfer/Zink-Proben aus PC bzw. [BMIm][BF<sub>4</sub>] anhand mehrerer EDX- und XPS-Messungen (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>227</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)**

| molares Verhältnis der Cu:Zn Precursoren     | Phase PXRD <sup>b</sup> | molares Verhältnis Cu:Zn im EDX <sup>c</sup> | molares Verhältnis Cu:Zn im XPS <sup>d</sup> |
|----------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <b>in [BMIm][BF<sub>4</sub>]<sup>a</sup></b> |                         |                                              |                                              |
| 1:1                                          | $\beta$ -CuZn           | 49:51                                        | 49.9:50.1                                    |
| 3:1                                          | -- <sup>e</sup>         | 76:24                                        | 74.1:25.9                                    |
| <b>in Propylencarbonat<sup>a</sup></b>       |                         |                                              |                                              |
| 1:1                                          | $\beta$ -CuZn           | 52:48                                        | 50.1:49.9                                    |
| 3:1                                          | -- <sup>e</sup>         | 75:25                                        | --                                           |

<sup>a</sup> 1.0 wt. % M-NP/PC oder M-NP/[BMIm][BF<sub>4</sub>] oder PC Dispersion durch MWI bei 50 W für 10 min bei 220°C; <sup>b</sup>ausgefällt und mit ACN gewaschen, Referenz: *Crystallography Open Database*, COD. <sup>c</sup> k-Faktor Cu:1.667, k-Faktor Zn: 1.759

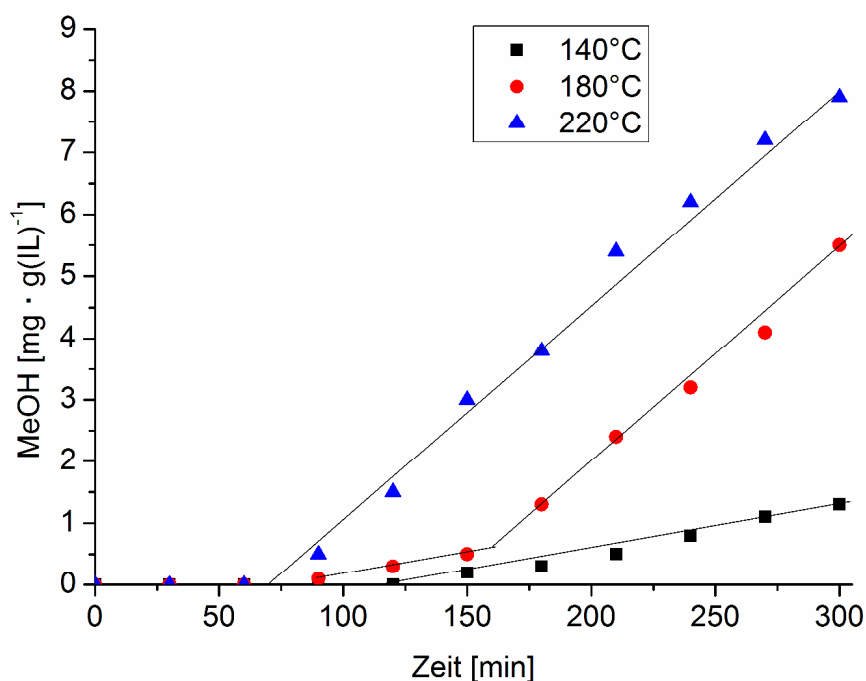
### 3.4.3 Cu/Zn Nanopartikel als Katalysatoren in der Methanol-Synthese

Im Nachfolgenden sollte geprüft werden inwieweit sich die dargestellten Cu/Zn-Nanopartikel, analog zu den Arbeiten von *Schüth et al.*,<sup>304</sup> als Katalysatoren für die für die Methanolsynthese aus Synthesegas eignen (siehe *Kapitel 3.5.1*)



**Schema 3.23: Methanolsynthese mit  $\beta$ -CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion als Katalysator**

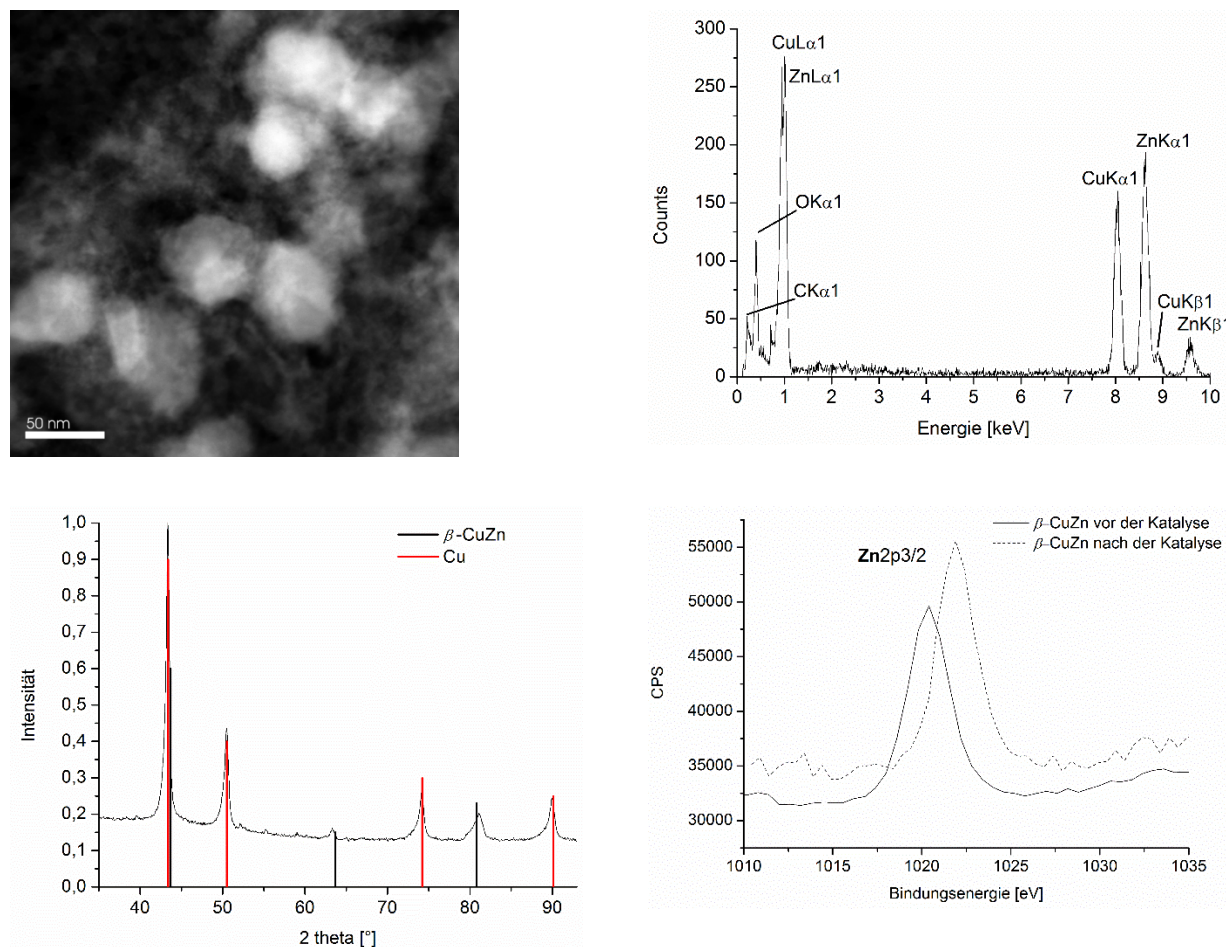
In einer typischen Katalysereaktion wurden 5,0g einer 1,0 Gew%  $\beta$ -CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion in einem Büchi-Edelstahlautoklaven mit Glasinlet als quasi-homogene Katalysatorphase vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde auf die entsprechende Temperatur (140°C, 180°C, 220°C) hochgeheizt und mittels des Büchi bpc Pressflow Controller die in der Industrie für die Methanolsynthese typische Gaszusammensetzung (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> = 74:20:6 v:v:v) eingestellt; der Enddruck betrug dabei 35 bar, der Pressflowcontroller sorgte dabei für einen konstanten Druck im Autoklav. Nach der entsprechenden Zeit (alle 30 Minuten von 0 bis 330 Minuten) wurde der Autoklav mit flüssigem Stickstoff auf Raumtemperatur heruntergekühlt und eine 0,5g Probe mittels <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie und GC/MS auf ihren Methanolgehalt analysiert. Für jeden Datenpunkt und jede Methanolkonzentration wurde dabei eine neue katalytische Batchreaktion mit frischem Katalysator gestartet.



**Abbildung 3.118:** Katalytische Methanolsynthese mit  $\beta$ -CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion (0.5 gew% Gesamtmetall) bei 140, 180 und 220 °C. Jeder Datenpunkte ist eine unabhängige Batchreaktion mit 5g Frisch dargestelltem Katalysator (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>227</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors).

Die  $\beta$ -CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion stellt einen geeigneten Katalysator zur Methanolsynthese aus Synthesegas unter Zusatz geringer Mengen an CO<sub>2</sub> dar. Es fällt hierbei auf, dass die Methanolbildung temperaturabhängig ist. Dies ist für eine exotherme Reaktion ungewöhnlich. Des Weiteren eine temperaturabhängige Induktionsphase von 1-2 Stunden zu beobachten. Erst nach dieser Zeit setzt die Methanolproduktion ein. Da die Menge der zugesetzten Gase über den Pressflow Controller nicht eindeutig ermittelt werden kann, ist es nicht möglich eine turnover frequency (TOF) des Katalysators zu bestimmen. Allerdings ist es möglich aus der Steigung der Linearen Regression die Produktivität des Katalysatorsystems zu ermitteln. Aus der Steigung bei 220 °C lässt sich somit eine Produktivität von 10,7 mol (MeOH)/(kg(Cu)·h) ermittelt werden. Verglichen mit den 3-5 nm großen Cu-Nanopartikeln von Schüth *et al.* mit einer Produktivität von 25,2 mol (MeOH)/(kg(Cu)·h) ist die hier ermittelte Produktivität etwas geringer.<sup>304</sup> Eine Katalysator-Desaktivierung über die Dauer der Reaktion ist nicht zu beobachten.

$\beta$  - CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>] nach der Katalyse:



**Abbildung 3.119:** HAADF-STEM (Durchmesser:  $58 \pm 12$  nm, 42 Partikel ausgezählt), EDX-Spektrum, PXRD Spektrum und XP-Spektrum der  $\beta$  - CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>] Partikel nach der Katalyse (Wiederdarstellung aus Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

Während der Katalyse verändert sich der eingesetzte  $\beta$  - CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>] Katalysator deutlich. So sind die Partikel während der Reaktion mit einer durchschnittlichen Größe von  $58 \pm 12$  nm deutlich größer geworden. Auch lassen sich in den HAADF-STEM Aufnahmen deutlich diffuse, nicht kristalline Bereiche um die eigentlichen Partikel ausmachen. Im Pulverdiffraktogramm lässt sich nach der Reaktion neben der  $\beta$  - CuZn-Phase eine Kupferphase nachweisen. Im XP-Spektrum verschiebt sich die Energie der Photoelektronen aus dem **Zn2s<sub>3/2</sub>** Orbital von 1020,4 eV im  $\beta$ -CuZn vor der Katalyse um 1,6 eV zu 1022,0 eV was der Energie von Zn(II) Photoelektronen im ZnO entspricht. Es muss also während der Reaktion unter dem Einfluss des H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> Gasgemisches zu einer Umwandlung des  $\beta$  - CuZn Katalysators gekommen sein.

Dabei wäre denkbar, dass sich die eigentlich katalytisch inaktive  $\beta$ -CuZn Spezies während der Initialisierungsphase zu einem  $\text{Cu}_1\text{Zn}_{1-\delta}/(\text{ZnO}_x)_\delta$  Kompositgemisch umwandelt. Dieses hätte dann auch Ähnlichkeit zu den literaturbekannten und bereits beschriebenen (siehe *Kapitel 3.5.1*) Cu/ZnO Systemen, ausgehend durch die Co-Pyrolyse von  $[\text{Cu}(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2]$  und  $\text{ZnEt}_2$  in Squalan. Eine ähnliche Initialisierungsphase konnte nicht nur *Schüth et al.* beobachten, sondern wurde auch bei der Co-Pyrolyse von Kupfer- und Zinkstearat in Squalan in Gegenwart von  $\text{H}_2$  und CO nachgewiesen.<sup>304</sup>

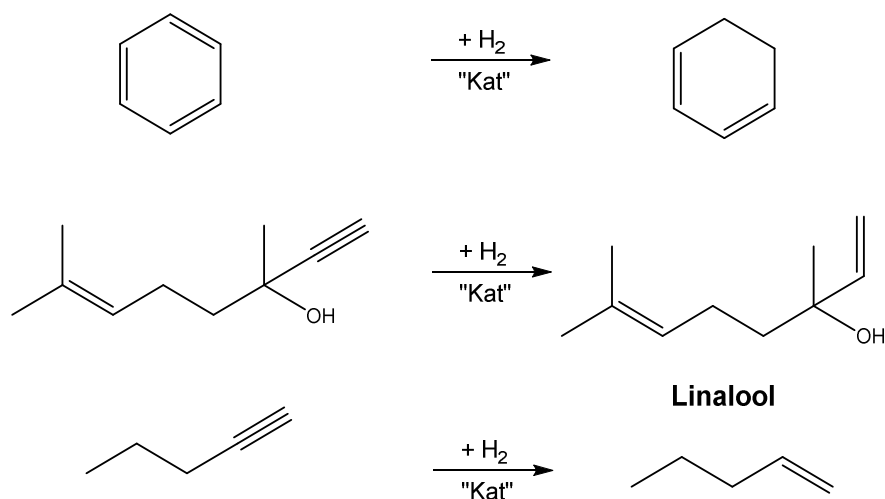
### 3.5 Ni/Ga Nanopartikel

Gemischtmetallische Kompositmaterialien stellen in der chemischen Industrie eine immer wichtiger werdende Materialklasse dar. Sie finden sowohl als Funktionsmaterialien in der Elektronikindustrie und hier im Besonderen in Halbleitern (CdSe, GaAs, SiTe)<sup>307</sup> und Akkumulatoren (LiCoFe<sub>3</sub>)<sup>185</sup> im Bereich supraleitender Materialien (YBaCuO, GdFeAsO<sub>0,85</sub>)<sup>308</sup> sowie der Katalyse eine weitreichende Anwendung.<sup>309</sup> In der großtechnischen Katalyse kommen zumeist monometallische bzw. metalloxidhaltige Katalysatoren zum Einsatz. Des Weiteren werden gemischtmetallische, edelmetallhaltige Katalysatoren bestehend aus zwei oder mehr Übergangsmetallelementen eingesetzt.<sup>114, 310</sup> Im Folgenden ist eine Übersicht einiger wichtiger industriell verwendeter Katalysatorsysteme gegeben:

**Tabelle 3.19: Übersicht verschiedener Großindustrieller, katalytischer Prozesse<sup>114</sup>**

| Prozess                                 |      | Edukte                                             | Produkte                                         | Katalysator                                                       | Ref. |
|-----------------------------------------|------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------|
| Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren |      | SO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>                   | SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                     | 311  |
| H <sub>2</sub> durch Dampfreforming     |      | CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O                 | H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>                 | Ni auf K <sub>2</sub> O                                           | 312  |
| Fischer-Tropsch-Verfahren               |      | CO + H <sub>2</sub>                                | C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> + H <sub>2</sub> O | Co, Fe, Ni, Ru auf Zeolithen                                      | 313  |
| Ethylenoxidsynthese                     |      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                      | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O                  | Ag auf saurem Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | 314  |
| HCN-Synthese nach Andruschow            | nach | NH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> | HCN                                              | Pt-Rh                                                             | 315  |
| HNO <sub>3</sub> , Ostwaldverfahren     |      | NH <sub>3</sub> + O <sub>3</sub>                   | HNO <sub>3</sub>                                 | Pt-Rh-Netze                                                       | 316  |
| Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch       | nach | N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>                    | NH <sub>3</sub>                                  | Fe <sub>n</sub> O <sub>m</sub> auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 317  |
| Olefinpolymerisation nach Ziegler-Natta | nach | Ethen, Propen                                      | Polyethylen, Polypropylen                        | TiCl <sub>3</sub> auf MgCl <sub>2</sub>                           | 318  |
| Desulfurierung von Petroleum            | von  | H <sub>2</sub> + R <sub>2</sub> S                  | RH + H <sub>2</sub> S                            | Mo-Co auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | 319  |
| Fetthydrierung                          |      | H <sub>2</sub> + ungesättigte Fettsäureester       | gesättigte Fettsäureester                        | Raney-Nickel auf Keramikträger                                    | 262  |
| Fluid-Catalytic-Cracking                |      | langkettige Kohlenwasserstoffe                     | kurzkettige Kohlenwasserstoffe                   | Zeolith Y                                                         | 320  |
| Methanolsynthese                        |      | CO + H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>              | CH <sub>3</sub> OH                               | Cu/ZnO auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 291  |

Gegenstand aktueller Forschung ist es, bestehende Katalysatorsysteme zu optimieren oder neuartige, verbesserte Katalysatoren für bestehende Prozesse zu finden. Eine Möglichkeit zur Steigerung der katalytischen Aktivität besteht in der Vergrößerung der Katalysatoroberfläche.<sup>321</sup> Dies kann, wie bereits beschrieben, durch den Einsatz nanoskopischer Katalysatoren geschehen. Auch die Verwendung gemischtmetallischer Systeme erwies sich für viele katalytische Prozesse als vorteilhaft.<sup>322</sup> Dabei konzentriert sich die aktuelle Forschung auf bimetallische Systeme, die aus zwei oder mehreren Nebengruppenelementen aufgebaut sind. Aber auch gemischtmetallischer Katalysatorsysteme, bestehend aus einem Hauptgruppenmetall und einem Nebengruppenelement (Hume-Rothery-Phasen) besitzen interessante, katalytische Eigenschaften. So konnte *Armbrüster* zeigen, dass bimetallische Nanopartikel vom Typ PdGa, Pd<sub>2</sub>Ga oder Pd<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub> in der Lage sind Ethin zu Ethen katalytisch zu hydrieren.<sup>323-326</sup> Außerdem gelang es *Bridier* mit Hilfe eines CuNiFe-Katalysators Propin zu Propen mit einer Selektivität von annähernd 99 % umzusetzen.<sup>327, 328</sup> Diese Reaktionen, bei der Alkine zu Alkenen umgesetzt werden, bzw. keine vollständige Hydrierung der vorhandenen  $\text{--C}\equiv\text{C--}$  Dreifach oder  $\text{--C}=\text{C--}$  Zweifachbindungen zu  $\text{--C--C--}$  Einfachbindungen erfolgt, wird als Semihydrierung bezeichnet:<sup>329</sup>



**Schema 3.24: Beispiele für Semihydrierungen<sup>329</sup>**

Bisher sind dieses Verfahren teilweise nur mit schlechten Selektivitäten unter Einsatz teurer Edelmetallkatalysatoren wie Platin,<sup>329, 330</sup> Rhodium,<sup>331</sup> Gold<sup>332</sup> oder Palladium<sup>331</sup> gelungen.<sup>333-335</sup> Dennoch stellen diese Semihydrierungen wichtige großtechnische Prozesse dar. So kommt es z.B. bei der großtechnischen Herstellung von Polyethylen aus Ethen produktionsbedingt zu Verunreinigungen des Ethen-Feeds durch Ethin (~1%). Dieses wirkt als starkes Katalysatorgift für die eingesetzten titanhaltigen Polymerisationskatalysatoren und muss aufwendig aus dem Feed entfernt werden.<sup>336-338</sup> Auch die direkte Darstellung von 1,3-Cyclohexadien durch Semihydrierung von Benzol stellt eine wichtige Großindustrielle Reaktion dar. 1,3-Cyclohexadien ist ein wichtiges Zwischenprodukt zur Darstellung von Polyamiden, insbesondere Nylon.<sup>339</sup> Bisher wird 1,3-Cyclohexadien durch Direktbromierung von Cyclohexen und anschließenden Bromwasserstoffeliminierung erhalten.<sup>340</sup> Eine Direktdarstellung durch Semihydrierung aus Benzol, wäre daher eine interessante Anwendung der Semihydrierung. Aber auch die Darstellung von Naturstoffen wie dem Linalool aus mikrobiologisch produzierten Vorläufern wäre eine interessante Anwendung der Semihydrierung.<sup>341</sup>

Der Mechanismus der Semihydrierung ist bis heute nicht vollständig geklärt. Im Falle der Verwendung von reinen Edelmetallkatalysatoren wie Platin oder Palladium, wird die partielle Hydrierung durch genaues Einstellen der Reaktionsbedingungen, wie Substratkonzentration, Temperatur und Verweildauer erreicht; dies wirkt sich allerdings negativ auf die Selektivität der Semihydrierung aus.<sup>331, 332</sup> Im Falle von gemischtmetallischen Semihydrierungskatalysatoren (z.B. Palladium-Kohlenstoffkomposite) wird die vollständige Hydrierung des Substrats durch eine Reduktion der aktiven, katalytischen Zentren auf der Katalysatoroberfläche verhindert.<sup>342, 343</sup>

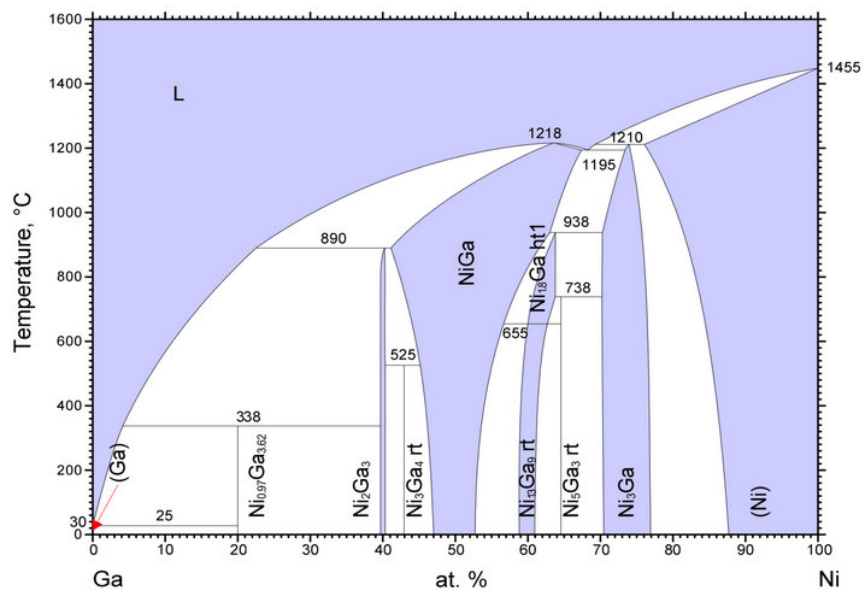
Eine weitere Möglichkeit des Katalysatordesigns wäre dann wie im Falle des CuNiFe<sup>327, 328</sup> oder PdGa<sup>323-326</sup> der Einsatz von Hume-Rothery-Phasen. Hier wird die katalytisch aktive Spezies zur Hydrierung (Pd oder Ni) mit für die Hydrierung inaktiven Hauptgruppenmetallen kombiniert. Dies reduziert ebenfalls die Anzahl katalytisch aktiver Zentren und führt zu der beobachteten, partiellen Hydrierung.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse sollte nun überprüft werden, inwieweit sich weitere Hume-Rothery-Phasen für die Semihydrierung eignen. Dabei war es das Ziel, die teuren Edelmetalle wie Palladium aus den Katalysatoren durch preiswertere Metalle zu ersetzen.



Ein bereits vielfältig in Hydrierreaktionen eingesetztes, preiswertes Metall stellt das Nickel dar.<sup>262</sup> Daher wurde im Folgenden versucht verschiedene Nickel-Gallium Phasen zu erhalten und diese auf die Verwendung als Katalysator in Semihydrierungen zu testen.

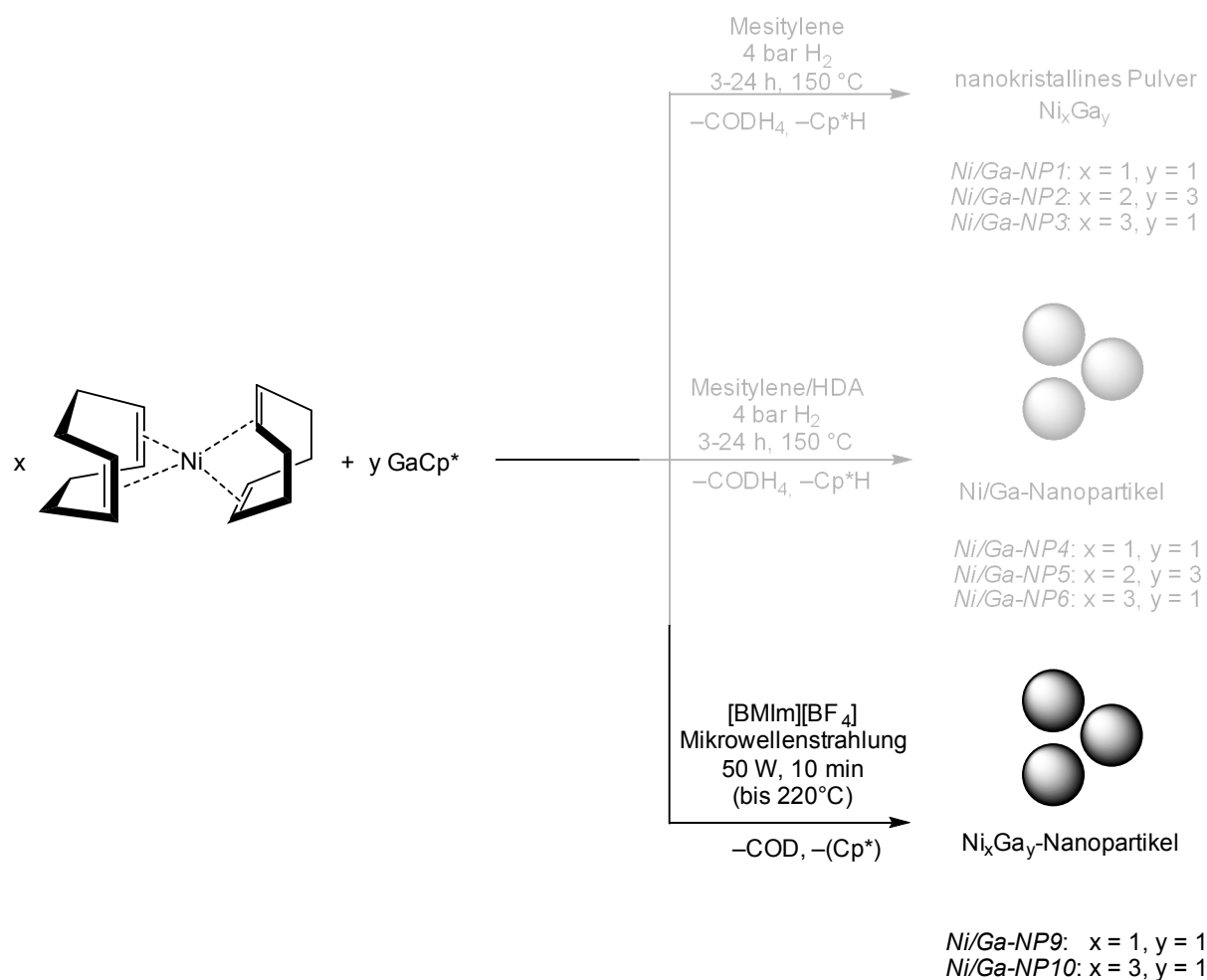
Alle Gruppe 13 Metalle (Aluminium, Gallium und Indium) bilden dabei bereitwillig intermetallische Mischphasen vom Hume-Rothery-Typ mit Nickel aus.<sup>344-348</sup> Im Falle des Nickel/Galliums sind unter Standardbedingungen sieben stabile, intermetallische Phasen bekannt ( $\text{Ni}_{0,97}\text{Ga}_{3,62}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Ga}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ga}_4$ ,  $\text{NiGa}$ ,  $\text{Ni}_{13}\text{Ga}_9$ ,  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ , siehe *Abbildung 3.142*).<sup>344-348</sup> Dabei stellt das NiGa mit einem Galliumanteil von 47 bis 53% die einzige bei Raumtemperatur stabile und direkt aus den Elementen formbare Nickel/Gallium Legierung dar.<sup>344</sup> Alle anderen Legierungen werden z.B. im Lichtbogenofen bei hohen Temperaturen synthetisiert; als Metallquelle dienen dabei entweder die reinen Metalle oder deren Metallsalze.<sup>344</sup>



**Abbildung 3.120: Ni-Ga-Phasendiagramm<sup>349</sup>**

### 3.5.1 Synthese der Nickel/Gallium Phasen

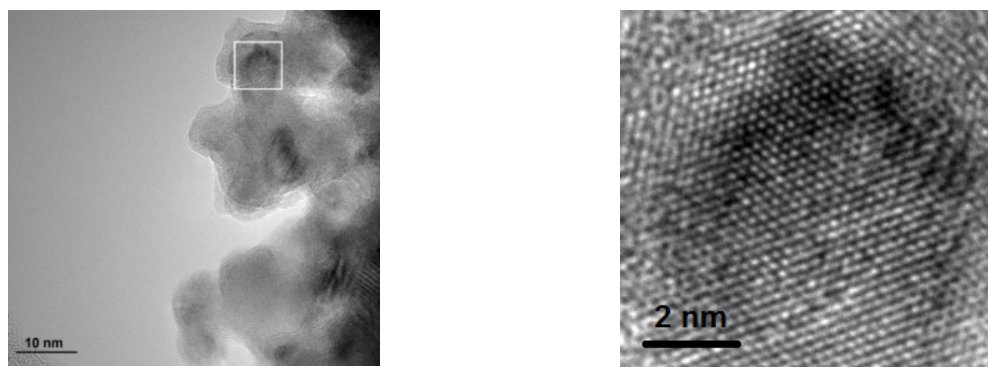
In Kooperation mit der Ruhr Universität Bochum wurde im Rahmen des DFG Schwerpunktprogramms SSP-1708 versucht nanoskalige Nickel/Gallium Phasen darzustellen. Als Precursoren wurde hier das  $\text{Ni(COD)}_2$  als Nickelquelle und das  $\text{GaCp}^*$  als Galliumquelle eingesetzt. Zur Synthese wurden drei verschiedene Syntheserouten gewählt: In einem ersten Schritt wurden die Precursoren in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen (siehe *Schema 3.28*) in dem hochsiedenden Lösungsmittel Mesitylen bei  $150^\circ\text{C}$  durch Co-Hydrogenolyse zu den entsprechenden Nanokompositen zersetzt. Es wurde hier kein Stabilisator zugegeben, sodass als Produkt stark agglomeriertes, nanokristalline Pulver erhalten wurden (*Ni/Ga-NP1* bis *Ni/Ga-NP3*). In einem zweiten Schritt wurde die oben angegebene Reaktion unter gleichen Bedingungen mit gleichen Stöchiometrien wiederholt; mit dem Unterschied, dass nun Hexadecylamin (HDA) als Stabilisator zu der Reaktionslösung gegeben wurde um isolierte Nanopartikel zu erhalten (*Ni/Ga-NP4* bis *Ni/Ga-NP6*). Diese beiden Reaktionen wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. R. A. Fischer an der Ruhr Universität Bochum von Frau Clarissa Kroll und Herrn Adinarayana Doddi geplant und durchgeführt. Die nachfolgend dargestellten Bilder (*Abbildung 3.143* und *Abbildung 3.144*) sind an der Ruhr Universität Bochum im Arbeitskreis von Professor Fischer angefertigt worden und für diese Arbeit von Frau Clarissa Kroll und Herrn Adinarayana Doddi zur Verfügung gestellt worden; Sie sind im Original aus der Dissertation von Frau Clarissa Kroll entnommen. In einem dritten Schritt wurde die oben beschriebene Reaktion im Rahmen dieser Dissertation in der Ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methyl-Imidazoliumtetrafluoroborat  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  durchgeführt (*Ni/Ga-NP9* und *Ni/Ga-NP10*). Die Ionische Flüssigkeit dient hierbei gleichzeitig als Reaktionsmedium und Stabilisator.



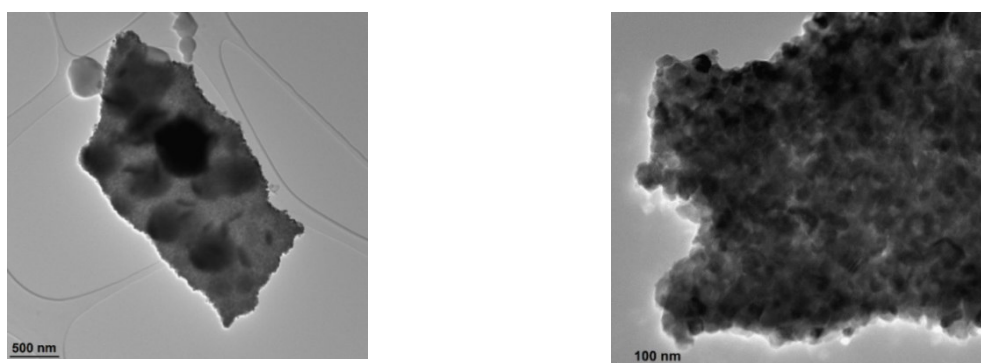
**Schema 3.25:** Synthese von  $\text{Ni}_x\text{Ga}_y$ -Nanopulvern/Nanopartikeln aus  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und  $\text{GaCp}^*$  in Mesitylen/IL (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, Synthese und Planung der Proben  $\text{Ni/Ga-NP1}$  bis  $\text{NiGa-NP6}$  erfolgte in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. R. A. Fischer an der Ruhr Universität Bochum von Frau Clarissa Kroll und Herrn Adinarayana Doddi, Acknowledgements to be used by RSC authors)

### 3.5.2 Synthese der Ni/Ga-NP1 bis Ni/Ga-NP3 Phasen in organischen Lösungsmitteln durch Co-Hydrogenolyse

#### *Ni/Ga-NP1 (NiGa)*



#### *Ni/Ga-NP2 (Ni<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>)*



#### *Ni/Ga-NP3 (Ni<sub>3</sub>Ga)*

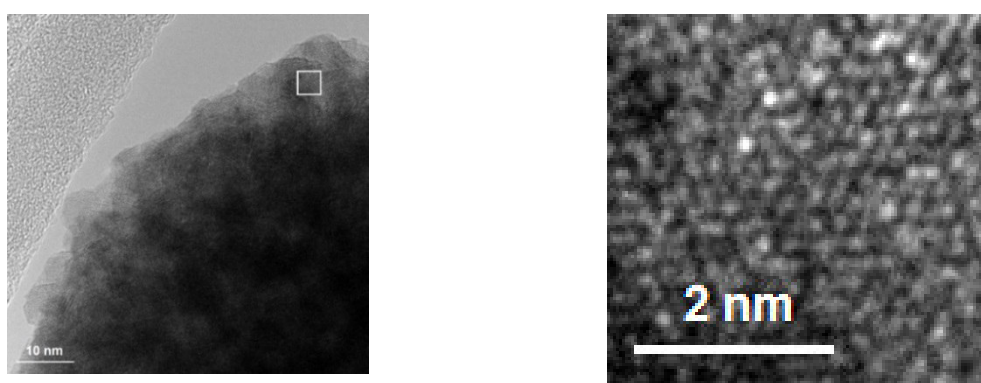
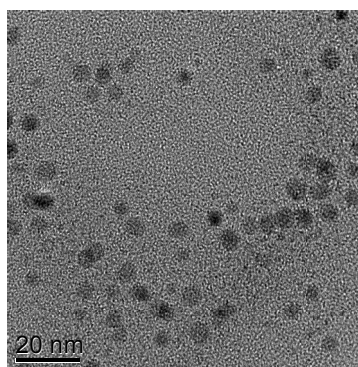
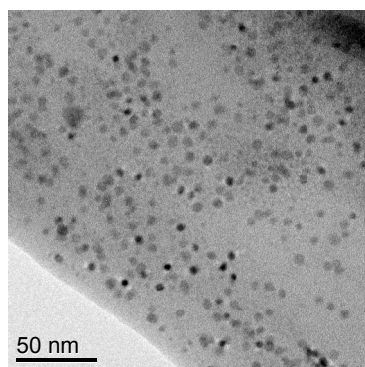


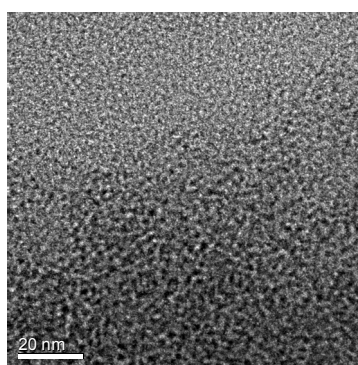
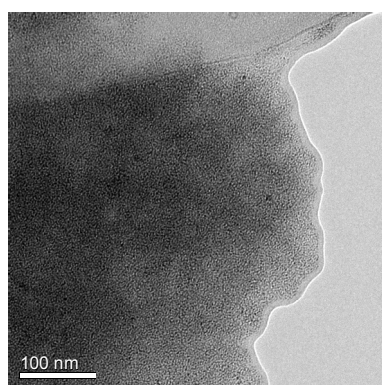
Abbildung 3.121: HR-TEM, des NiGa, Ni<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> und Ni<sub>3</sub>Ga Komposite (Ni/Ga-NP1, Ni/Ga-NP2, Ni/Ga-NP3) aus Ni(COD)<sub>2</sub> und GaCp\* (entnommen aus der Dissertation von Clarissa Kroll<sup>351</sup>, geplant und durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. R. A. Fischer an der Ruhr Universität Bochum von Frau Clarissa Kroll und Herrn Adinarayana Doddi; Bilder aufgenommen von Clarissa Kroll), 1,0 Gew.% Gesamtmetall in Mesitylen (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)

### 3.5.3 Synthese von kolloidalen Ni/Ga-Nanopartikeln durch Co-Hydrogenolyse in Mesitylen und HDA als Stabilisator (*Ni/Ga-NP4 bis Ni/Ga-NP6*)

#### *Ni/Ga-NP4 (NiGa mit HDA stabilisiert)*



#### *Ni/Ga-NP5 (Ni<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> mit HDA stabilisiert)*



#### *Ni/Ga-NP6 (Ni<sub>3</sub>Ga mit HDA stabilisiert)*

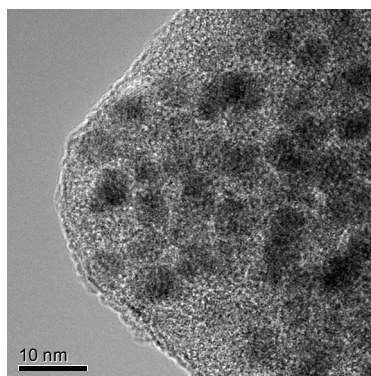
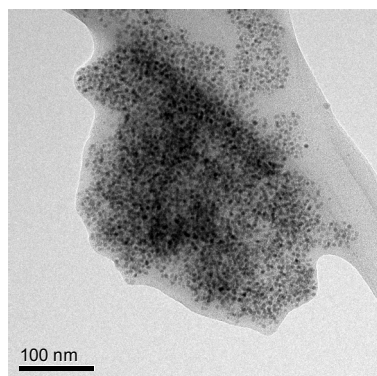


Abbildung 3.122: HR-TEM, des NiGa, Ni<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> und Ni<sub>3</sub>Ga Komposite (Ni/Ga-NP4, Ni/Ga-NP5, Ni/Ga-NP6) aus Ni(COD)<sub>2</sub> und GaCp\* unter Zusatz von HDA als Stabilisator (entnommen aus der Dissertation von Clarissa Kroll<sup>351</sup>, geplant und durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. R. A. Fischer an der Ruhr Universität Bochum von Frau Clarissa Kroll und Herrn Adinarayana Doddi), 1,0 Gew.% Gesamtmetall in Mesitylen (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)

Die Arbeitsgruppe um Herrn *Fischer* konnte zeigen, dass bei der thermischen Co-Hydrogenolyse von  $\text{Ni(COD)}_2$  und  $\text{GaCp}^*$  in Mesitylen ohne den Zusatz eines Stabilisators, nanoskalierte Ni/Ga-Phasen in Pulverform erhalten wurden. Die Charakterisierung der Nano-Pulver erfolgte anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie. Die Homogenität der Pulver wurde durch HR-TEM Aufnahmen bestimmt.

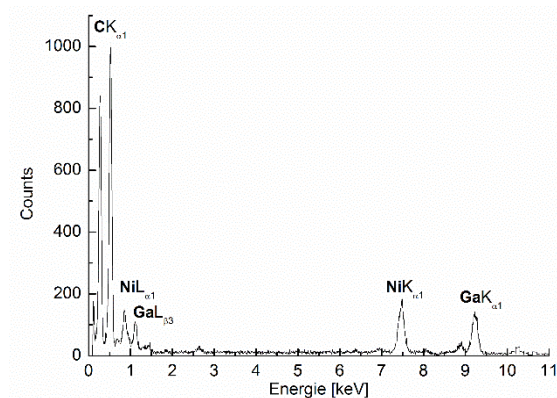
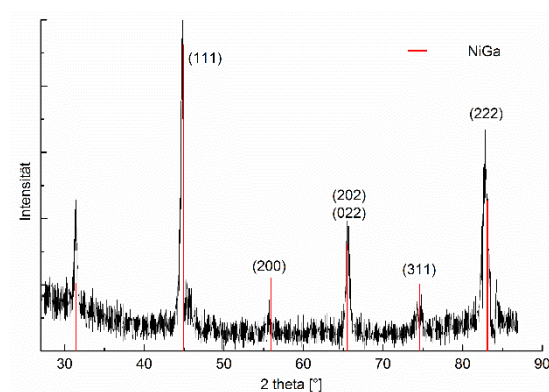
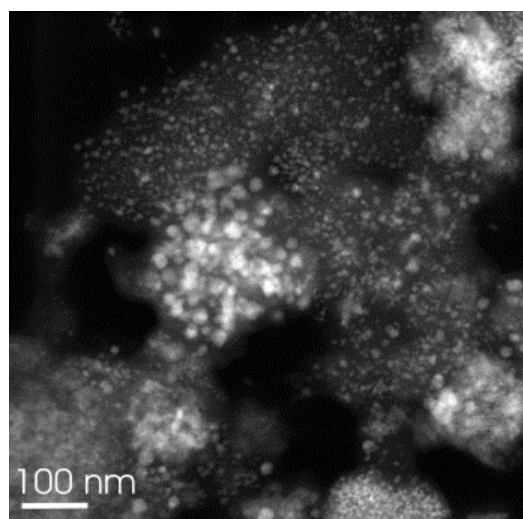
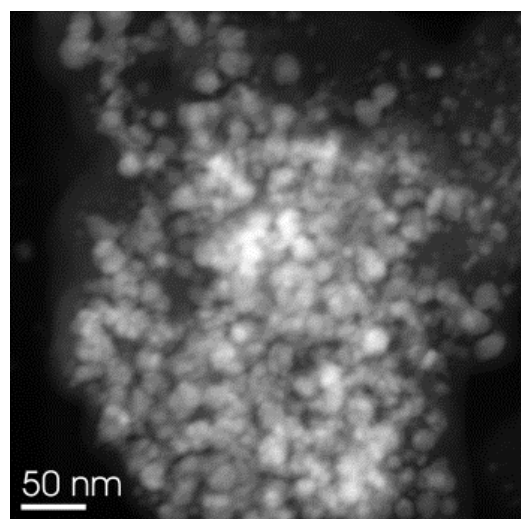
Die in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. *Dr. R. A. Fischer* an der Ruhr Universität Bochum erhaltenen HR-TEM-Aufnahmen aller Proben (*Ni/Ga-NP1* bis *Ni/Ga-NP3*) zeigen die dargestellten Nano-Komposite als kristalline, hochgradig agglomerierte Pulver. Ohne den Zusatz eines geeigneten Stabilisators kommt es nicht zu einer Ausbildung einzelner, isolierter Nanopartikel; eine Größencharakterisierung ist also hier über die TEM-Aufnahmen nicht möglich.

Des Weiteren war es der Arbeitsgruppe um Herrn *Fischer* möglich Pulverdiffraktogramme der ausgefällten Nanokomposite zu erhalten. Anhand der Diffraktogramme lassen sich die Proben eindeutig als phasenreine Ni/Ga-Phasen identifizieren. Die erhaltene Zusammensetzung stimmt hierbei jeweils stöchiometrisch mit der eingesetzten Precursorstöchiometrie überein; es kann also über die Stöchiometrie der Precursoren die Bildung der jeweiligen Ni/Ga-Phase gesteuert werden.

### 3.5.4 Synthese von Ni/Ga-Nanopartikeln in ionischer Flüssigkeit (*Ni/Ga-NP9* und *-NP10*)

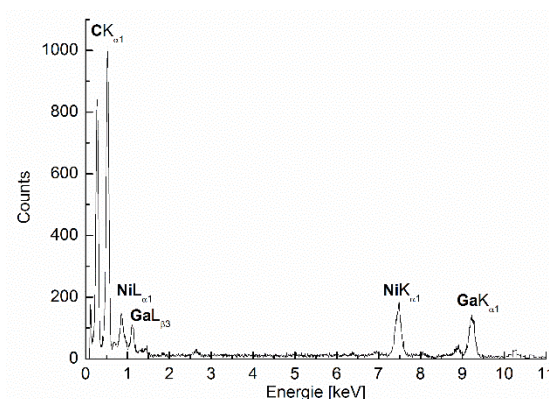
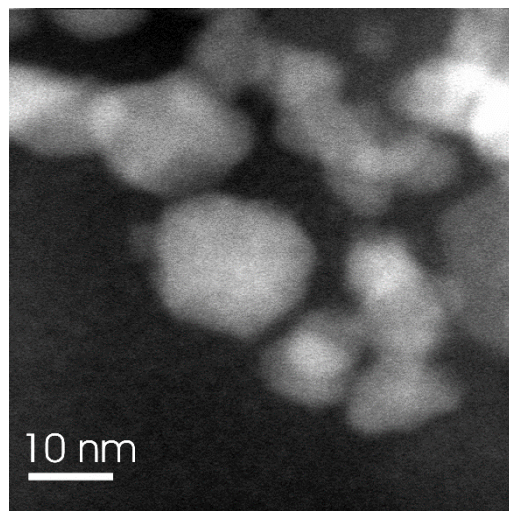
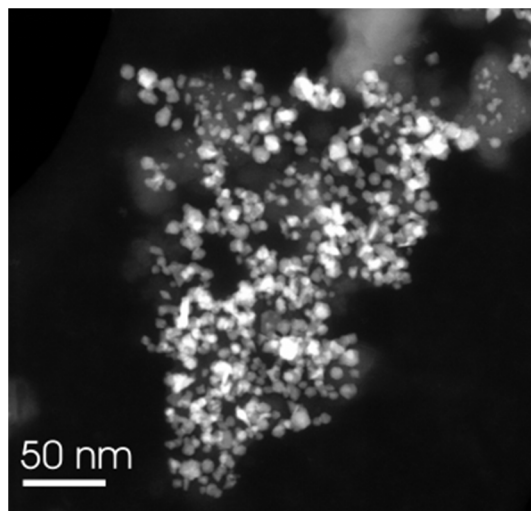
Wie die Arbeitsgruppe um Herrn *Fischer* an der Ruhr Universität Bochum zeigen konnte, ist Hexadecylamin (HDA) als Stabilisator für gemischtmetallische Nickel/Gallium-Nanopartikel ungeeignet. Die Verwendung von HDA als Stabilisator führt zwar zur Bildung von Nickel/Gallium-Nanopartikeln, allerdings weisen diese eine deutliche Abweichung von der gewünschten, stöchiometrischen Zusammensetzung auf. Dies führte die Arbeitsgruppe um Herrn *Fischer* auf die Bildung einer gut löslichen Ga(III)-amino/amido/imido-Spezies zurück, die Gallium während der Reaktion aus dem System entfernt. Um diese Problematik zu umgehen, wurde nun nach einer Möglichkeit gesucht, Nickel/Gallium-Nanopartikel ohne die Anwesenheit eines zusätzlichen Stabilisators zu synthetisieren. Daher wurde die Synthese der Nickel/Gallium-Nanopartikel in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] durchgeführt. Dazu wurden in einem Mikrowellengefäß die entsprechenden Mengen [Ni(COD)<sub>2</sub>] und GaCp\* in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] über Nacht unter starkem Rühren suspendiert und anschließend für 10 min bei 220°C und 50 Watt in der chemischen Mikrowelle zersetzt. Dabei wurden Verhältnisse von 1:1 (*Ni/Ga-NP9*) und 3:1 (*Ni/Ga-NP10*) gewählt. Die entstandenen Partikel wurden durch Zugabe des doppelten Volumenanteils Acetonitril ausgefällt, bei 7000 U/min abzentrifugiert und in wenigen mL Acetonitril im Ultraschallbad resuspendiert. Dieser Vorgang wurde zur vollständigen Entfernung der IL dreimal wiederholt.

Durch die mikrowellengestützte, thermische Zersetzung von [Ni(COD)<sub>2</sub>] und GaCp\* in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] wurden jeweils schwarzbraune Dispersion von elementaren Nickel/Gallium-Nanopartikeln erhalten. Die Charakterisierung und quantitative Zusammensetzung der Partikel erfolgte anhand der orts aufgelösten energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Die Größe und Homogenität der Partikel wurde durch HAADF-STEM Aufnahmen bestimmt. Der Oxidationszustand, sowie die quantitative Zusammensetzung wurden durch die Photoelektronenspektroskopie ermittelt.

**Ni/Ga-NP9 (NiGa aus [BMIm][BF<sub>4</sub>])**

**Abbildung 3.123:** HAADF-STEM (Durchmesser:  $14 \pm 5$  nm, 192 Partikel ausgezählt), PXRD (Referenz: Fm-3m, ICSD: 103854) und EDX-Übersichtsspektrum der NiGa-Nanopartikel (Ni/Ga-NP9) aus Ni(COD)<sub>2</sub> und GaCp\*, 1,0 Gew.% Gesamtmetall in [BMIm][BF<sub>4</sub>], (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)



**Ni/Ga-NP9 (NiGa aus [BMIm][BF<sub>4</sub>])**

**Abbildung 3.124:** HAADF-STEM, Größenverteilung (Durchmesser:  $17 \pm 4$  nm, 71 Partikel ausgezählt), und EDX-Übersichtsspektrum der NiGa-Nanopartikel (Ni/Ga-NP9) aus Ni(COD)<sub>2</sub> und GaCp\*, 1,0 Gew.% Gesamtmetall in [BMIm][BF<sub>4</sub>] (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

Die erstellten HAADF-STEM-Aufnahmen zeigen die erhaltenen Nickel/Gallium-Nanopartikel als annähernd sphärische, homogen verteilte Partikel mit scharfen Kanten. Der typischen Durchmesser der NiGa-Partikel (Ni/Ga-NP9) bewegt sich zwischen 7 bis 29 nm; die durchschnittliche Partikelgröße beträgt  $14 \pm 5$  nm. Die Ni<sub>3</sub>Ga-Partikel (Ni/Ga-NP10) haben eine Größe von 12-19 nm; die durchschnittliche Partikelgröße liegt hier bei  $17 \pm 4$  nm und ist somit recht schmal verteilt. Im Vergleich zu den HDA stabilisierten Partikeln aus Mesitylen sind die hier dargestellten Nickel/Gallium-Nanopartikeln, sind die hier erhaltenen Partikel etwas größer.

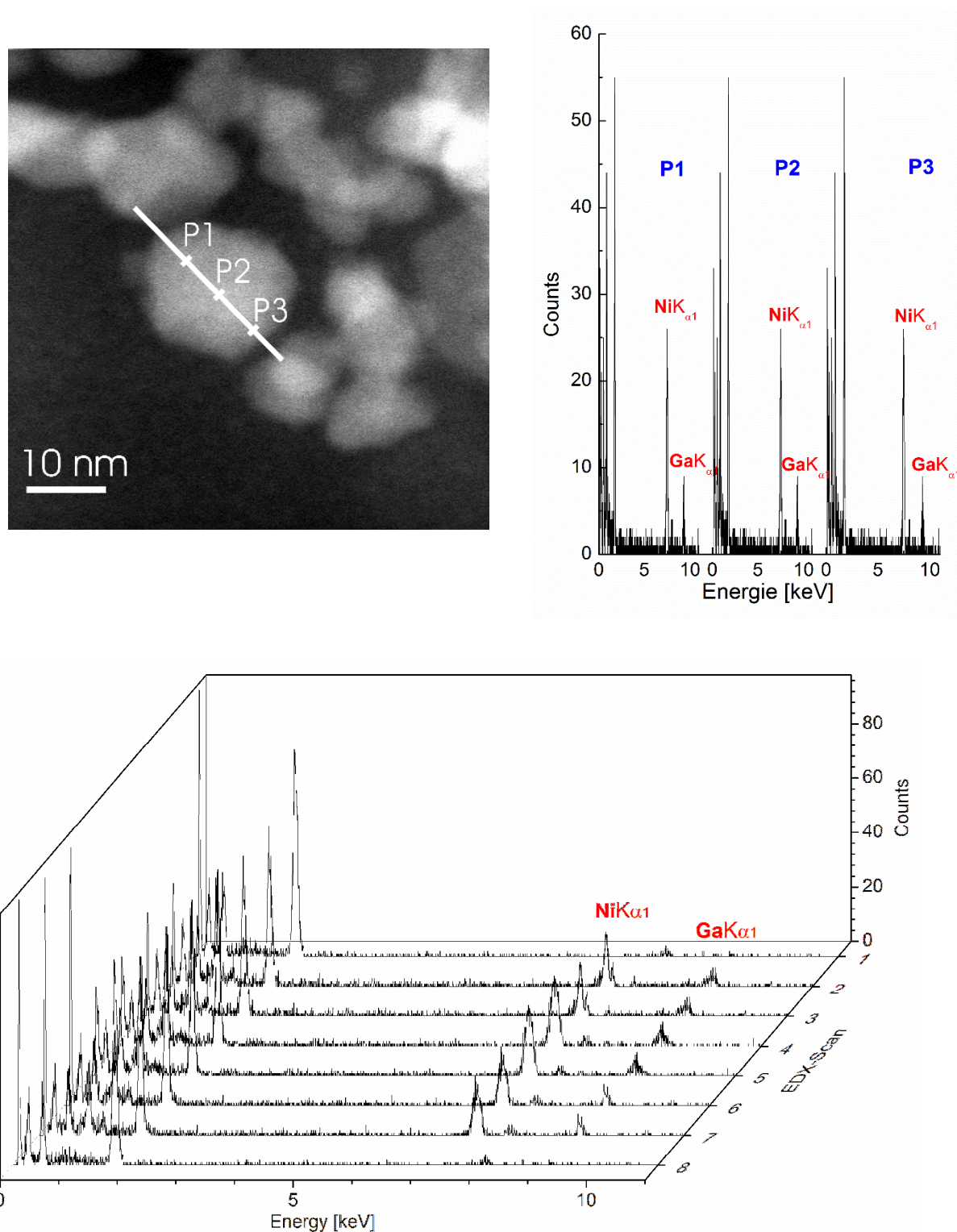
Auch war es möglich ein Pulverdiffraktogramm der NiGa Nanopartikel (Ni/Ga-NP9) zu erhalten. Anhand des Diffraktogramms lässt sich die Probe eindeutig als eine reine NiGa-Phase identifizieren. Die Reflexe des aufgezeichneten Diffraktogramms stimmen mit der simulierten Referenz (rot, Raumgruppe: Fm  $\bar{3}m$ , ICSD: 103854, fcc), überein.

Die erhaltenen EDX-Spektren weisen neben den Signalen der gesuchten Elemente Nickel (**Ni**<sub>L $\lambda$ 1</sub>, **Ni**<sub>L $\alpha$ 1</sub>, **Ni**<sub>L $\beta$ 3</sub>, **Ni**<sub>L $\alpha$ 1</sub> und **Ni**<sub>K $\alpha$ 1</sub>) und Gallium (**Ga**<sub>L $\beta$ 3</sub>, **Ga**<sub>L $\alpha$ 1</sub>, **Ni**<sub>K $\alpha$ 1</sub> und **Ni**<sub>K $\beta$ 1</sub>) auch ein deutliches Signal für Kohlenstoff (**C**<sub>K $\alpha$ 1</sub>) durch den Support des Grids auf. Es war eine Quantifizierung des jeweiligen Nickel-Gallium-Verhältnisses möglich: Die ermittelten stöchiometrischen Zusammensetzungen der beiden Proben stimmten sehr gut mit den angestrebten Zusammensetzungen überein (Ni<sub>1</sub>Ga<sub>1,05</sub> (Ni/Ga-NP9) und Ni<sub>2,96</sub>Ga (Ni/Ga-NP10)) und sind in *Tabelle 3.29* zusammengefasst.

**Tabelle 3.20:** Gesamtübersicht zu den atomaren Zusammensetzungen der Proben *Ni/Ga-NP9* und *-NP10* anhand mehrerer EDX-Messungen, *Acknowledgements to be used by RSC authors*

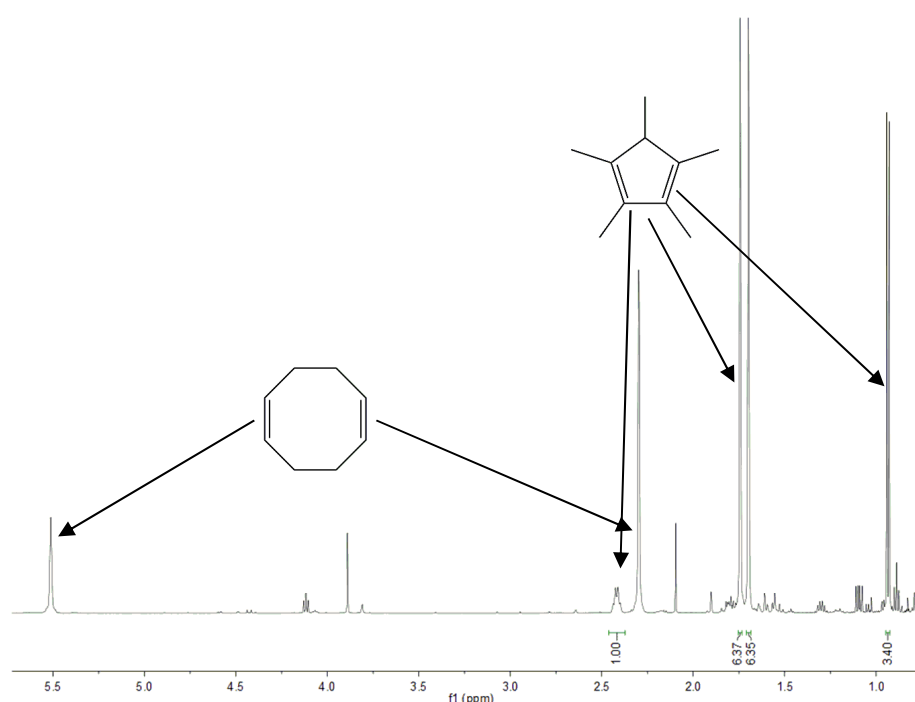
| <i>Ni/Ga-NP9</i> |      | <i>Ni/Ga-NP10</i> |   |
|------------------|------|-------------------|---|
| Ni : Ga          |      | Ni : Ga           |   |
| 1 : 1            |      | 3 : 1             |   |
| 1                | 1,12 | 2,91              | 1 |
| 1                | 1,06 | 3,10              | 1 |
| 1                | 0,93 | 2,99              | 1 |
| 1                | 1,10 | 2,92              | 1 |

Eine weitere Möglichkeit die Homogenität der dargestellten, gemischtmetallischen Nanopartikel zu belegen stellt die orts aufgelöste EDX-Spektroskopie dar. Dabei wird im STEM-Modus des Elektronenmikroskops ein einzelner Nanopartikel mit dem Elektronenstrahl eine Fläche von 1 nm<sup>2</sup> abgerastert und von dem Partikel entlang einer Linie oder eines Gitters für jeden Punkt ein EDX-Spektrum erstellt. So kann auf die genaue Zusammensetzung an jedem Punkt des Nanopartikels geschlossen werden.



**Abbildung 3.125:** Ortsaufgelöstes EDX-Spektrum der  $\text{Ni}_3\text{Ga}$ -Nanopartikel (Ni/Ga-NP10) aus  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  und  $\text{GaCp}^*$ , 1,0 Gew.% Gesamtmetall in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)

Abschließend wurde anhand des  $^1\text{H}$  NMR Spektrums der Reaktionslösung überprüft, ob die beiden Precursoren  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und  $\text{GaCp}^*$  durch reduktive Thermolyse vollständig in der IL zersetzt werden konnten. Dazu wurde nach dem Ausfällen und Abzentrifugieren der Nanopartikel aus der Reaktionslösung ein  $^1\text{H}$  NMR Spektrum angefertigt. Dabei konnte sowohl freies COD als auch freies  $\text{Cp}^*$  in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Unzersetztes  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und  $\text{GaCp}^*$  waren nicht mehr nachweisbar, sodass es zu einer vollständigen Zersetzung der Precursoren gekommen ist.



**Abbildung 3.126:**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 600.22 MHz, 298 K) der Reaktionslösung aus der mikrowellenunterstützten Zersetzung von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  und  $\text{GaCp}^*$  in dem molaren Verhältnis 1:1 in  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  (*Ni/Ga-NP9*) (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

Die mechanistischen Details zur vollständigen Zersetzung der Precursoren in ionischen Flüssigkeiten ohne weiteren Zusatz von Reduktionsmitteln wie Wasserstoff sind noch nicht vollständig geklärt. Im vorliegenden Fall zur Synthese der Ni/Ga-Partikel scheidet eine rein pyrolytische Zersetzung der Precursoren aus, da  $\text{GaCp}^*$  in konventionellen Lösungsmitteln bis weit über  $300^\circ\text{C}$  stabil sind.<sup>353</sup>

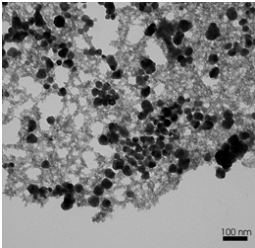
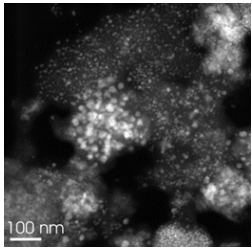
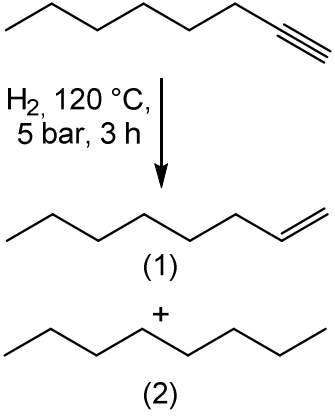
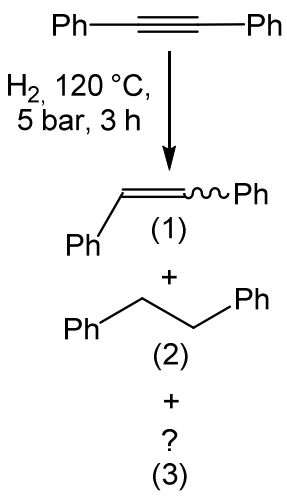
Eine in der aktuellen Literatur diskutierte Möglichkeit wäre eine Beteiligung der Imidazolium-Gruppe in imidazoliumbasierten Ionischen Flüssigkeiten wie dem [BMIm][BF<sub>4</sub>]. Durch die stark elektronenziehenden Stickstoffatome, ist das Proton der verbrückenden CH-Gruppe des Imidazoliumkations der IL stark azide, sodass es während der Reaktion zu einem CH Austausch zwischen der IL und den reaktiven Metallzentren der Precursoren bzw. der Oberfläche der Metallnanopartikel kommen kann. Dabei können aus der IL *N*-heterozyklische Carbenspezies (NHCs) entstehen die an die Nanopartikeloberfläche binden und diese zusätzlich so stabilisieren.<sup>354</sup> Des Weiteren kann dann in unserem Fall ein Wasserstofftransfer vom Übergangsmetall Nickel zum Galliumprecursor erfolgen und diesen so unter Abspaltung von Cp\*H reduzieren.<sup>355</sup>

### 3.5.5 Katalytische Semihydrierung von Alkinen mit NiGa-Nanopartikeln als Katalysator

Im Nachfolgenden sollte geprüft werden inwieweit sich die dargestellten Ni/Ga-Nanopartikel, analog zu den Arbeiten von *Armbrüster*, als Katalysatoren für die Semihydrierung von Alkinen eignen (siehe *Kapitel 3.6*).<sup>222, 223</sup> Als Modell-Substrate wurden 1-Oktin sowie Diphenylacetylen verwendet. In einer typischen Katalysereaktion wurden 0,1g einer 0,5 Gew% NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion (*Ni/Ga-NP9*) mit 2g des entgasteten, trockenen Substrats in einem Büchi Hochdruckautoklaven mit Glasinlet für drei Stunden bei 120°C zur Reaktion gebracht und nach Erreichen der Temperatur unter 5 bar Wasserstoffdruck gesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktion durch schnelles Abkühlen gestoppt und die Reaktionslösung anschließend mittels GC/MS und <sup>1</sup>H NMR Analyse hinsichtlich ihres Gehalts untersucht.

Um einen Vergleich zu einem „herkömmlichen“ Hydrierkatalysator zu erhalten wurde die katalytische Hydrierung von Diphenylacetylen und 1-Oktin unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben unter Verwendung von 0,1g einer 0,5 Gew% Ni/[BMIm][BF<sub>4</sub>] Dispersion durchgeführt. Die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen sind in *Tabelle 3.27* dargestellt.

**Tabelle 3.21: Semihydrierung von Alkinen mit NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)**

|                                                                                                                                                                        |  |                                                |                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|   |  |                                                |                                                              |
|                                                                                       |  | <b>Ni-NP</b><br>in<br>[BMIm][BF <sub>4</sub> ] | <b>NiGa-NP (Ni/Ga-NP9)</b><br>in<br>[BMIm][BF <sub>4</sub> ] |
| Umsatz:                                                                                                                                                                |  | 96%                                            | 86-90%                                                       |
| Selektivität:                                                                                                                                                          |  | 3% (1)<br>97% (2)                              | 90-94% (1)<br>6-10% (2)                                      |
|                                                                                     |  | <b>Ni-NP</b><br>in<br>[BMIm][BF <sub>4</sub> ] | <b>NiGa-NP (Ni/Ga-NP9)</b><br>in<br>[BMIm][BF <sub>4</sub> ] |
| Umsatz:                                                                                                                                                                |  | 89%                                            | 82-90%                                                       |
| Selektivität:                                                                                                                                                          |  | 8% (1)<br>78% (2)<br>15% (3)                   | 84-87% (1)<br>10-11% (2)<br>4% (3)                           |

<sup>a</sup> In einer typischen Katalysereaktion wurden 0,1g NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] (Ni/Ga-NP9) oder Ni/[BMIm][BF<sub>4</sub>] Dispersion in einem Autoklav mit Glasinlet (0,5 wt% = 0.005 g Gesamtmetall, 39 µmol NiGa oder 85 µmol Ni ) und 2 g des trockenen, entgasteten Substrats (1-Oktin: 18,1 mmol; Diphenylacetylen: 11,2 mmol; Für das 1-Oktin ergab sich ein NiGa : Substrat Verhältnis von 1 : 464 oder ein Ni : Substrat Verhältnis von 1 : 212; NiGa : Diphenylacetylen 1 : 287, Ni : Diphenylacetylen 1 : 131) bei 5 bar H<sub>2</sub> und 120°C für 5 h kontinuierlich gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav heruntergekühlt und eine 0,5 g Probe mittels <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie und GC/MS Analyse auf ihren Inhalt hin untersucht.

<sup>b</sup> TOF = [mol Produkt x (mol Ni)<sup>-1</sup> x h<sup>-1</sup>]

Bei der Verwendung der Ni/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion als Katalysator konnte für beide Substrate ein hoher Umsatz erzielt werden. So wurden 89% des Diphenylacetylen und 96% des 1-Oktins umgesetzt. Dabei wurden beide Substrate mit hohen Selektivitäten zu den entsprechenden Alkanen hydriert (Oktin zu Oktan mit einer Selektivität von 96% und Diphenylacetylen zu Diphenylethan mit einer Selektivität von 78%). In beiden Fällen wurden nur sehr geringe Mengen der entsprechenden Alkene gebildet. Die Blindprobe mit einer reinen Ni/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion als typischer Hydrierkatalysator führte also wie erwartet unter den gegebenen Bedingungen zu einer annähernd vollständigen Hydrierung der Alkine zu den entsprechenden Alkanen.

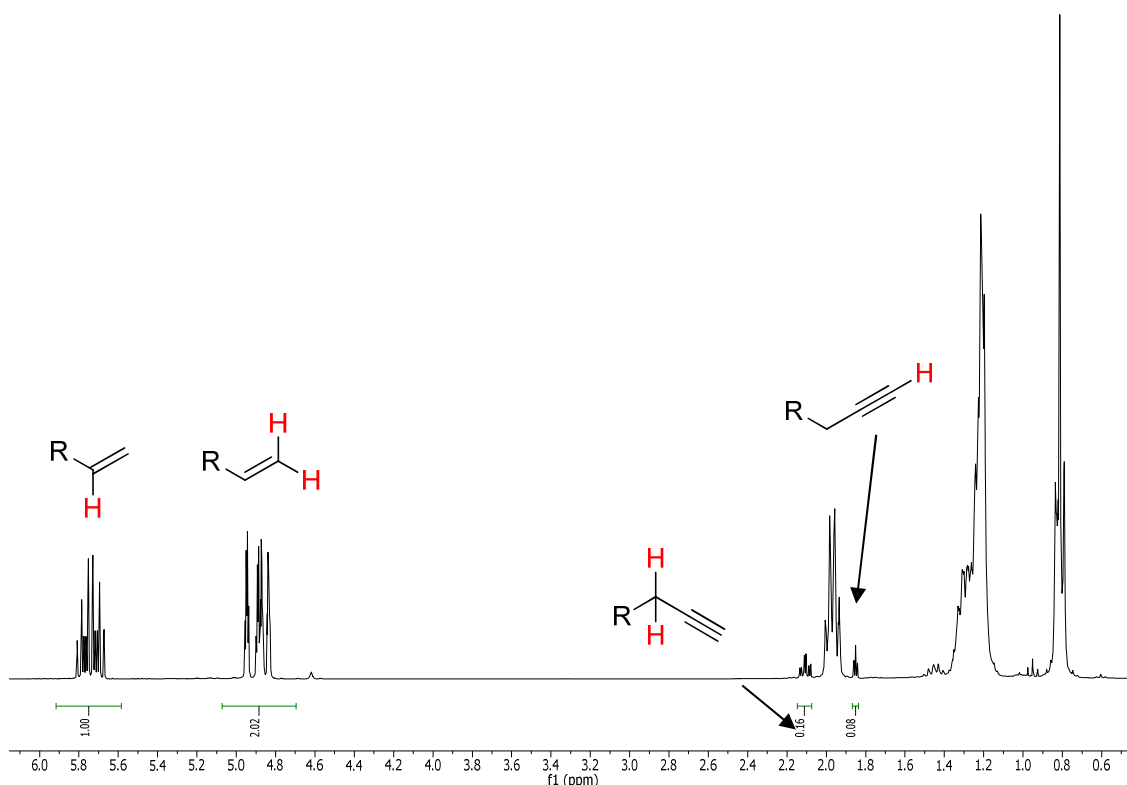
Bei der Verwendung der NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion (*Ni/Ga-NP9*) als Katalysator konnte ebenfalls ein hoher Umsatz der Substrate erzielt werden. So wurden 86-90% des Diphenylacetylen und 82-90% des 1-Oktins umgesetzt. Allerdings gelang hier mit einer hohen Selektivität die Umsetzung der Alkine zu den entsprechenden Alkenen (Oktin zu Okten mit einer Selektivität von 90-94% und Diphenylacetylen zu Diphenylethen (beide Isomere) mit einer Selektivität von 84-87%). In beiden Fällen wurde nur ein sehr geringer Anteil der Alkine vollständig zu den entsprechenden Alkanen „durchhydriert“. Für die verwendeten Substrate eignet sich also die NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion als hochselektiver Katalysator für die Semihydrierung. In einem nächsten Schritt wurde überprüft, ob eine Semihydrierung mit dem NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] (*Ni/Ga-NP9*) Katalysator über mehrere Zyklen ohne Austausch des Katalysators möglich ist. Dazu wurde nach der katalytischen Semihydrierung von 1-Octin zu 1-Octen nach beendeter Reaktion die Produkte und Edukte im HV bei 50°C aus dem Reaktionsansatz entfernt und der Autoklav mit 2g 1-Oktin befüllt und die Reaktion erneut ausgeführt. Dieser Vorgang wurde viermal ohne Austausch des Katalysators wiederholt; es wurde lediglich eine 50 mg Probe zur Analyse entnommen. Dabei wurde festgestellt, dass der NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] (*Ni/Ga-NP9*) Katalysator auch über vier Katalysezyklen so gut wie keinen Verlust seiner Aktivität zeigt.

**Tabelle 3.22: Übersicht der Semihydrierung<sup>a</sup> (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)**

| Probe | Umsetzung (%) | TOF [h <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup> | Selektivitäten (%) |       |
|-------|---------------|-------------------------------------|--------------------|-------|
|       |               |                                     | 1-Okten            | Oktan |
| 1     | 89            | 138                                 | 93                 | 7     |
| 2     | 87            | 135                                 | 94                 | 6     |
| 3a    | 89            | 138                                 | 92                 | 8     |
| 3b    | 90            | 139                                 | 91                 | 9     |
| 3c    | 88            | 136                                 | 90                 | 10    |
| 3d    | 86            | 133                                 | 90                 | 10    |

<sup>a</sup> In einer typischen Katalysiereaktion wurden 0,1g NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] (*Ni/Ga-NP9*) Dispersion in einem Autoklav mit Glasinlet (0,5 wt% = 0,005 g Gesamtmetall, 39 µmol NiGa) und 2 g des trockenen, entgastes 1-Okten (18,1 mmol; Für das 1-Okten ergab sich ein NiGa : Substrat Verhältnis von 1 : 464) bei 5 bar H<sub>2</sub> und 120°C für 5 h kontinuierlich gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav heruntergekühlt und eine 50 mg Probe mittels <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie und GC/MS Analyse auf ihren Inhalt hin untersucht. In den Reaktionen 3a bis 3d wurde das Substrat bei 50°C im HV entfernt und der Katalysator erneut für die Semihydrierung verwendet.

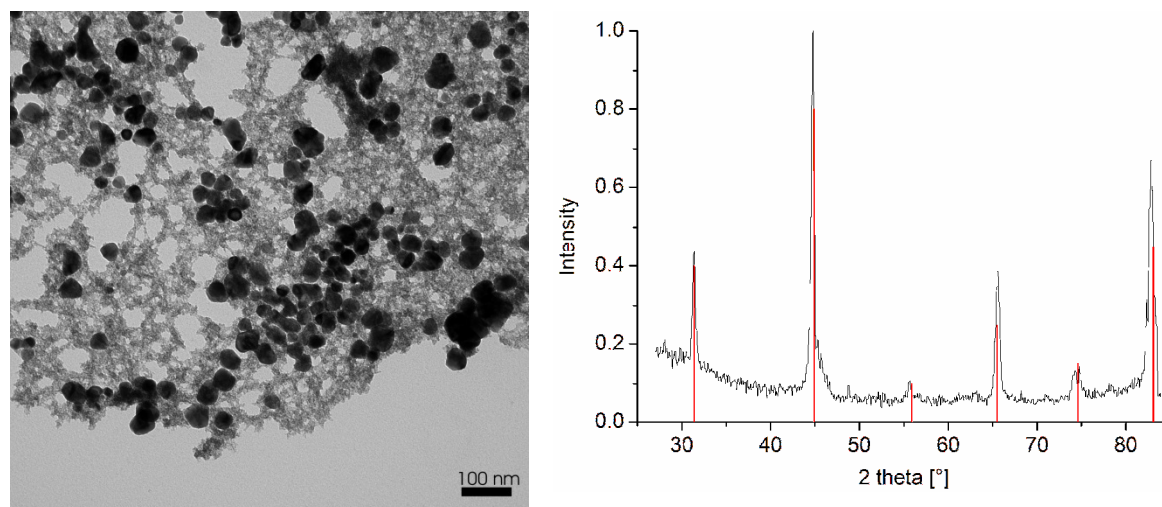
<sup>b</sup> TOF = [mol Produkt x (mol Ni)<sup>-1</sup> x h<sup>-1</sup>]



**Abbildung 3.127: <sup>1</sup>H NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 600.22 MHz, 298 K) nach der Hydrierung von 1-Okten mit NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] (*Ni/Ga-NP9*) (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350, 351</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)**



Nach den vier Katalysezyklen wurde der verwendete NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] Katalysator auf Leaching-Effekte untersucht. Im HR-TEM zeigten die NiGa-Nanopartikel nach dem Einsatz als Katalysator eine durchschnittliche Partikelgröße auf  $68 \pm 10$  nm auf. Damit haben sie während der Reaktion deutlich an Größe zugenommen; allerdings liegen sie immer noch als isolierte Partikel vor. Im Pulverdiffraktogramm ist zu erkennen, dass die Nanopartikel immer noch als die eingesetzte NiGa-Phase vorliegen.



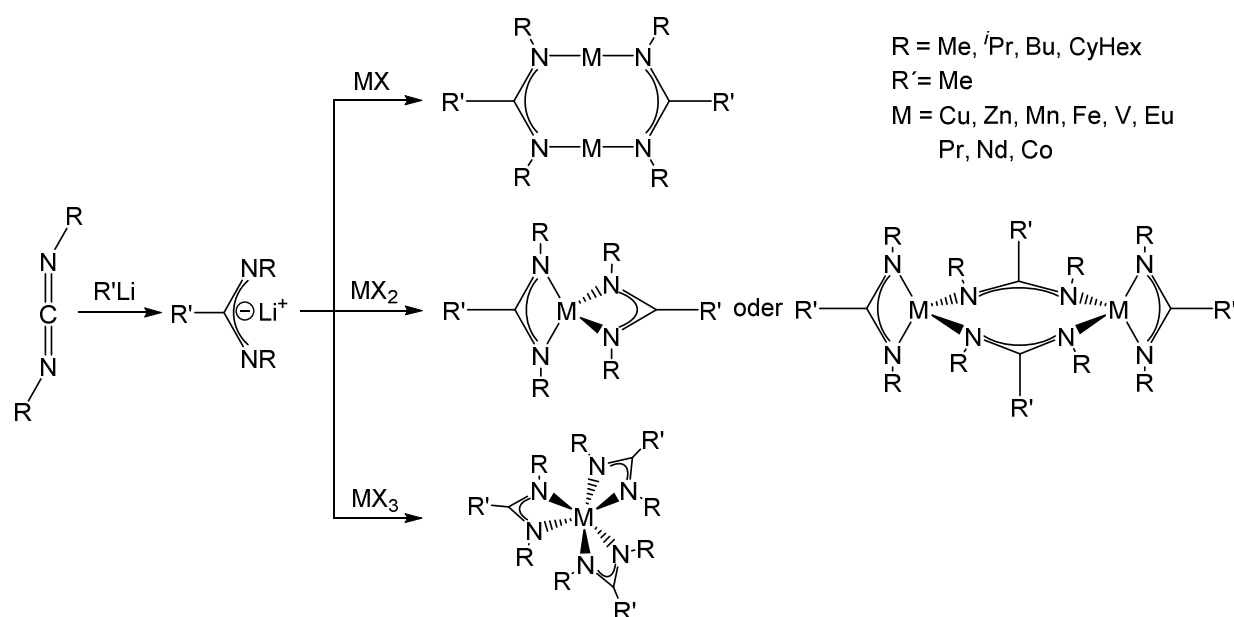
**Abbildung 3.128:** HR-TEM und Pulverdiffraktogramm der NiGa-Nanopartikel (Ni/Ga-NP9) nach dem vierten Katalysezyklus zur Semihydrierung von 1-Oktin zu 1-Okten (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350, 351</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

## 4 Zusammenfassung

### 4.1 Deutschsprachige Zusammenfassung:

Die Metallamidinate stellen eine interessante, metallorganische Verbindungsklasse dar. Sie sind als Precursoren für CVD und ALD Anwendungen bereits vielfältig untersucht. Ein Einsatz als Precursor zur Synthese von metallhaltigen Nanopartikeln hingegen ist in der aktuellen Literatur bisher nicht beschrieben worden.

Vor diesem Hintergrund wurde zunächst eine Reihe von Metallamidinaten nach der allgemeinen Vorschrift von *Lim et al.* dargestellt. Dabei konnte die bestehende Syntheseroute verbessert und die Ausbeuten deutlich erhöht werden. Außerdem gelang die hier nicht beschriebene Darstellung der Pr-Amidinate.



Schema 4.1: Schema zur Darstellung der Metallamidinate nach *B. S. Lim et al.*<sup>211</sup>

Die dargestellten Amidinate konnten anschließend erfolgreich zu metallhaltigen Nanopartikeln zersetzt werden. Dies geschah entweder in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] oder dem organischen Carbonat Propylencarbonat (PC). Die Zersetzung erfolgte dabei zumeist thermisch in der chemischen Mikrowelle. Dabei wurde beobachtet, dass bei der Verwendung von [BMIm][BF<sub>4</sub>] als Templat hauptsächlich die Metallfluorid-Nanopartikel erhalten werden konnten (Ausnahmen: Ni, Cu, Zn). Die Verwendung von Propylencarbonat führte zur Bildung besonders kleiner,

elementarer Metall-Nanopartikel. Des Weiteren konnte eine Methode entwickelt werden, um unter inerten Bedingungen die Nanopartikel aus der IL- bzw. PC-Dispersion auszufällen, zu waschen und anschließend wieder zu redispergieren umso die Nanopartikel für anschließende Analysen ((S)TEM, EDX, XRD, XPS) aufzubereiten.

*Tabelle 4.1* gibt eine Übersicht über alle aus den Metallamidinen/IL/PC-Dispersionen hergestellten NPs:

**Tabelle 4.1** Übersicht der dargestellten Nanopartikel aus der Zersetzung der entsprechenden Metallamidinate in IL bzw. PC

| <i>Precursor</i>                                        | <i>Solvent</i>                           | <i>Phase</i>       | <i>Ø-NPs [nm]</i> |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------|-------------------|
| [Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | Cu, fcc            | 14 ± 4            |
| [Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | PC                                       | Cu, fcc            | 85 ± 15           |
| [Zn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | Zn                 | 3 ± 1             |
| [Zn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | PC                                       | Zn                 | 6 ± 4             |
| [Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | CoF <sub>2</sub>   | 43 ± 11           |
| [Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | PC                                       | Co                 | 4 ± 1             |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | Ni, hcp            | 11 ± 3            |
| [V( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub>  | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | VF <sub>3</sub>    | 4 ± 2             |
| [Mn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | MnF <sub>2</sub>   | 16 ± 8            |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | FeF <sub>2</sub>   | 64 ± 19           |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                 | FeF <sub>2</sub>   | 71                |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] | FeF <sub>2</sub> , | ----              |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | PC                                       | Fe                 | 2 ± 1             |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [EMIm][Tos]                              | Fe,                | 47                |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | PrF <sub>3</sub>   | 11 ± 6            |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub> | PC                                       | Pr                 | 2 ± 1             |
| Eu(dmp) <sub>3</sub>                                    | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | EuF <sub>3</sub>   | 21 ± 7            |

Im weiteren Verlauf konnten die zuvor dargestellten Nanopartikel auf verschiedenen TRGO Formen geträgert werden. Dabei wurde eine Methode entwickelt, um den Metallgehalt der entstandenen Nanokompositmaterialien mittels Photoelektronenspektroskopie zu bestimmen. Ein Vergleich mit der sonst üblichen AAS-Analyse zur Metallgehaltsbestimmung ergab annähernd identische Werte.

**Tabelle 4.2** Übersicht der dargestellten Nanopartikel@TRGO aus der Zersetzung der entsprechenden Metallamidinate in [BMIm][BF<sub>4</sub>] unter Zusatz verschiedener TRGO-Formen

| <i>Precursor</i>                                                      | <i>TRGO</i>             | <i>IL</i>                | <i>Phase</i>     | <i>Ø-NPs</i><br>[nm] | <i>Metallgehalt</i><br>[At%]@TRGO |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|----------------------|-----------------------------------|
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>3</sub> ]              | TRGO-300                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | PrF <sub>3</sub> | 15 ± 4               | 12                                |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>3</sub> ]              | TRGO-400                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | PrF <sub>3</sub> | 10 ± 3               | 8                                 |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>3</sub> ]              | TRGO-750                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | PrF <sub>3</sub> | 17 ± 4               | 8                                 |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>3</sub> ]              | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | PrF <sub>3</sub> | 6 ± 2                | ----                              |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-400                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | NiF <sub>2</sub> | 5 ± 2                | 4                                 |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | NiF <sub>2</sub> | 6 ± 2                | ----                              |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-400,<br>getrocknet | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | Ni, fcc          | 22 ± 5               | 8                                 |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | TRGO-300                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | FeF <sub>2</sub> | 102 ± 41             | 18                                |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | TRGO-400                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | FeF <sub>2</sub> | 30 ± 10              | 22                                |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | TRGO-750                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | FeF <sub>2</sub> | 16 ± 2               | 13                                |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | FeF <sub>2</sub> | 11 ± 8               | ----                              |
| [Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | CoF <sub>2</sub> | 9 ± 2                | ----                              |
| Eu(dmp) <sub>3</sub>                                                  | TRGO-400                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | EuF <sub>3</sub> | 14 ± 6               | 11,3                              |
| Eu(dmp) <sub>3</sub>                                                  | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | EuF <sub>3</sub> | 11 ± 4               | 21,3                              |

Da sich die eingesetzten Precursoren, und hier besonders die Metallamidinate, als besonders geeignet für die Nanopartikelsynthese zeigten, wurden im folgenden bimetallische Nanopartikel synthetisiert. Dies gelang für die  $\beta$ -CuZn- und  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn-Phasen sowohl in der IL [BMIm][BF<sub>4</sub>] sowie in Propylencarbonat. Die Homogenität der Partikel wurde durch PXRD-Analysen sowie XPS und orts aufgelöste EDX Spektroskopie bestimmt.

**Tabelle 4.3: Größe und Größenverteilung der Kupfer/Zink Nanopartikel (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)**

| moleares Verhältnis der Cu:Zn Precursoren    | TEM Ø (σ) [nm] <sup>b</sup> | DLS Ø (σ) [nm] <sup>b</sup> | PXRD Ø (σ) [nm] <sup>b,c</sup> |
|----------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| <b>in [BMIm][BF<sub>4</sub>]<sup>a</sup></b> |                             |                             |                                |
| 1:1                                          | 51 (± 29)                   | ----                        | 48 (± 8)                       |
| 3:1                                          | 48 (± 12)                   | ----                        | ----                           |
| <b>in Propylencarbonat<sup>a</sup></b>       |                             |                             |                                |
| 1:1                                          | 102 (± 55)                  | 134 (± 73)                  | ----                           |
| 3:1                                          | ----                        | 92 (± 25)                   | ----                           |

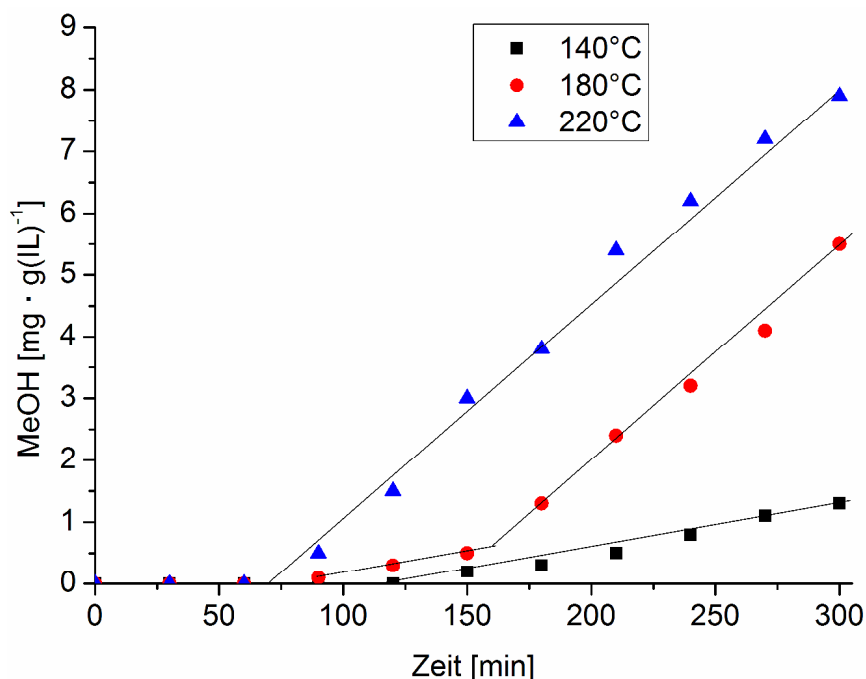
<sup>a</sup> 1.0 wt. % M-NP/PC oder M-NP/[BMIm][BF<sub>4</sub>] oder PC Dispersion durch MWI bei 50 W für 10 min bei 220°C; <sup>b</sup>ausgefällt und mit ACN gewaschen, Referenz: *Crystallography Open Database, COD*. <sup>c</sup> *k*-Faktor Cu:1.667, *k*-Faktor Zn: 1.759

**Tabelle 4.4: Übersicht zu den atomaren Zusammensetzungen der Proben Kupfer/Zink-Proben aus PC bzw. [BMIm][BF<sub>4</sub>] anhand mehrerer EDX- und XPS-Messungen (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors)**

| moleares Verhältnis der Cu:Zn Precursoren    | Phase PXRD <sup>b</sup> | moleares Verhältnis Cu:Zn im EDX <sup>c</sup> | moleares Verhältnis Cu:Zn im XPS <sup>d</sup> |
|----------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>in [BMIm][BF<sub>4</sub>]<sup>a</sup></b> |                         |                                               |                                               |
| 1:1                                          | $\beta$ -CuZn           | 49:51                                         | 49.9:50.1                                     |
| 3:1                                          | -- <sup>e</sup>         | 76:24                                         | 74.1:25.9                                     |
| <b>in Propylencarbonat<sup>a</sup></b>       |                         |                                               |                                               |
| 1:1                                          | $\beta$ -CuZn           | 52:48                                         | 50.1:49.9                                     |
| 3:1                                          | -- <sup>e</sup>         | 75:25                                         | --                                            |

<sup>a</sup> 1.0 wt. % M-NP/PC oder M-NP/[BMIm][BF<sub>4</sub>] Dispersion durch MWI bei 50 W für 10 min bei 220°C. <sup>b</sup>Mittlerer Durchmesser(Ø) und Standardabweichung(σ) <sup>c</sup> aus der Scherrer Gleichung. <sup>e</sup> kein Ausfällen möglich

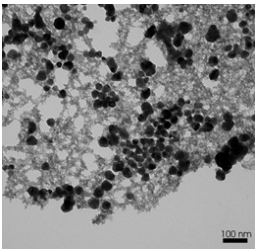
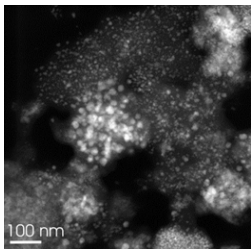
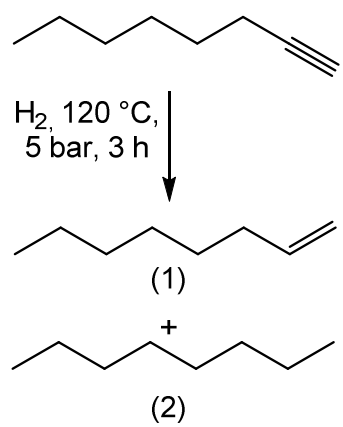
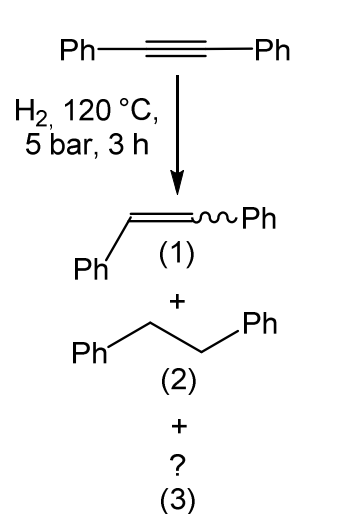
Die dargestellte CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion stellte sich als katalytisch aktiv in der Methanolsynthese heraus:



**Abbildung 4.1:** Katalytische Methanolsynthese mit  $\beta$ -CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>] Dispersion (0.5 gew% Gesamtmetall) bei 140, 180 und 220 °C. Jeder Datenpunkt ist eine unabhängige Batchreaktion mit 5g frisch dargestelltem Katalysator (Wiederdarstellung nach Lit.<sup>227</sup>, *Acknowledgements to be used by RSC authors*)

Ein weiteres Konzept zur Darstellung bimetallischer Nanopartikel konnte durch die Synthese von NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>]- und Ni<sub>3</sub>Ga/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersionen etabliert werden. Diese zeigten sich als katalytisch aktiv in der Semihydrierung von Alkinen

**Tabelle 4.5: Semihydrierung von Alkinen mit NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] (Wiederdarstellung aus Lit<sup>350</sup>, Acknowledgements to be used by RSC authors))**

|                                                                                                                                                                        |  |                                                     |                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|   |  |                                                     |                                                                   |
|                                                                                       |  | <b>Ni-NP</b><br>in<br><b>[BMIm][BF<sub>4</sub>]</b> | <b>NiGa-NP (Ni/Ga-NP9)</b><br>in<br><b>[BMIm][BF<sub>4</sub>]</b> |
| Umsatz:                                                                                                                                                                |  | 96%                                                 | 86-90%                                                            |
| Selektivität:                                                                                                                                                          |  | 3% (1)<br>97% (2)                                   | 90-94% (1)<br>6-10% (2)                                           |
|                                                                                     |  | <b>Ni-NP</b><br>in<br><b>[BMIm][BF<sub>4</sub>]</b> | <b>NiGa-NP (Ni/Ga-NP9)</b><br>in<br><b>[BMIm][BF<sub>4</sub>]</b> |
| Umsatz:                                                                                                                                                                |  | 89%                                                 | 82-90%                                                            |
| Selektivität:                                                                                                                                                          |  | 8% (1)<br>78% (2)<br>15% (3)                        | 84-87% (1)<br>10-11% (2)<br>4% (3)                                |

<sup>a</sup> In einer typischen Katalysereaktion wurden 0,1g NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] (Ni/Ga-NP9) oder Ni/[BMIm][BF<sub>4</sub>] Dispersion in einem Autoklav mit Glasinlet (0,5 wt% = 0.005 g Gesamtmetall, 39 µmol NiGa oder 85 µmol Ni ) und 2 g des trockenen, entgasten Substrats (1-Oktin: 18,1 mmol; Diphenylacetylen: 11,2 mmol; Für das 1-Oktin ergab sich ein NiGa : Substrat Verhältnis von 1 : 464 oder ein Ni : Substrat Verhältnis von 1 : 212; NiGa : Diphenylacetylen 1 : 287, Ni : Diphenylacetylen 1 : 131) bei 5 bar H<sub>2</sub> und 120°C für 5 h kontinuierlich gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav heruntergekühlt und eine 0,5 g Probe mittels <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie und GC/MS Analyse auf ihren Inhalt hin untersucht.

<sup>b</sup> TOF = [mol Produkt x (mol Ni)<sup>-1</sup> x h<sup>-1</sup>]

## 4.2 Englischsprachige Zusammenfassung

The metal amidinates represent an interesting class of organometallic compounds. They have already studied as precursors for CVD and ALD applications. However, a use as precursors for the synthesis of metal-containing nanoparticles has not been described in the current literature. With this background, a series of metal amidinates by the general method of Lim et al. was synthesized. The existing synthetic route could be improved and the yields are considerably increased.

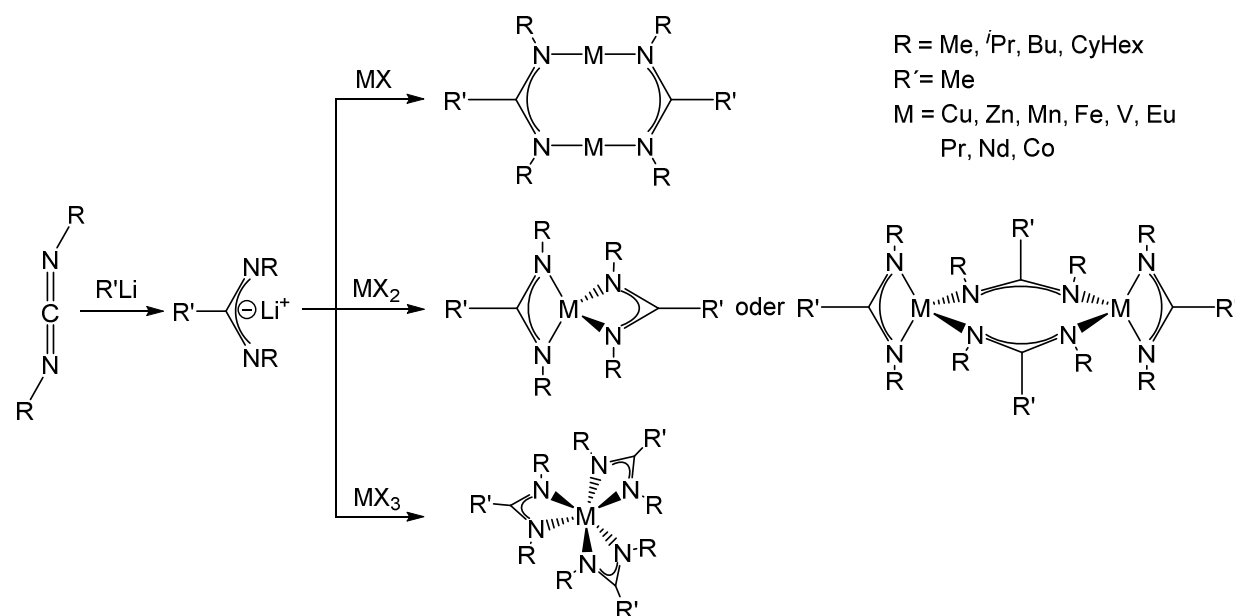


Figure 4.2: Synthesis of metal amidinates by B. S. Lim et al.<sup>211</sup>

The amidinates could be successfully decomposed into metal-containing nanoparticles. This was done either in the ionic liquid [BMIm][BF<sub>4</sub>] or the organic carbonate propylene carbonate (PC). The decomposition was mainly carried out in the chemical microwave by thermal decomposition route. It was observed that the use of [BMIm][BF<sub>4</sub>] as a template mainly yield the metal fluoride nanoparticles (except Ni, Cu, Zn). The use of propylene carbonate gave very small, elemental metal nanoparticles. Furthermore, a method was developed to precipitate nanoparticles under inert conditions. Table 4.8 gives an overview of all synthesized nanoparticles by this decomposition route.



**Table 4.6** Synthesized nanoparticles using metal amidinates (IL or PC as solvent)

| <i>precursor</i>                                        | <i>solvent</i>                           | <i>phase</i>       | $\varnothing$ -NPs [nm] |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------|-------------------------|
| [Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | Cu, fcc            | 14 ± 4                  |
| [Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | PC                                       | Cu, fcc            | 85 ± 15                 |
| [Zn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | Zn                 | 3 ± 1                   |
| [Zn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | PC                                       | Zn                 | 6 ± 4                   |
| [Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | CoF <sub>2</sub>   | 43 ± 11                 |
| [Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | PC                                       | Co                 | 4 ± 1                   |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | Ni, hcp            | 11 ± 3                  |
| [V( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub>  | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | VF <sub>3</sub>    | 4 ± 2                   |
| [Mn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | MnF <sub>2</sub>   | 16 ± 8                  |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | FeF <sub>2</sub>   | 64 ± 19                 |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][PF <sub>6</sub> ]                 | FeF <sub>2</sub>   | 71                      |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [BMIm][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] | FeF <sub>2</sub> , | ----                    |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | PC                                       | Fe                 | 2 ± 1                   |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | [EMIm][Tos]                              | Fe,                | 47                      |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub> | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | PrF <sub>3</sub>   | 11 ± 6                  |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub> | PC                                       | Pr                 | 2 ± 1                   |
| Eu(dmp) <sub>3</sub>                                    | [BMIm][BF <sub>4</sub> ]                 | EuF <sub>3</sub>   | 21 ± 7                  |

The synthesized nanoparticles could be supported on various TRGO modifications. Here, a method was developed to determine the metal content of the resulting nano-materials by photoelectron spectroscopy. A comparison with the usual AAS analysis for metal content determination showed nearly identical values.

**Table 4.7 Overview of M/MF<sub>x</sub>@TRGO materials**

| <i>precursor</i>                                                      | <i>TRGO</i>             | <i>IL</i>                | <i>phase</i>     | <i>Ø-NPs</i><br>[nm] | <i>metal content</i><br>[At%]@TRGO |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|----------------------|------------------------------------|
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>3</sub> ]              | TRGO-300                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | PrF <sub>3</sub> | 15 ± 4               | 12                                 |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>3</sub> ]              | TRGO-400                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | PrF <sub>3</sub> | 10 ± 3               | 8                                  |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>3</sub> ]              | TRGO-750                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | PrF <sub>3</sub> | 17 ± 4               | 8                                  |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>3</sub> ]              | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | PrF <sub>3</sub> | 6 ± 2                | ----                               |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-300                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | NiF <sub>2</sub> | 2 ± 1                | 14                                 |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-400                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | NiF <sub>2</sub> | 5 ± 2                | 4                                  |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | NiF <sub>2</sub> | 6 ± 2                | ----                               |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-400,<br>water free | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | Ni, fcc          | 22 ± 5               | 8                                  |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | TRGO-300                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | FeF <sub>2</sub> | 102 ± 41             | 18                                 |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | TRGO-400                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | FeF <sub>2</sub> | 30 ± 10              | 22                                 |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | TRGO-750                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | FeF <sub>2</sub> | 16 ± 2               | 13                                 |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | FeF <sub>2</sub> | 11 ± 8               | ----                               |
| [Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD) <sub>2</sub> ]              | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | CoF <sub>2</sub> | 9 ± 2                | ----                               |
| Eu(dmp) <sub>3</sub>                                                  | TRGO-400                | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | EuF <sub>3</sub> | 14 ± 6               | 11                                 |
| Eu(dmp) <sub>3</sub>                                                  | TRGO-SH                 | [BMIm][BF <sub>4</sub> ] | EuF <sub>3</sub> | 11 ± 4               | 21                                 |

Since the precursors showed to be suitable for nanoparticle synthesis, bimetallic nanoparticles were synthesized by co-decomposition of two metal amidinates. This was successful for the  $\beta$ -CuZn and  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn phases in [BMIm][BF<sub>4</sub>] and propylene carbonate. The homogeneity of the particles was determined by PXRD analysis, XPS and local resolution EDX spectroscopy.

**Table 4.8: Size and size distribution of copper/zinc nanoparticles<sup>227</sup>, (Acknowledgements to be used by RSC authors)**

| molar ratio of Cu:Zn precursors              | TEM Ø (σ) [nm] <sup>b</sup> | DLS Ø (σ) [nm] <sup>b</sup> | PXRD Ø (σ) [nm] <sup>b,c</sup> |
|----------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| <b>in [BMIm][BF<sub>4</sub>]<sup>a</sup></b> |                             |                             |                                |
| 1:1                                          | 51 (± 29)                   | ----                        | 48 (± 8)                       |
| 3:1                                          | 48 (± 12)                   | ----                        | ----                           |
| <b>in propylencarbonate<sup>a</sup></b>      |                             |                             |                                |
| 1:1                                          | 102 (± 55)                  | 134 (± 73)                  | ----                           |
| 3:1                                          | ----                        | 92 (± 25)                   | ----                           |

<sup>a</sup> 1.0 wt. % M-NP/PC or M-NP/[BMIm][BF<sub>4</sub>] dispersions obtained by MWI with 50 W for 10 min at 220°C. See Table S1 and S2 in ESI† for data of 0.5 wt% dispersions. <sup>b</sup> Median diameter (Ø) and standard deviation (σ). See experimental section for TEM and DLS measurement conditions. <sup>c</sup> from Scherrer equation.

**Table 4.9: Cu<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub> alloy-phase and composition determination.<sup>227</sup>, (Acknowledgements to be used by RSC authors)**

| molar ratio of Cu:Zn precursors              | phase PXRD <sup>b</sup> | molar ratio Cu:Zn in EDX analyses <sup>c</sup> | molar ratio Cu:Zn in XPS analyses <sup>d</sup> |
|----------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>in [BMIm][BF<sub>4</sub>]<sup>a</sup></b> |                         |                                                |                                                |
| 1:1                                          | β-CuZn                  | 49:51                                          | 49.9:50.1                                      |
| 3:1                                          | -- <sup>e</sup>         | 76:24                                          | 74.1:25.9                                      |
| <b>in propylencarbonate<sup>a</sup></b>      |                         |                                                |                                                |
| 1:1                                          | β-CuZn                  | 52:48                                          | 50.1:49.9                                      |
| 3:1                                          | -- <sup>e</sup>         | 75:25                                          | --                                             |

<sup>a</sup> 1.0 wt. % M-NP/PC or M-NP/[BMIm][BF<sub>4</sub>] or PC dispersions obtained by MWI with 50 W for 10 min at 220°C; <sup>b</sup> precipitated and washed with acetonitrile, reference: *Crystallography Open Database, COD*. <sup>c</sup> *k*-factor Cu:1.667, *k*-factor Zn: 1.759; estimated minimum errors ± 1-2%. <sup>d</sup> precipitated and washed with acetonitrile. <sup>e</sup> no precipitation possible.

The  $\beta$ -CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>] dispersion was catalytically active in methanol synthesis:

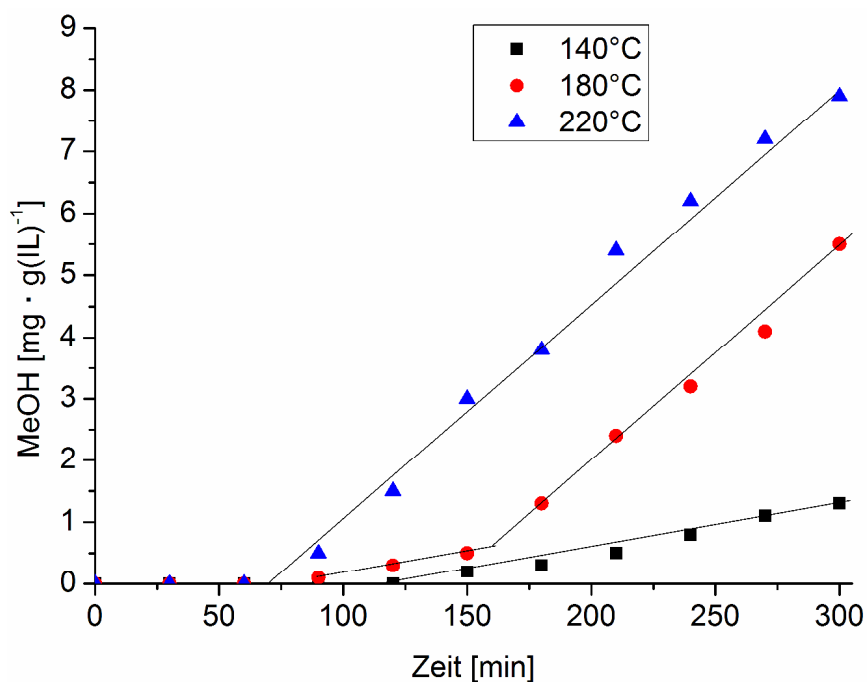
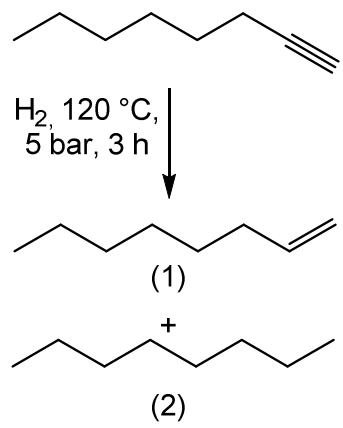
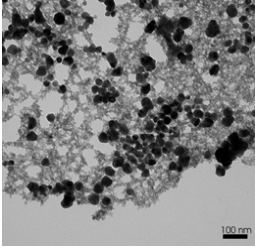
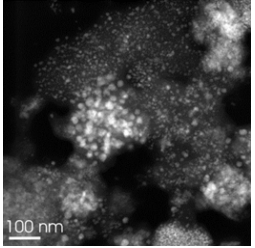
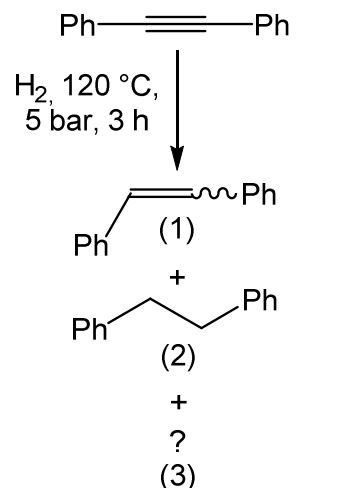
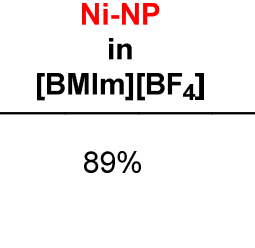
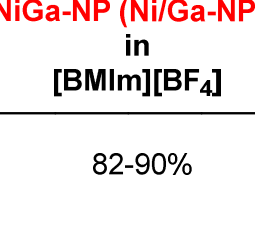


Figure 4.2: Catalytic methanol formation with  $\beta$ -CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>] nanoparticle dispersion (0.5 wt.% each in Cu and Zn) at 140, 180 and 220 °C. Each data point presents an independent batch reaction with 5 g of fresh pre-catalyst dispersion.<sup>227</sup>, (*Acknowledgements to be used by RSC authors*)

Another approach of bimetallic nanoparticles is the synthesis of NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] and Ni<sub>3</sub>Ga/[BMIm][BF<sub>4</sub>] dispersions. These proved to be catalytically active in the semihydrogenation of alkynes:

**Table 4.10: Semihydrogenation of alkynes by NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>]<sup>350</sup>, (Acknowledgements to be used by RSC authors)**

|   |  |    |  |    |  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------------------------------------------------------------|--|---------------------------------------------------------------------------------------|--|
|                                                                                     |  | Ni-NP<br>in<br>[BMIm][BF <sub>4</sub> ]                                              |  | NiGa-NP (Ni/Ga-NP9)<br>in<br>[BMIm][BF <sub>4</sub> ]                                 |  |
| conversion:                                                                         |  | 96%                                                                                  |  | 86-90%                                                                                |  |
| selectivity:                                                                        |  | 3% (1)<br>97% (2)                                                                    |  | 90-94% (1)<br>6-10% (2)                                                               |  |
|  |  |  |  |  |  |
|                                                                                     |  | Ni-NP<br>in<br>[BMIm][BF <sub>4</sub> ]                                              |  | NiGa-NP (Ni/Ga-NP9)<br>in<br>[BMIm][BF <sub>4</sub> ]                                 |  |
| conversion:                                                                         |  | 89%                                                                                  |  | 82-90%                                                                                |  |
| selectivity:                                                                        |  | 8% (1)<br>78% (2)<br>15% (3)                                                         |  | 84-87% (1)<br>10-11% (2)<br>4% (3)                                                    |  |

<sup>a</sup> In a typical catalytic test reaction 0.1 g NiGa/[BMIm][BF<sub>4</sub>] dispersion (0.5 wt% = 0.005 g in total metal, 39 μmol NiGa) and 2 g (2.5 mL, 18.1 mmol) of degassed dry 1-octyne (molar NiGa:substrate ratio = 1:464) were stirred under 5 bar H<sub>2</sub> at 120 °C for 3 h. Runs 3a-3d were carried out with the same catalyst by removing the products in high vacuum at 50 °C.

<sup>b</sup> TOF = mol product/(mol(NiGa, total metal)·time(h)).

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Spezielle Arbeitstechniken

Alle Reaktionen in dieser Arbeit wurden, falls nicht anders erwähnt, unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Um Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss zu gewährleisten wurde die Schlenktechnik verwendet. Dazu wurden Glasgeräte dreimal im Hochvakuum ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff 5.0 als Inertgas gespült. Der Stickstoff hatte dabei einen Überdruck von ca. 200 mbar. Für besonders hydrolyseempfindliche Reaktionen wurden die Reaktionskolben zuvor mit siedendem 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (0,3 mL) silyliert und anschließend erneut ausgeheizt. Feststoffe wurden in einer Handschuhbox unter Argon 5.0 Atmosphäre abgewogen. Flüssigkeiten wurden über Einwegspritzen oder über Kanülen mit Hilfe von Septen abgefüllt.

Toluol und Hexan wurden über Natrium getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert. Tetrahydrofuran wurde mittels Kaliumhydroxid vorgetrocknet und über Natriumdraht frisch destilliert.  $[D_1]$ Chloroform,  $[D_6]$ Aceton,  $[D_3]$ Acetonitril, Dichlormethan, Chloroform, Methanol und Tetrachlormethan wurden über Calciumchlorid getrocknet und vor der Verwendung frisch abkondensiert und anschließend über Molsieb (4 Å, Acetonitril, Methanol und Ethanol 3 Å) gelagert. Das verwendete  $[D_6]$ Benzol wurde über Natrium getrocknet und anschließend auf Molsieb 4 Å kondensiert. Triethylamin wurde vor der Verwendung über Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend auf Molsieb 4 Å kondensiert.

## 5.2 Chemikalien

Kommerziell erworbene Reagenzien und Lösungsmittel wurden, wenn nicht anders erwähnt ohne weitere Aufreinigung verwendet (Tabelle 5.1).

**Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien**

| <b>Chemikalien</b>                  | <b>Reinheit [%]</b>                            | <b>Hersteller</b> |
|-------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------|
| Aceton <sup>[c]</sup>               | HPLC grade                                     | Sigma Aldrich     |
| Acetonitril <sup>[c]</sup>          | HPLC grade                                     | Sigma Aldrich     |
| Aluminiumbromid, wasserfrei         | p.a.                                           | Carl Roth GmbH    |
| Aluminiumoxid, sauer, Brockmann I   | 99                                             | Sigma Aldrich     |
| Ammoniumchlorid                     | 99                                             | Carl Roth GmbH    |
| Ammoniumhexafluorophosphat          | 99,5                                           | Alfa Aesar        |
| Benzol <sup>[d]</sup>               | p.a.                                           | Sigma Aldrich     |
| Celite <sup>®</sup>                 | --                                             |                   |
| 1-Chlorbutan <sup>[b]</sup>         | 99                                             | Sigma Aldrich     |
| 4-Chlorobutyronitril <sup>[b]</sup> | 97                                             | Acros Organics    |
| 1-Chlorododecan <sup>[b]</sup>      | ≥ 97                                           | Sigma Aldrich     |
| 1-Chloroctan <sup>[b]</sup>         | 99                                             | Sigma Aldrich     |
| Chloroform <sup>[b]</sup>           | HPLC grade                                     | Sigma Aldrich     |
| Cobalt-(II)-chlorid, wasserfrei     | 99                                             | Sigma Aldrich     |
| 1,5 - Cyclooctadien <sup>[a]</sup>  | ≥ 98                                           | Sigma Aldrich     |
| Dichlormethan <sup>[c]</sup>        | HPLC grade                                     | Sigma Aldrich     |
| N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid        | ≥ 98                                           | Fluca Analytical  |
| N,N'-Diisopropylcarbodiimid         | ≥ 98                                           | Fluca Analytical  |
| Diethylether <sup>[c]</sup>         | HPLC grade                                     | Sigma Aldrich     |
| Diisobuthylaluminiumhydrid          | 97                                             | Acros Organics    |
| Eisen-(II)-chlorid, wasserfrei      | 98                                             | Sigma Aldrich     |
| Essigsäureethylester <sup>[c]</sup> | HPLC grade                                     | Sigma Aldrich     |
| Gallium, metallisch                 | 99,98                                          | Strem             |
| GaCp*                               | zur Verfügung gestellt durch die RUB (SPP1708) |                   |
| Hexafluorophosphorsäure, 60%        | 60                                             | Acros Organics    |

|                                          |                |                |
|------------------------------------------|----------------|----------------|
| <i>n</i> -Hexan <sup>[c]</sup>           | ≥ 98           | VWR Chemicals  |
| Iod, doppelt sublimiert                  | 99,9           | Sigma Aldrich  |
| 1-Iodbutan <sup>[a]</sup>                | 99             | Sigma Aldrich  |
| 3-Iodpropen (Allyliodid)                 | 98             | Sigma Aldrich  |
| 1-Iodoctan <sup>[a]</sup>                | 98             | Sigma Aldrich  |
| 1-Iododecan <sup>[a]</sup>               | 98             | Sigma Aldrich  |
| 1-Iodododecan <sup>[a]</sup>             | 98             | Sigma Aldrich  |
| Kalium, metallisch                       | 99             | Sigma Aldrich  |
| Kaliumtetrafluoroborat                   | 99, extra pure | Acros Organics |
| Kaliumhexafluorophosphat                 | 99             | Acros Organics |
| Kaliumhydrid, 20% in Mineralöl           | 99             | Sigma Aldrich  |
| Kupfer-(I)chlorid, wasserfrei            | 99             | Strem          |
| 1-Laurylchlorid <sup>[a]</sup>           | 99             | Sigma Aldrich  |
| Lithiualuminiumhydrid                    | 99             | Sigma Aldrich  |
| Lithium                                  | ≥ 98           | TCI            |
| bis(trifluoromethansulfonyl)imid         |                |                |
| Mangan-I(II)chlorid, wasserfrei          | 99             | Strem          |
| Methanol                                 | p.a.           | Sigma Aldrich  |
| 1-Methylimidazol <sup>[a]</sup>          | ≥ 99           | Carl Roth GmbH |
| Methylithium, 1,6 M in Et <sub>2</sub> O |                | Sigma Aldrich  |
| Methylithium, 1,6 M in THF               |                | Sigma Aldrich  |
| Natrium, metallisch                      | 99             | Strem          |
| Natriumhydrogencarbonat                  | 99             | Carl Roth      |
| Nickel-(II)acetylacetonat,<br>wasserfrei | 99             | Merck          |
| Nickel-(II)chlorid, wasserfrei           | 99             | Strem          |
| Praseodym-(III)chlorid,<br>wasserfrei    | 99,8           | Strem          |
| Pyridin <sup>[a]</sup>                   | ≥ 99,8         | Appli Chem     |
| Salzsäure, konz.                         | p.a.           | Carl Roth      |
| Tetrachlormethan <sup>[b]</sup>          | HPLC grade     | Sigma Aldrich  |
| Tetrahydrofuran <sup>[d]</sup>           | HPLC grade     | Sigma Aldrich  |
| Tetrahydrothiophen                       | 99             | Sigma Aldrich  |
| Tetramethylcyclopent-2-enon              | ---            | AK Ganter      |



|                                      |            |               |
|--------------------------------------|------------|---------------|
| Trimethylchlorsilan <sup>[a]</sup>   | 98         | Appli Chem    |
| Trimethylaminhydrochlorid            | 98         | Sigma Aldrich |
| Toluol <sup>[d]</sup>                | HPLC grade | Sigma Aldrich |
| Vanadium-(III)chlorid,<br>wasserfrei | 98         | Strem         |
| Zink-(II)chlorid, wasserfrei         | 99         | Sigma Aldrich |

#### Deuterierte Lösemittel:

|                                 |      |               |
|---------------------------------|------|---------------|
| Acetonitril d3                  | 99,5 | euriso-top    |
| Deuterium Oxid D <sub>2</sub> O | 99,9 | Sigma Aldrich |
| Benzol-d6                       | 99,5 | Deutero       |

<sup>[a]</sup> frisch destilliert und auf Molsieb (4Å) gelagert

<sup>[b]</sup> über CaH<sub>2</sub> getrocknet, frisch destilliert und auf Molsieb (4Å) gelagert, Gehalt Wasser mit KFT-Titration: ≤ 1 ppm

<sup>[c]</sup> aus MBraun Lösungsmitteltrocknungsanlage, Gehalt Wasser mit KFT-Titration: ≤ 1 ppm

<sup>[d]</sup> über Na/K getrocknet, frisch destilliert und auf Molsieb (4Å) gelagert, Gehalt Wasser mit KFT-Titration: ≤ 1 ppm

### 5.3 Geräte und Messparameter

#### 5.3.1 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Atomabsorptionsspektroskopie wurde am Gerät *AAnalyzer 100* des Herstellers *PERKIN ELMER* an einer Acetylen/Druckluftflamme durchgeführt.

#### 5.3.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an einem *ELEMENTAR vario MICRO cube* gemessen.

#### 5.3.3 ESI-Massenspektrometrie (ESI-MS)

Genutzt wurde ein *Bruker maXis 4G* Quadrupol Time-of-Flight Massenspektrometer. Es werden nur charakteristische Signale und deren Masse zu Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) aufgeführt. Mittels Electrospray-Ionisation (ESI) wurden bei einer Kathodenspannung von 4 kV und einer Kapillartemperatur von 180 °C ESI-MS-Spektren aufgezeichnet.

#### 5.3.4 Gasanlage

Alle Gasreaktionen wurden in Büchi Edelstahlautoklaven mit Glasinlet durchgeführt. Die Dosierung und Aufrechterhaltung des Drucks während der Reaktion erfolgte über den *bpc Pressflow Gas Controller* der Firma *BÜCHI*. Alle verwendeten Gase hatten eine Reinheit von 99,999%.

#### 5.3.5 GC/MS

Gekoppeltes System von Gaschromatographie und Massenspektrometrie mit einem Gaschromatograph der Firma Thermo mit einer DB5-Säule der Länge 25 m und 0.2 mm Innendurchmesser. Als Massenspektrometer diente ein DSQ von Thermo mit Elektronenionisation.

### 5.3.6 Ionenchromatografie (IC)

Genutzt wurde ein *Dionex* ICS 1100 mit *IonPac* AG 14 (Vorsäule) und *IonPac* AS 14, 4 mm (Trennsäule) bzw. eine *IonPac*® AG22(Vorsäule) *IonPac*® AS22, 4mm (Trennsäule). Injektionsvolumen: 25 µL. Leitfähigkeitsmessung erfolgte mit einem ASRS 300 selbstregenerierenden Suppressor.

### 5.3.7 Infrarot Spektroskopie

Die IR-Messungen wurden an einem *Bruker* IR Tensor 37 FT-IR Spektrometer bei Raumtemperatur in einem Bereich von 4000 bis 500 cm<sup>-1</sup> durchgeführt. Im ATR-Modus wurde eine Platinum ATR-QL Diamant Einheit verwendet. Die Lage der Absorptionsbanden wurde in reziproken Wellenzahlen angegeben und folgendermaßen abgekürzt: w = weak, m = medium, s = strong. Schwingungen wurden folgendermaßen gekennzeichnet:  $\delta_s$  = symmetrische Deformationsschwingung,  $v_s$  = symmetrische Streckschwingung,  $v_{as}$  = asymmetrische Streckschwingung

### 5.3.8 Labor-Mikrowellensystem

Es wurde ein Gerät der Firma *CEM* des Modelltyps *Discover* verwendet.

Die Reaktionen wurden im „closed-vessel“ Modus in Mikrowellenröhrchen (10 ml) durchgeführt, welche mit Bördelkappen aus Aluminium (Ø 20 mm, Ganzabrissskappe mit PTFE Septum) verschlossen wurden.

Alle Reaktionen wurden nach der Methode der Standardkontrolle ausgeführt. Hierbei erfolgte die Einstrahlung einer definierten Leistung [W], bis die Kontrollpunkte einer definierten Maximaltemperatur (250 °C) und eines definierten Maximaldrucks (10 bar) bei hoher Rührgeschwindigkeit erreicht wurden.

### 5.3.9 Magnetresonanzspektroskopie (NMR)

<sup>1</sup>H-NMR spektroskopische Messungen (200 MHz, 300 MHz 500 MHz und 600 MHz) wurden an den Geräten *Avance DRX 200* und *Avance DRX 500* sowie *Avance III – 300* und *Avance III - 600* des Herstellers *BRUKER* durchgeführt.

Die Referenzierung erfolgte anhand der Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 7.26 (s),  $\delta$   $^{13}\text{C}$  = 77.16 (t,  $J_{\text{CD}}$  = 32 Hz));  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 7.16 (s),  $\delta$   $^{13}\text{C}$  = 128.06 (t,  $J_{\text{CD}}$  = 24,3 Hz.));  $\text{CD}_3\text{CN}$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 1.94 (p,  $J_{\text{CD}}$  = 2,5 Hz.),  $\delta$   $^{13}\text{C}$  = 1.32 (sept,  $J_{\text{CD}}$  = 21,0 Hz.));  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  ( $\delta$   $^1\text{H}$  = 2.05 (p),  $\delta$   $^{13}\text{C}$  = 29.84 (sept,  $J_{\text{CD}}$  = 19.4 Hz.)). Um eine genaue Zuordnung der Signale aus den  $^{13}\text{C}$ -Spektren vornehmen zu können wurden zusätzlich DEPT(135)-Spektren und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektren aufgenommen. Die Zuordnung der Signale bekannter Verbindungen erfolgte anhand der Literaturdaten.

Es wurden die üblichen Abkürzungen wie folgt verwendet:

s = singulett, d = dublett, t = triplett, q = quartett, p = pentett, sept = septett, m = multipllett

### 5.3.10 Röntgen Pulver Diffraktometrie (PXRD)

Die PXRD Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur an einem *Bruker D2 Phaser* bei einer Leistung von 300 W und einer Beschleunigungsspannung von 30 kV bei 10 mA ausgeführt. Dabei wurde die  $\text{Cu-K}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$ ) mit einem Kupfer-, bzw. Nickelfilter und einem 10 mm Strahlbegrenzer verwendet. Als Detektor kam ein *Bruker Lynxeye* Detektor mit einem 1mm Schlitzfilter und einem  $1,5^\circ$  bzw.  $2,5^\circ$  Soller zum Einsatz. Der Goniometerradius betrug  $d = 141 \text{ mm}$ . Alle Proben wurden in der beschriebenen Weise ausgefällt und auf einem *low-background sampleholder* (Si(111)-Kristall) mit Verschlusskappe vermessen. Alle Messungen erfolgten in einer Bragg–Brentano  $\theta$ – $2\theta$ -Geometrie in einem Winkel zwischen  $5^\circ$  und  $100^\circ$   $2\theta$ . Die Belichtungszeit pro Messschritt variierte zwischen 0,2 und 2,0 Sekunden. Die Stepsize wurde je nach Messdauer zwischen 2000 und 15000 angepasst. Für Berechnung der in dieser Arbeit bestimmten Partikelgrößen wurde die Scherrer-Gleichung angewendet. Es wurde ein Scherrer-Formfaktor von  $K = 0,9$  bis  $K = 1,1$  angenommen.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta_0} \Leftrightarrow L = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos\theta_0}$$

$\Delta(2\theta)$  = volle Halbwertsbreite des Reflexes gemessen im Bogenmaß

K = Scherrer-Formfaktor

$\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

L = Ausdehnung des Kristalls senkrecht zu den Netzebenen des Reflexes

$\theta$  = Beugungswinkel

### 5.3.11 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde an einem Gerät des Herstellers *Netzsch Instruments (Tarsus TG 209 F3)* im N<sub>2</sub>-Strom (~ 20 cm<sup>3</sup>/min) durchgeführt. Alle Proben wurden im Intervall von 25 °C bis 400 °C und einer Heizrate von 5 K/min vermessen.

### 5.3.12 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Hochauflösende Scanning-Transmissionselektronenmikroskopie (HR-STEM)

Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und/oder high-angle annular darkfield scanning electron microscopy (HAADF-STEM) wurde an Geräten *TECNAI G2 F 20 (S)TEM*, *TITAN 80-300 image CS-corrected* und *TITAN 80-300 probe CS-corrected STEM*, sowie am TITAN3 60-300 der Firma FEI am Ernst Ruska Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.

Das *TECNAI G2 F 20 (S)TEM* wurde bei einer Arbeitsspannung von 200 kV betrieben. Das *TITAN 80-300 image CS-corrected*, das *TITAN 80-300 probe CS-corrected STEM* und das *TITAN3 60-300* wurden bei einer Arbeitsspannung von 300 kV betrieben. Für die hochauflösende Mikroskopie der Graphen-Proben wurde das *TITAN 80-300 image CS-corrected* und das *TITAN3 60-300* bei einer Arbeitsspannung von 80 kV betrieben. Alle Aufnahmen sind gegen eine Au(111) Referenz kalibriert und korrigiert.

Die statistische Auswertung der Partikeldurchmesser erfolgte mit dem Programm *Digital Micrograph* der Firma GATAN oder durch Auszählen per Hand.

Die Proben für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie wurden auf 3,025 mm Kupfer bzw. Gold-Netzchen (200 mesh) mit 10 nm Kohlenstoffsupport der Firma *PLANO GmbH* präpariert. Für die Probenpräparation wurden die aufgereinigten Partikel (Ausfällen, waschen und resuspendieren; spezifische Aufreinigungsvorschrift siehe Experimententeil 5.4) in dem entsprechenden Lösungsmittel im Ultraschallbad für wenige Minuten suspendiert und dann in der Glovebox oder im Stickstoffgegenstrom auf das Grid aufgebracht. Dazu wurde mit einer Mikroliter-Spritze ein Tropfen der Probelösung auf die kohlenstoffbeschichtete Seite des Grids aufgetragen und ca. 5 Minuten dort belassen. Dann wurde mit trockenem Lösungsmittel vorsichtig nachgespült (sehr vorsichtig und tropfenweise, maximal 0,5 mL zum Nachspülen)

### 5.3.13 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (TEM-EDX)

Die TEM-EDX Messungen wurden, wie auch die STEM/TEM-Aufnahmen am selben *FEI Technai G2 F20* durchgeführt. Die Detektorspannung betrug 136 kV.

Jedes EDX-Spektrum wurde mit einer Belichtungszeit von 2 min aufgenommen. Um eine Homogenität der Probe zu bestätigen wurden an mindestens drei repräsentativen Stellen gemessen.

### 5.3.14 Photoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA)

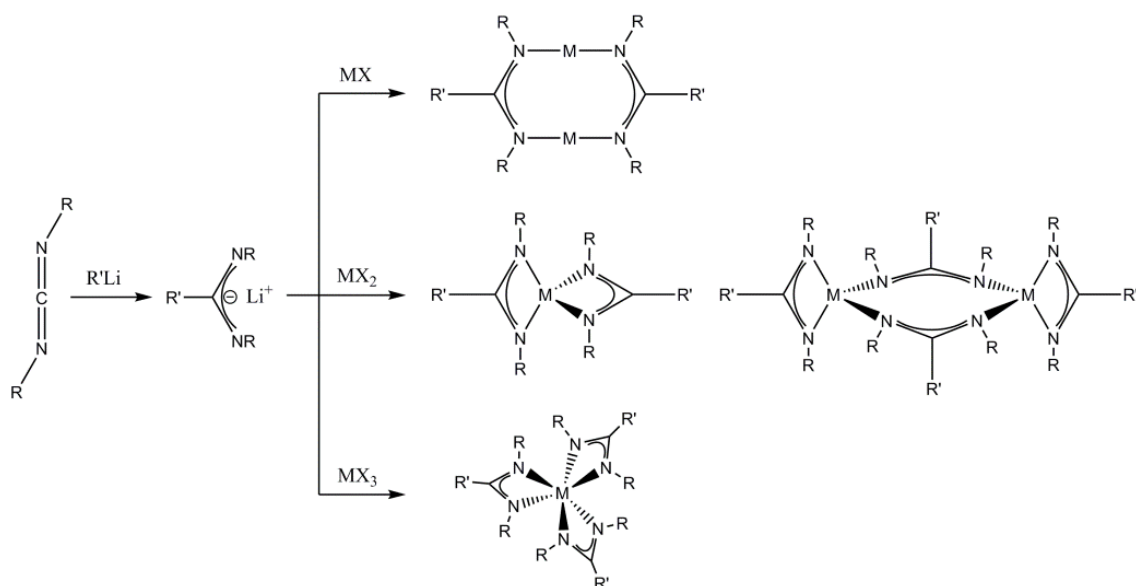
Für die XPS-Messungen wurde ein Gerät des Typs ESCALAB Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X XP-Spektrometer verwendet. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und einem Kammerdruck von  $1,0 \cdot 10^{-9}$  mbar durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Röntgenanode betrug 14 kV bei einem Emissionsstrom von 20 mA. Dabei wurde die Al- $K_{\alpha}$  Strahlung ( $\lambda = 0.59942 \text{ \AA}$ ) verwendet. Der Probenwinkel betrug  $30^{\circ}$ ; der Emissionswinkel  $0^{\circ}$ . Die Spektren wurden an einem Multichanneltron mit einer Passenergie von 10 eV bzw. 20 eV aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm CASA-XPS der Firma *CASA Software Ltd.*; die Quantifizierung nach der unter Kapitel 3.3 beschriebenen Methode. Eine Kalibrierung erfolgte anhand polierter und gesputterter Kupfer- Silber- und Goldtargets (Metallgehalt > 99,999%):

Tabelle 5.2: Kalibrierung des XPS-Spektrometers

| 20 eV Pass Energy |               |            |           | 10 eV Pass Energy |               |            |           |
|-------------------|---------------|------------|-----------|-------------------|---------------|------------|-----------|
|                   | Referenz      | Experiment | Differenz |                   | Referenz      | Experiment | Differenz |
| Au 4f7/2          | 83.98 ± 0.02  | 84.00      | + 0.02    | Au 4f7/2          | 83.98 ± 0.02  | 84.00      | + 0.02    |
| Ag 3d5/2          | 368.26 ± 0.02 | 368.25     | - 0.01    | Ag 3d5/2          | 368.26 ± 0.02 | 368.24     | - 0.02    |
| Cu 2p3/2          | 932.67 ± 0.02 | 932.71     | + 0.04    | Cu 2p3/2          | 932.67 ± 0.02 | 932.67     | 0.0       |

## 5.4 Präparativer Teil

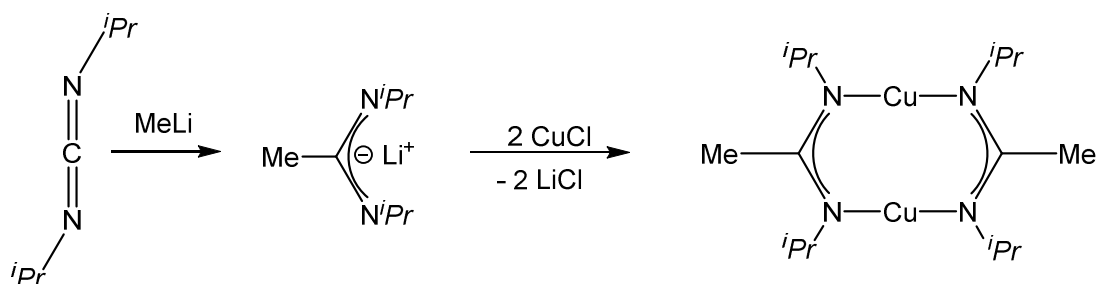
Für die Übergangsmetalle V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Pr wurde eine Serie homoleptischer Metallamidinate des Typs  $[M(R^1_2-R^2AMD)_n]_x$  ( $R^1 = iPr$ ,  $R^2 = Me$ , Cy und für  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pr$ ) dargestellt. Die Darstellung der Amidinate erfolgt in modifizierter Form anhand einer bereits seit 2003 in der Literatur bekannten zweistufigen Synthese von *Lim, Park und Gordon*.<sup>211</sup> Dazu wurde zunächst das entsprechende Carbodiimid mit Methyllithium zum entsprechenden Lithiumamidinat umgesetzt; anschließend konnte in einer Salzmetathesereaktion das jeweilige Metall-Amidinat erhalten werden.



**Schema 5.1:** Synthese der vier Metallamidinat-Strukturen durch Lithiierung und Methylierung des Carbodiimids und anschließender Umsetzung mit den jeweiligen Metallhalogeniden.



### 5.4.1 Kupfer bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) ([Cu(*i*Pr<sub>2</sub>-MeAMD)]<sub>2</sub>)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 8,4 ml (54,0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in 50 ml trockener Diethylether gelöst und anschließend auf – 40 °C heruntergekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 34,0 ml (54,4 mmol) Methyllithium (1,6 M in Et<sub>2</sub>O) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

In einem nächsten Schritt wurden 5,37 g (54,25 mmol) wasserfreies Kupfer(I)-chlorid in 50 ml trockenem Diethylether (Et<sub>2</sub>O) suspendiert und auf 0°C herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungskanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der Kupfer(I)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wurde bei RT und unter Lichtausschluss für 12 Std kräftig gerührt, wobei sich ein dunkelgrauer Niederschlag bildet.

Der Ether wurde bis zur Trockene abgezogen, das Produkt in 50 ml n-Hexan gelöst, über Celite filtriert und der Rückstand mit 2 x 25 mL n-Hexan gewaschen. Das klare Filtrat wurde auf die Hälfte eingeeengt; das Kupfer bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) kristallisiert über Nacht bei –20 °C als weißer Feststoff.

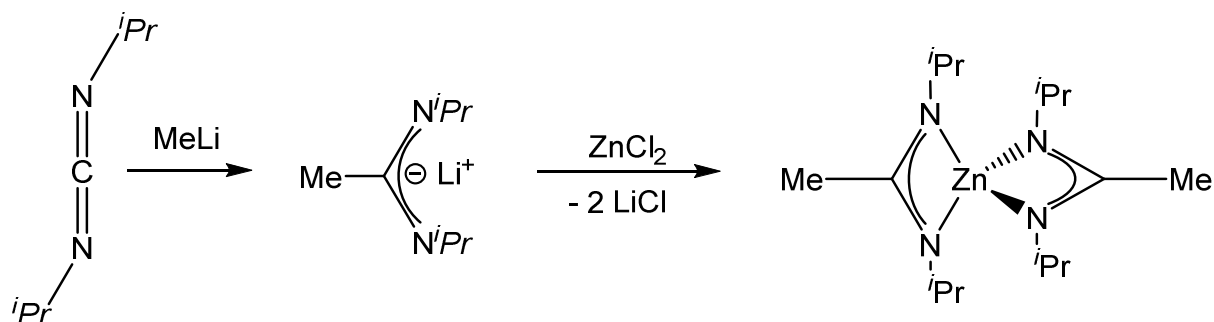
**Ausbeute:** 6,26 g (15,28 mmol) ≡ 28 % d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):** 185 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 297 K): δ = 1.21-1.22 (d, *J*<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 24H), 1.69 (s, 6H), 3.42-3.47 (m, 4H).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.77 MHz, 298 K): δ = 1.43 (RN-**C**R'-NR), 13.81 (H<sub>3</sub>**C**-R), 27.32 (Me-**C**HR-Me), 48.92 (H<sub>3</sub>**C**-R-**C**H<sub>3</sub>).

### 5.4.2 Zink bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) ( $[\text{Zn}(\text{iPr}_2\text{-MeAMD})_2]$ )



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 8,4 ml (54,0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in 50 ml trockener Diethylether gelöst und anschließend auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 34,0 ml (54,4 mmol) Methyllithium (1,6 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

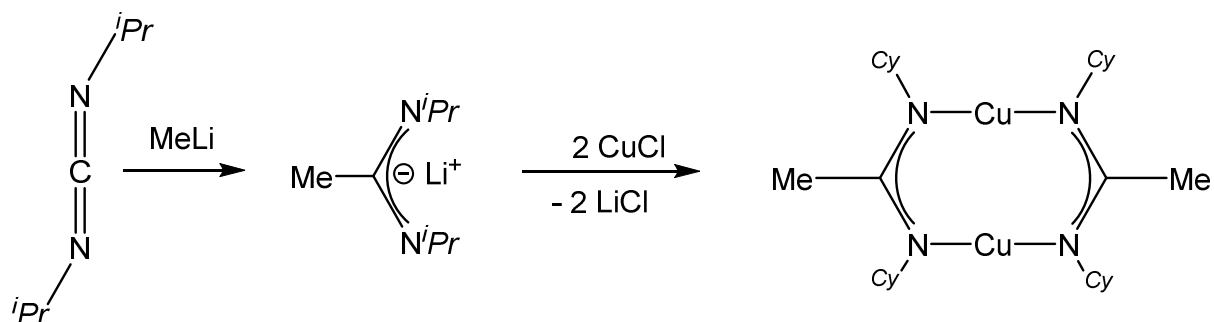
In einem nächsten Schritt wurden 3,7 g (27 mmol) wasserfreies Zink(II)-chlorid in 50 ml trockenem THF suspendiert und auf  $0^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungskanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der Zink(II)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wurde bei RT für 12 Std kräftig gerührt, wobei sich ein dunkelgrauer Niederschlag bildet.

Der Ether wurde bis zur Trockene abgezogen, das Produkt in 50 ml *n*-Hexan gelöst, über Celite filtriert und der Rückstand mit 2 x 25 mL *n*-Hexan gewaschen. Das klare Filtrat wurde auf die Hälfte eingeeengt; das Zink bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) kristallisiert über Nacht bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  als schwach gelb-weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 6,26 g (17,98 mmol)  $\equiv$  33 % d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):**  $189\text{ }^{\circ}\text{C}$

### 5.4.3 Kupfer bis(*N,N'*-Dicyclohexylacetamidinat) ([Cu(Cy<sub>2</sub>-MeAMD)]<sub>2</sub>)



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 5,56 g (26,97 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid in 50 ml trockener Diethylether gelöst und anschließend auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 16,9 ml (27,0 mmol) Methyllithium (1,6 M in Et<sub>2</sub>O) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

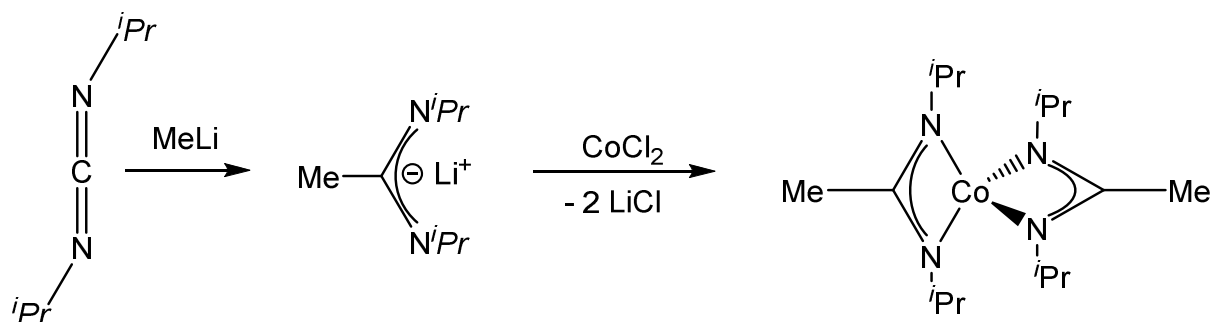
In einem nächsten Schritt wurden 2,67 g (26,97 mmol) wasserfreies Kupfer(I)-chlorid in 50 ml trockenem Diethylether (Et<sub>2</sub>O) suspendiert und auf  $0^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungskanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der Kupfer(I)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wurde bei RT und unter Lichtausschluss für 12 Std kräftig gerührt, wobei sich ein dunkelgrauer Niederschlag bildet.

Der Ether wurde bis zur Trockene abgezogen, das Produkt in 50 ml n-Hexan gelöst, über Celite filtriert und der Rückstand mit 2 x 25 mL n-Hexan gewaschen. Das klare Filtrat wurde auf die Hälfte eingeeengt; das Kupfer-bis(*N,N'*-Dicyclohexylacetamidinat) kristallisiert über Nacht bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  als weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 1,51 g (1,58 mmol)  $\equiv$  6 % d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):**  $195\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 5.4.4 Cobalt bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) ([Co(*i*Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>2</sub>])



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 16,7 ml (108,0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in 50 ml Et<sub>2</sub>O/THF (1:1, V/V) gelöst und anschließend auf –40 °C heruntergekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 16,9 ml (27,0 mmol) Methyllithium (1,6 M in Et<sub>2</sub>O) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

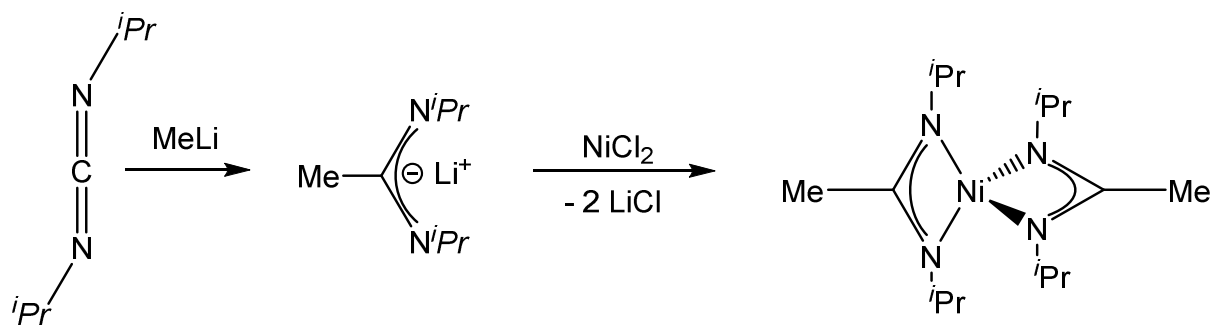
In einem nächsten Schritt wurden 7,01 g wasserfreies (53,99 mmol) Cobalt(II)-chlorid in 50 ml Et<sub>2</sub>O/THF (1:1, V/V) suspendiert und auf 0 °C herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungschanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der Cobalt(II)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei tief grün. Die Mischung wurde bei RT für 42 Std kräftig gerührt und anschließend der Ether bis zur Trockene abgezogen, das Produkt in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Cobalt-bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) kristallisiert über Nacht bei –20 °C als tiefblauer Feststoff.

**Ausbeute:** 6,24 g (18,33 mmol)  $\equiv$  34 % d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):** 180 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = -69 (br, 24H), 301 (br, 6H), 320 (br, 4H).

### 5.4.5 Nickel bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) ([Ni(*i*Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>2</sub>])



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 14,1 ml (91,1 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in 50 ml trockenem THF gelöst und anschließend auf  $-40^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 67,5 ml (108,0 mmol) Methyllithium (1,6 M in Et<sub>2</sub>O) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

In einem nächsten Schritt wurden 5,90 g (45,52 mmol) Nickel(II)-chlorid in 50 ml trockenem THF suspendiert und auf  $0^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungschanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der Nickel(II)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die tiefbraune Lösung für 60 Stunden bei  $66^{\circ}\text{C}$  refluxiert.

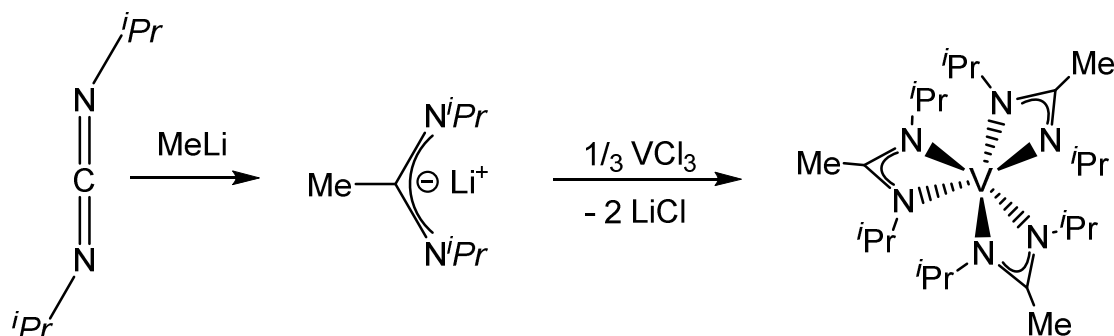
Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel im HV entfernt und anschließend das Nickel-bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) durch Sublimation ( $120^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2,3 g (6,78 mmol)  $\equiv 14\%$  d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):**  $135^{\circ}\text{C}$

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 297 K):  $\delta = -5.3$  (br, 24H), 30.3 (br, 6H), 81.9 (br, 4H).

#### 5.4.6 Vanadium tris(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) ( $[V(iPr)_2-MeAMD)_3]$ )



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 8,4 ml (54,0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in 50 ml THF gelöst und anschließend auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 33,8 ml (54,0 mmol) Methyllithium (1,6 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

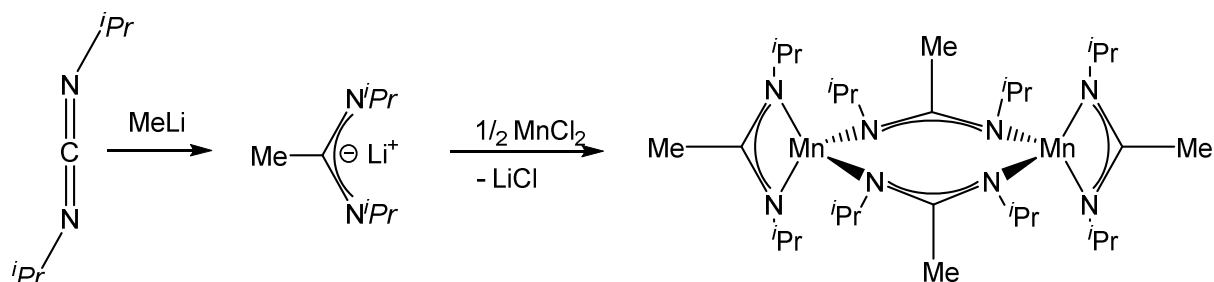
In einem nächsten Schritt wurden 2,83 g (17,99 mmol) wasserfreies Vanadium(III)-chlorid in 50 ml THF suspendiert und auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungskanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der Cobalt(II)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei tief schwarz. Die Mischung wurde bei RT für 60 Std kräftig gerührt und anschließend der Ether bis zur Trockene abgezogen, das Produkt in 50 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Hexan wurde im HV entfernt und anschließend das Vanadium tris(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) durch Sublimation ( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) als tiefblauer Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 6,24 g (18,33 mmol)  $\equiv$  34 % d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):**  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = -69 (br, 24H), 301 (br, 6H), 320 (br, 4H).

### 5.4.7 Mangan bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) ( $[\text{Mn}_2(\mu\text{-}i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2(\eta^2\text{-}i\text{Pr}_2\text{-MeAMD})_2]$ )



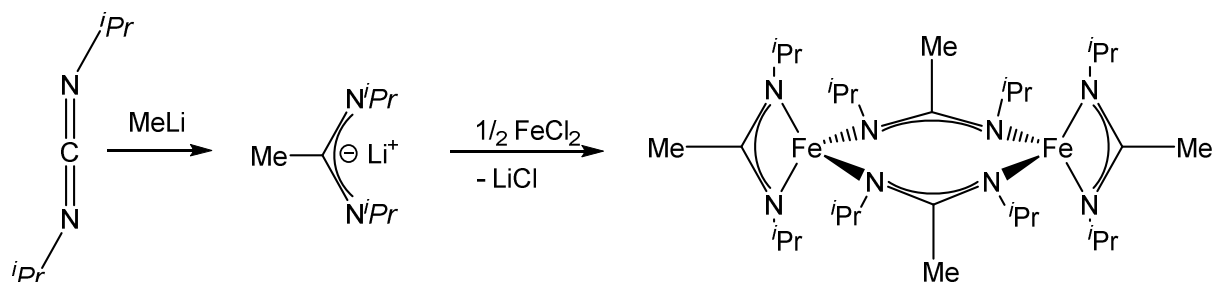
In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 8,4 ml (54,0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in 50 ml THF gelöst und anschließend auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 33,8 ml (54,0 mmol) Methyllithium (1,6 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

In einem nächsten Schritt wurden 3,40 g (27,02 mmol) wasserfreies Mangan(II)-chlorid in 50 ml THF suspendiert und auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungschanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der Mangan(II)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei blass orange. Die Mischung wurde bei RT für 24 Std kräftig gerührt und anschließend der Ether bis zur Trockene abgezogen, das Produkt in 50 ml n-Hexan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Hexan wurde im HV entfernt und anschließend das Mangan bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) durch Sublimation ( $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) als gelb-brauner Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 1,63 g (2,42 mmol)  $\equiv 9\text{ }\%$  d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):**  $205\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 5.4.8 Eisen bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) ([Fe<sub>2</sub>(μ-*i*Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>2</sub>-(η<sup>2</sup>-*i*Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>2</sub>])



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 8,4 ml (54,0 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in 50 ml Diethylether gelöst und anschließend auf  $-40^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 33,8 ml (54,0 mmol) Methyllithium (1,6 M in Et<sub>2</sub>O) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

In einem nächsten Schritt wurden 3,42 g (26,98 mmol) wasserfreies Eisen(II)-chlorid in 50 ml Diethylether suspendiert und auf  $0^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungschanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der Eisen(II)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei olivgrün. Die Mischung wurde bei RT für 12 Std kräftig gerührt und anschließend der Ether bis zur Trockene abgezogen. Anschließend kann das Eisen bis(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) durch Sublimation ( $110^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) als grau-brauner Feststoff erhalten werden.

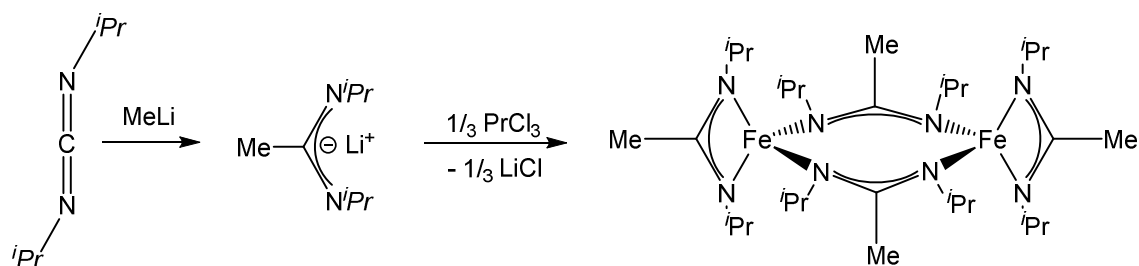
**Ausbeute:** 3,46 g (5,11 mmol)  $\equiv$  19 % d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):**  $130^{\circ}\text{C}$

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = 5.0 (br, 24H), 134.0 (br, 6H), 175.3 (br, 4H)



### 5.4.9 Praseodym tris(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) ([Pr(<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>-MeAMD)<sub>3</sub>])



In einem 250 ml Schlenkcolben wurden 9,4 ml (60,7 mmol) *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in 50 ml Diethylether gelöst und anschließend auf  $-40^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Anschließend wurde tropfenweise 37,9 ml (60,7 mmol) Methyllithium (1,6 M in Et<sub>2</sub>O) über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Nach Entfernen des Kältebades wurde die farblose Lösung für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

In einem nächsten Schritt wurden 5,00 g (20,22 mmol) wasserfreies Praseodym(III)-chlorid in 50 ml Diethylether suspendiert und auf  $0^{\circ}\text{C}$  herunter gekühlt. Mit Hilfe einer Überführungskanüle wurde die zuvor hergestellte Lithium-Amidinatlösung zu der wasserfreies Praseodym(III)-chlorid Suspension gegeben und diese anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei gelb-grün. Die Mischung wurde bei RT für 36 Std kräftig gerührt und anschließend der Ether bis zur Trockene abgezogen. Anschließend kann das Praseodym tris(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) durch Sublimation ( $140^{\circ}\text{C}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) als hellgrüner, kristalliner Feststoff erhalten werden.

**Ausbeute:** 4,56 g (9,77 mmol)  $\equiv$  48 % d. Th.

**Zersetzungstemperatur (TGA):**  $160^{\circ}\text{C}$

**5.4.10 1, 2, 3, 4, 5-Pentamethylcyclopentadien**

In einem Schlenkkolben wurden 48,2 mL (0,16 mol) 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon vorgelegt und bei 10°C über einen Zeitraum von 30 min 200 mL 0,32 mol) Methyllithium (1,6 M in THF) zugetropft. Nach Entfernen des Kältebades wurde die gelbe Lösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurden zunächst 60 mL MeOH zugegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfällt, der sich durch Zugabe von 140 mL dest. Wasser wieder auflöst. Zur weiteren Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung auf 2 L eiskalte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $c = 100 \text{ g/L}$ ) gegossen. Im Anschluss wurde die wässrige Phase viermal mit je 40 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen auf ca. 1/3 des Ausgangsvolumens eingeeengt. Die verbleibende Lösung wurde dreimal mit je ca. 10 mL 6 M HCl gewaschen und mit  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert. Nach dem Entfernen des Ethers wurde das 1, 2, 3, 4, 5-Pentamethylcyclopentadien bei 11 mbar über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert (Siedepunkt 50 °C bei 11 mbar). Man erhält eine blasgelbe Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch.

**Ausbeute:** 34,6 g (81 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 297 K):  $\delta = 1,02$  (d,  $J = 7,52 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3$  [1]), 1,79 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$  [3]), 1,83 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  [2]), 2,51 (q,  $J = 7,69$ , 1 H,  $H$ ).

**5.4.11 1, 2, 3, 4, 5-Pentamethylcyclopentadienyl-Gallium***1. Reaktionsstufe – Darstellung des Cp\*K*

5 g (124 mmol) Kaliumhydrid wurden in 60 mL THF suspendiert und anschließend bei RT tropfenweise mit 26,4 mL 1, 2, 3, 4, 5-Pentamethylcyclopentadien (160 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei RT gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend am HV getrocknet wurde.

*2. Reaktionsstufe – Darstellung des Galliummonoiodid*

8,0 g Gallium (115 mmol) sowie 14,6 g Iod (115 mmol) wurden in 70 mL Benzol suspendiert und anschließend für 5 Stunden im Ultraschallbad zur Reaktion gebracht. Das ausgefallene, hellgrüne Galliummonoiodid wurde abfiltriert, mit etwas kaltem Benzol gewaschen und am HV getrocknet.

*3. Reaktionsstufe – Herstellung von Cp\*Ga*

3,6 g Galliummonoiodid (28 mmol) und 4,9 g Cp\*K (28 mmol) wurden in 70 mL Hexan suspendiert und für 3 Tage bei RT gerührt. Die hellgelbe, milchige Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit Hexan gewaschen und das Lösungsmittel am HV entfernt. Das zurückbleibende, tiefgelbe Öl wurde über eine kurze Vigreux-Kolonne destilliert (80°C und 5 mbar). Das Cp\*Ga wurde als hellgelbes, viskoses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 4,2 g (72 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = 2,04 (s, 15 H, CH<sub>3</sub>).

### 5.4.12 [Cp\*Al]<sub>4</sub>

#### 1. Reaktionsstufe – Darstellung des Cp\*K<sup>356</sup>

5 g (124 mmol) Kaliumhydrid wurden in 60 mL THF suspendiert und anschließend bei RT tropfenweise mit 26,4 mL 1, 2, 3, 4, 5-Pentamethylcyclopentadien (160 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei RT gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der abfiltriert, mit THF gewaschen und anschließend am HV getrocknet wurde.

#### 2. Reaktionsstufe - Pentamethylcyclopentadienyltrimethylsilicium<sup>357</sup>

14,5 g Cp\*K (83 mmol) wurden in 75 mL THF suspendiert und anschließend bei RT über einen Zeitraum von 20 min 11,2 mL (83 mmol) Trimethylchlorsilan (frisch destilliert, 57°C) zugetropft. Die Suspension wurde für 2 Stunden bei RT gerührt, über *Celite*® filtert und der Rückstand mit THF gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Pentamethylcyclopentadienyltrimethylsilicium als klare Flüssigkeit erhalten.

**Ausbeute:** 16, 5 g (96 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = 0,09 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1,82 (s, 15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>)

#### [Cp\*AlBr( $\mu$ -Br)]<sub>2</sub>-Dimer<sup>358</sup>

31 g (116 mmol) wasserfreies Aluminiumtribromid wurden in 30 mL *n*-Hexan suspendiert. Anschließend wurde über einen Zeitraum von 20 min bei RT 14 mL (58 mmol) Cp\*SiMe<sub>3</sub> zugetropft. Die Mischung wurde für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen auf -80°C herunter gekühlt, wobei ein violetter Feststoff ausfällt. Dieser wurde abfiltriert, mit *n*-Hexan abfiltriert und anschließend am HV getrocknet.

**Ausbeute:** 23,2 g (62%)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = 2,25 (s, 15H,  $\text{CH}_3$ )

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 10,79 ( $\text{CH}_3$ ), 117,13 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ )

$[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  <sup>358</sup>

In einem Schlenkkolben wurden 2,7 g Kalium (70 mmol) und 0,9 g Natrium (39 mmol) in 10 mL Toluol gegeben und kräftig gerührt. Nach wenigen Minuten konnte die Bildung des flüssigen Eutektikums  $\text{K}_2\text{Na}$  beobachtet werden. In einem zweiten Schlenkkolben wurden 17,2 g (27 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{AlBr}(\mu\text{-Br})]_2$  in 30 mL Toluol gelöst und die Lösung anschließend langsam zu der Na/K-Legierung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei RT gerührt und im Anschluss über Celite® filtriert. Der Rückstand wurde mit Toluol gewaschen, das Lösungsmittel am HV auf ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens eingeeengt. Nach wenigen Tagen kristallisierte das Produkt  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  bei  $-20^\circ\text{C}$  in Form gelber Kristallnadeln aus der Reaktionslösung aus.

**Ausbeute:** 6,9 g, (40 %)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = 2,03 (s, 60 H,  $\text{CH}_3$ )

#### 5.4.13 Bis-(1,5-cyclooctadien)-nickel<sup>359</sup>

2,34 g Bis-(acetylacetonato)-nickel (9,1 mmol) wurden in einem Schlenkkolben in 20 mL THF suspendiert und 4,5 mL 1,5-Cyclooctadien (18,2 mmol) über einen Zeitraum von 30 min. langsam zugetropft. Die Suspension wurde auf -80°C herunter gekühlt und innerhalb von 40 min. 25 mL (1,6 M) Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) zugetropft werden. Die rotbraune Lösung wurde innerhalb einer Stunde auf 0°C erwärmt und 30 mL kalter Diethylether zugegeben, wobei sich ein hellgelber Niederschlag bildete. Die Suspension wird erneut auf -78 °C heruntergekühlt und bei dieser Temperatur für 4 h gerührt. Der Feststoff wurde schnell abfiltriert und der Rückstand insgesamt dreimal mit je 10 mL kaltem Diethylether gewaschen. Das hellgelbe Bis-(1,5-cyclooctadien)-nickel wurde am HV getrocknet.

**Ausbeute:** 1,7310 g, (69%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = 4,29 (s, 8 H, CH), 2,07 (s, 16 H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 89,7 (CH), 30,9 (CH<sub>2</sub>)

#### 5.4.14 Trimethylaluminiumhydrid<sup>360</sup>

12,6 g (132 mmol) trockenes Trimethylaminhydrochlorid und 5 g (132 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt und in 55 mL kaltem Diethylether suspendiert. Die Suspension wurde für 12 h bei RT gerührt und anschließend über *Celite* filtriert. Der Rückstand wurde mit etwas Diethylether gewaschen und die vereinigten Filtrate bis zur Trockene eingengt. Das Trimethylaluminiumhydrid wurde anschließend zur Reinigung sublimiert (100°C, 1 mbar).

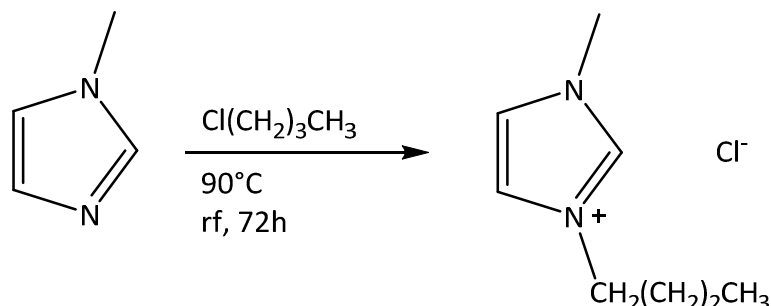
**Ausbeute:** 9,9 g (85 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = 1,85 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 4,11 (s, 3 H, CH)

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 47, 96 (CH<sub>3</sub>)

### 5.4.15 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrafluoroborat:

#### 1. Reaktionsschritt – [BMIm][Cl]



Das 1-Methylimidazol wurde vor gebrauch im Vakuum über eine kurze Vigreux Kolonne (20 mbar,  $87.5^\circ\text{C}$ ) destilliert. In einem 1000 ml Schlenkkolben mit Rückflusskühler wurden zu 151.5 g (1.85 mol, 1 eq) 1-Methylimidazol 100 mL trockenes Acetonitril und 220 g (2.4 mol, 1.3 eq) 1-Chlorbutan gegeben. Die Mischung wurde für fünf Tage refluxiert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende, leicht gelbliche, hochviskose Öl ca. 1 Stunde im HV getrocknet. (Von diesem Öl wurde eine Probe von einem Gramm zur Zucht eines Impfkristalls entnommen und in 3 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf ca.  $-50$  bis  $-60^\circ\text{C}$  herunter gekühlt und das Acetonitril im HV langsam abgezogen (nicht rühren). Nach einiger Zeit kristallisierte die Probe schlagartig aus. Das verbleibende Acetonitril wurde abgesaugt und die weißen Kristalle nochmals mit 1 ml sehr kaltem Acetonitril gewaschen.) Anschließend wurde das restliche, ölige Produkt wieder in 200 ml trockenem Acetonitril gelöst. Diese Lösung wurde mittels einer Kanüle langsam zu  $10^\circ\text{C}$  kaltem Essigsäureethylester, der einige der oben dargestellten Impfkristalle enthält, getropft (ca. 2 bis 4 Tropfen die Sekunde). Der EE wurde dabei mit einer Geschwindigkeit von 150 U/min (KPG-Rührwerk) gerührt. Es fällt das [BMIm][Cl] als weißer, kristalliner Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde abgesaugt und die verbleibenden Kristalle zweimal mit je 150 ml kaltem EE gewaschen. Das Produkt wurde anschließend im HV getrocknet.

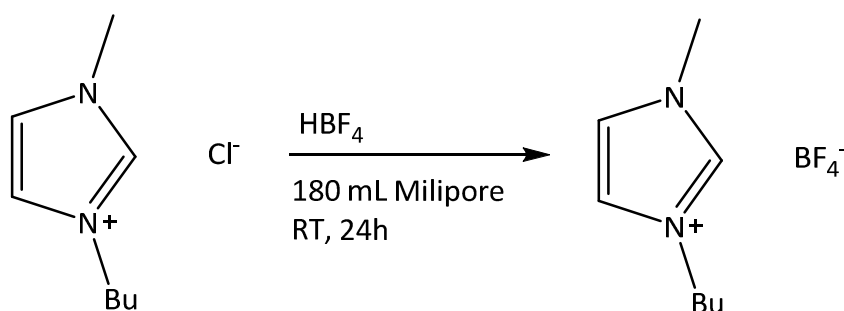
**Ausbeute:** 107,26 g (78%)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 297 K):  $\delta$  = 0.80 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3), 1.23 (m, 2 H), 1.75 (m, 2 H), 3.98 (s, 3 H), 4.19 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4), 7.46 (s, 1 H), 7.63 (s, 1 H), 9.55 (s, 1 H) ;

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K):  $\delta$  = 13.6, 19.6, 32.3, 36.6, 49.8, 122.3, 124.0, 137.8 ;

**IR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$** : 3137, 3046, 2959, 2935, 2873, 1571, 1465, 1382, 1336, 1172 .

## 2. Reaktionsschritt - Darstellung [BMIm][BF<sub>4</sub>]



172,17 g [BMIM][Cl] (0,986 mol) wurden in 54,5 ml Millipore-Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Zu dieser Lösung wurden 129 ml Tetrafluoroborsäure (48% wässrige Lösung) langsam unter starkem Rühren zugetropft. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das entstandene [BMIM]BF<sub>4</sub> mit Dichlormethan (5 x 55 ml) extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanfraktionen wurden solange mit jeweils etwa 15 ml Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase pH-neutral und chloridfrei war. Der Scheidetrichter muss nach jedem Waschvorgang mit Millipore-Wasser gereinigt werden, um nicht am Rand haftende Chlorid- und Säureteilchen wieder einzutragen. Anschließend wurde das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abgetrennt, die zurückbleibende klare, leicht gelbliche ionische Flüssigkeit mit Aktivkohle versetzt und die Suspension über Nacht gerührt. Danach wurde sie über saures Alox filtriert. Abschließend wurde das erhaltene [BMIM]BF<sub>4</sub> für einige Stunden im HV bei 70°C vorgetrocknet. Zur Entfernung von Wasserspuren muss die IL an der Turbomolekularpumpe für 7 Tage bei 60°C getrocknet werden.

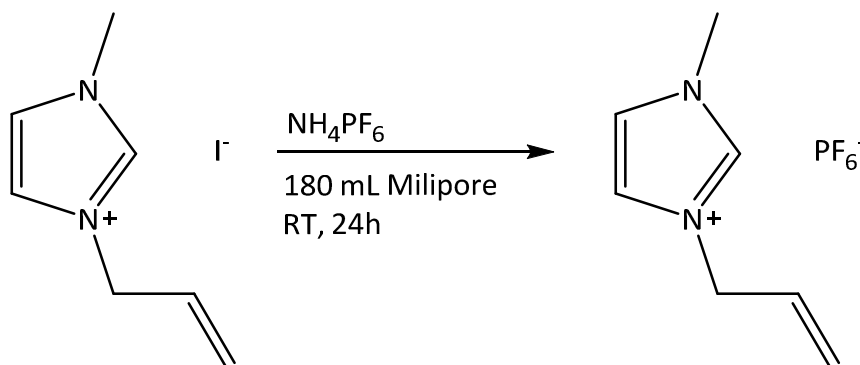


**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, acetone- $\text{d}_6$ )  $\delta$ :** 0.95 (t, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ ), 1.37 (m, 2 H), 1.93 (m, 2 H), 4.07 (s, 3 H), 4.40 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ ), 7.79 (s, 1 H), 7.85 (s, 1 H), 9.55 (s, 1 H) ;

**$^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, acetone- $\text{d}_6$ )  $\delta$ :** 13.1, 19.3, 32.2, 35.9, 49.4, 122.7, 124.0, 138.9 ;

IR (ATR)  $\text{cm}^{-1}$ : 3160, 3119, 2963, 2938, 2876, 1573, 1171, 1059 .

#### 5.4.16 Synthese von 1-Allyl-3-Methylimidazoliumhexafluorophosphat ([AllylMIm][PF<sub>6</sub>])



21,1 g (84 mmol) 1-Allyl-3-Methylimidazoliumiodid und 13,7 g (84 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat wurde in 250 mL Milipore-Wasser gelöst und 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde 5-mal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten Dichlormethanfraktionen mit Wasser chloridfrei gewaschen. Anschließend wurde das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abgetrennt, die zurückbleibende klare, leicht gelbliche ionische Flüssigkeit mit Aktivkohle versetzt und die Suspension über Nacht gerührt. Danach wurde sie über saures Alox filtriert. Abschließend wurde erhaltene IL für einige Stunden am HV bei 70°C vorgetrocknet. Zur Entfernung von Wasserspuren muss die IL an der Turbomolekularpumpe für 7 Tage bei 60°C getrocknet werden. Man erhält das ([AllylMIm][PF<sub>6</sub>]) als klare, hochviskose Flüssigkeit.

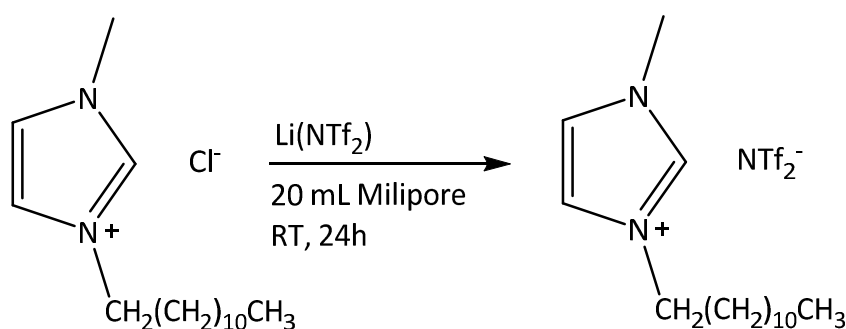
Ausbeute: 13,2 g (48 mmol)  $\triangleq$  59 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300.13, 298 K):  $\delta$ = 7.54 (s, 2H), 6.09 (m, 1H), 5.45 (m, 1H), 5.44 (m, 1H), 4.82 (dt,  $^3J=1,42, 6,14$  Hz, 2H), 4.72 (m, 1H), 3.90 (s, 3H)

**Massenspektrometrie (ESI):**

$m/z$  (%)  $[\text{M}^+]$ :  $[\text{AllylMIm}]$ : 124.2 (7,6), 123.1 (100),  $[\text{M}^-]$ :  $[\text{PF}_6]$ : 145.2 (100)

#### 5.4.17 Synthese von 1-Lauryl-3-Methylimidazoliumtriflatimid ( $[\text{LMIm}][\text{NTf}_2]$ )



1 g (3,5 mmol) 1-Lauryl-3-Methylimidazoliumchlorid und 1 g (3,5 mmol)  $\text{Li}(\text{NTf}_2)$  wurden in 50 mL Milipore-Wasser gelöst und 48h bei Raumtemperatur gerührt. Die sich bildenden zwei Phasen wurden im Scheidetrichter separiert und die ionische Flüssigkeit (obere Phase) mehrmals mit wenigen mL Millipore Wasser chloridfrei gewaschen. Anschließend wird fein gepulverter Aktivkohle zugegeben und die Suspension 24 Stunden gerührt. Nach dem Filtrieren über saures Aluminiumoxid und trocknen am HV bei  $70^\circ\text{C}$  erhält man das  $[\text{LMIm}][\text{NTf}_2]$  als leicht gelbliche, hochviskose Flüssigkeit.

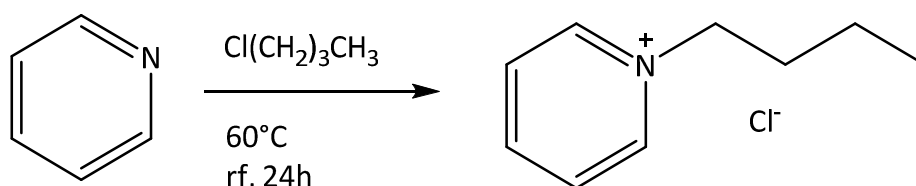
Ausbeute: 1,18 g (0,0022 mol)  $\triangleq$  62,85% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300.13, 298 K):  $\delta$ = 8.87 (t, 1H), 7.60 (m, 2H), 4.24 (m, 2H), 3.95 (s, 3H), 1.91 (m, 2H), 1.32 (m, 18H), 0.91 (m, 3H)

**Massenspektrometrie (ESI):**

$m/z$  (%)  $[\text{M}^+]$ :  $[\text{LMIm}]$ : 252.5 (17,3), 251.6 (100),  $[\text{M}^-]$ :  $[\text{NTf}_2]$ : 282.2 (4,5), 280.2 (100)

#### 5.4.18 Synthese von 1-Butyl-Pyridiniumchlorid ([Bupy][Cl])



In einem Schlenkkolben wurden 12 mL (100 mmol) Pyridin und 20 mL (120 mmol) 1-Chlorbutan für 72h bei  $90^\circ\text{C}$  unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene, weiße Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem n-Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen am HV bei  $70^\circ\text{C}$  erhält man das ([Bupy][Cl]) als weißen Feststoff.

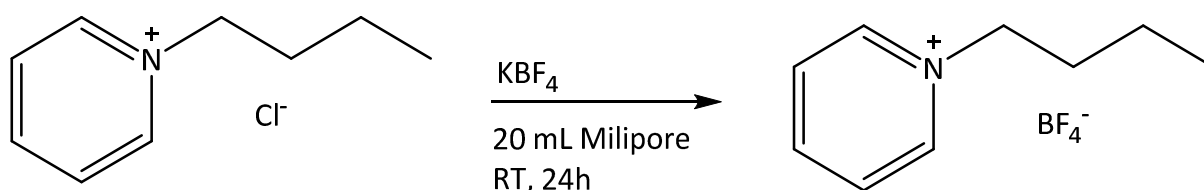
Ausbeute: 6,5 g (3,8 mmol)  $\triangleq$  38% d. Th.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 300.13 MHz, 298 K):  $\delta$ =8.87 (t,  $^3J=5,39$  Hz, 2H), 8.56 (m, 1H), 8.09 (t, 3H), 4.63 (t,  $^3J=15,05$  Hz, 3H), 2.01 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 0.95 (t,  $^3J=14,74$  Hz, 3H)

**Massenspektrometrie (ESI):**

$m/z$  (%)  $[\text{M}^+]$ : [Bupy] 137.2 (9,7), 136.1 (100),  $[\text{M}^-]$ : [Cl] 37.0 (32), 35.0 (100)

### 5.4.19 Synthese von 1-Butyl-Pyridiniumtetrafluoroborat ([Bupy][BF<sub>4</sub>])



1 g (5,8 mmol) 1-Butyl-Pyridiniumchlorid und 0,73 g (5,8 mmol) Kaliumtetrafluoroborat wurden in 100 mL Milipore-Wasser gelöst und 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde 5 mal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten Dichlormethanfraktionen mit Wasser chloridfrei gewaschen. Anschließend wurde das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abgetrennt und der zurückbleibende, weiße Feststoff am HV bei 60°C getrocknet. Man erhält das ([Bupy][BF<sub>4</sub>]) als weißen Feststoff.

Ausbeute: 0,84 g (3,7 mmol)  $\triangleq$  65% d. Th.

**<sup>1</sup>H-NMR** (D<sub>2</sub>O, 300.13 MHz, 298 K):  $\delta$ =8.87 (t, <sup>3</sup>J=5,39 Hz, 2H), 8.56 (m, 1H), 8.08 (t, 3H), 4.63 (t, <sup>3</sup>J=15,05 Hz, 3H), 2.01 (m, 2H), 1.33 (m, 2H), 0.95 (t, <sup>3</sup>J=14,70 Hz, 3H)

#### Massenspektrometrie (ESI):

*m/z* (%) [M<sup>+</sup>]: [Bupy]: 137.2 (9,7), 136.1 (100), [M<sup>-</sup>]: [BF<sub>4</sub>]: nicht sichtbar

## 5.5 SH-Funktionalisierung von TRGO400

Die nachfolgende Synthese von TRGO-SH wurde analog zu der Synthese aus der Dissertation von Dorothea Marquardt übernommen.<sup>252</sup>

## 5.6 Herstellung der Nanopartikel

### 5.6.1 Thermische Zersetzung der Amidinate:

Die thermische Zersetzung der Amidinat-Precursoren durch Mikrowellenbestrahlung wurde in einem versiegelten Mikrowellenröhrchen durchgeführt (siehe *Kapitel 5.3.8*)

Hierfür wurden die jeweiligen Amidinate gemörstert und in dem entsprechenden Lösungsmittel (2,00 g IL oder PC) eingewogen sodass sich eine 1,0 Gew.-%ige M-NPs-Dispersion (bezogen auf den Metallgehalt) ergab und danach für mind. 12 Stunden durch rühren dispergiert.

Nach der Zersetzung wurden die Nanopartikeldispersionen mit 3 mL ACN versetzt die ausgefallenen Partikel abzentrifugiert und wieder im Ultraschallbad in ACN redispergiert. Dieser Vorgang wird drei Mal wiederholt.

**Tabelle 5.3: Einwaage der Metallamidinate für 1g IL/PC**

| ÜM-Amidinat                                             | Einwaage<br>mg (mmol)<br>1 wt% Gesamtmetall | Einwaage<br>mg (mmol)<br>0,5 wt% Gesamtmetall |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| [Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 64,45 (0,16)                                | 32,23 (0,08)                                  |
| [Cu(Cy <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub>               | 150,20 (0,16)                               | 75,10 (0,08)                                  |
| [Zn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 114,43 (0,34)                               | 57,22 (0,17)                                  |
| [Co( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 115,53 (0,34)                               | 57,77 (0,17)                                  |
| [Ni( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 115,92 (0,34)                               | 57,96 (0,17)                                  |
| [V( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub>  | 186,36 (0,39)                               | 93,18 (0,19)                                  |
| [Mn( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 186,36 (0,18)                               | 93,18 (0,09)                                  |
| [Fe( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | 121,15 (0,18)                               | 60,58 (0,09)                                  |
| [Pr( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>3</sub> | 66,26 (0,14)                                | 33,13 (0,07)                                  |

Cu-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]):**XRD-Reflexe:** 43,3 (111), 50,5 (200), 74,2 (220), 90,0 (222)**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 16 nm**STEM:**  $n = 115$ ,  $\varnothing = 14,1 \pm 3,6$  nmCoF<sub>2</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]):**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 34,0 (011), 39,2 (111), 52,2 (121), 66,5 (031), 55,3 (220)**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 51 nm**STEM:**  $n = 117$ ,  $\varnothing = 42,9 \pm 11,0$  nmNi-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]):**XRD-Reflexe:** 39,2 (010), 41,7 (002), 44,7 (011), 58,6 (012), 71,1 (110), 78,2 (013), 86,0 (112), 88,0 (021)**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 10 nm**STEM:**  $n = 103$ ,  $\varnothing = 11,2 \pm 3,0$  nmMnF<sub>2</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]):**XRD-Reflexe:** 25,8 (110), 32,7 (011), 36,9 (020), 37,6 (111), 41,4 (111), 50,1 (121), 53,1 (220), 55,6 (002), 60,0 (130), 62,2 (112), 63,8 (031), 80,4 (222)**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 15 nmFeF<sub>2</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]):**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 33,1 (011), 38,3 (020), 38,4 (111), 43,1 (120), 51,5 (121), 55,3 (220), 55,5 (002), 62,5 (130), 62,6 (221), 66,0 (031), 69,4 (022), 79,0 (231), 82,2 (222), 88,4 (132, 330), 91,4 (141, 013)**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 68 nm**STEM:**  $n = 108$ ,  $\varnothing = 64,5 \pm 19,4$  nm

FeF<sub>2</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][PF<sub>6</sub>]):

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 33,1 (011), 38,3 (020), 38,4 (111), 43,1 (120), 51,5 (121), 55,3 (220), 55,5 (002), 62,5 (130), 62,6 (221), 66,0 (031), 82,2 (222), 88,4 (132, 330)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 71 nm

FeF<sub>2</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]):

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 33,1 (011), 38,3 (020), 38,4 (111), 43,1 (120), 51,5 (121), 55,3 (220), 55,5 (002), 62,5 (130), 62,6 (221), 66,0 (031), 82,2 (222)

Fe-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [EMIm][Tos]):

**XRD-Reflexe:** 39,7 (206, 026), 52,2 (310, 130), 61,4 (221, 318)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 47 nm

PrF<sub>3</sub>-NPs (1,0 Gew.-% Dispersion aus [BMIm][BF<sub>4</sub>]):

**XRD-Reflexe:** 24,6 (002), 28,1 (111), 35,5 (112), 44,3 (030), 45,5 (113), 51,3 (032), 53,3 (221), 65,4 (223), 69,4 (034), 71,7 (141), 75,8 (142), 82,4 (143), 86,8 (332), 95,8 (036)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 13 nm

**STEM:** n = 104, Ø = 11,0 ± 6,1 nm

92,5 mg (2 wt.%) [Eu(dpm)<sub>3</sub>] wurden in 2 g [BMIm][BF<sub>4</sub>] suspendiert und für 15 min bei 220 °C in der Mikrowelle zersetzt.

Eu-NPs (1 wt.%) in [BMIm][BF<sub>4</sub>]:

**XRD-Reflexe:** 28,49 (111), 35,9 (112), 45,28 (300), 46,2 (113), 52,37 (302), 54,51 (221), 66,78 (123), 70,93 (304)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):** 20 ± 8 nm

**HR-TEM:** n = 55, Ø = 21 ± 7 nm

### 5.6.2 Trägerung auf Graphen

Die Synthese erfolgte analog zur Darstellung der reinen Metall(fluorid) Nanopartikel. Es wurden allerdings noch jeweils 10 mg der jeweiligen Graphenform dazugegeben. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls analog.

#### 5.6.2.1 Nickel(fluorid) Nanopartikel:

Je 60 mg (0,5 wt.%) des  $[\text{Ni}(\text{Pr-MeAMD})_2]$  wurden mit 10 mg TRGO-300, 400 und SH in 2 g  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  suspendiert und in der chemischen Mikrowelle zersetzt.

##### NiF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-300:

**HR-TEM:**  $n = 51$ ,  $\varnothing = 2 \pm 1$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Ni: 14 At%, C: 86 At%

##### NiF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-400:

**XRD-Reflexe:** 27,0 (110), 34,9 (011), 38,7 (020), 40,1 (111), 43,5 (120), 53,1 (121), 55,9 (220), 59,9 (002), 63,2 (130), 67,0 (112), 67,6 (031), 76,9 (122), 80,7 (231), 83,0 (040)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $10 \pm 3$  nm

**HR-TEM:**  $n = 60$ ,  $\varnothing = 5 \pm 2$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Ni: 4 At%, C: 96 At%

##### NiF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-SH:

**XRD-Reflexe:** 27,0 (110), 34,9 (011), 38,7 (020), 40,1 (111), 43,5 (120), 53,1 (121), 55,9 (220), 59,9 (002), 63,2 (130), 67,0 (112), 67,6 (031), 76,9 (122), 80,7



**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $29 \pm 11$  nm

#### 5.6.2.2 Cobaltdifluorid-Nanopartikel

Je 58 mg (0,5 wt.%) des  $[\text{Co}(\text{Pr-MeAMD})_2]$  wurden mit 10 mg TRGO-300, 400 und SH in 2 g  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  suspendiert und in der chemischen Mikrowelle zersetzt.

CoF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-300:

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 34,0 (011), 39,2 (111), 52,2 (121), 55,3 (220), 65,0 (112), 66,5 (031), 84,3 (222)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $24 \pm 11$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Co: 20 At%, C: 80 At%

CoF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-400:

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 34,0 (011), 39,2 (111), 52,2 (121), 55,3 (220), 65,0 (112), 66,5 (031), 84,3 (222)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $24 \pm 9$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Co: 11 At%, C: 89 At%

CoF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-750:

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 34,0 (011), 39,2 (111), 52,2 (121), 55,3 (220), 65,0 (112), 66,5 (031), 84,3 (222)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $30 \pm 12$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Co: 13 At%, C: 87 At%

CoF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-SH:

**HR-TEM:**  $n = 60$ ,  $\varnothing = 9 \pm 2$  nm

**5.6.2.3 Eisendifluorid-Nanopartikel**

Zu je 10 mg TRGO-300, 400, 750 und SH wurden 61 mg (0,5 wt.%) [Fe<sub>2</sub>(μ-<sup>i</sup>Pr-MeAMD)<sub>2</sub>-(η<sup>2</sup>-<sup>i</sup>Pr-MeAMD)<sub>2</sub>] mit 2 g [BMIm][BF<sub>4</sub>] suspendiert und für 15 min bei 220 °C in der Mikrowelle zersetzt.

FeF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-300:

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 33,1 (011), 38,4 (111), 43,0 (120), 51,5 (121), 55,3 (220), 62,7 (112), 66,0 (031), 82,2 (222)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $13 \pm 8$  nm

**HR-TEM: Breite:**  $n = 176$ ,  $\varnothing = 26 \pm 7$  nm

**Länge:**  $n = 176$ ,  $\varnothing = 102 \pm 41$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Fe: 18 At%, C: 82 At%

FeF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-400:

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 33,1 (011), 38,4 (111), 43,0 (120), 51,5 (121), 55,3 (220), 62,7 (112), 66,0 (031), 82,2 (222)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $12 \pm 4$  nm

**HR-TEM:**  $n = 57$ ,  $\varnothing = 30 \pm 10$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Fe: 22 At%, C: 78 At%

FeF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-750:

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 33,1 (011), 38,4 (111), 43,0 (120), 51,5 (121), 55,3 (220), 62,7 (112), 66,0 (031), 82,2 (222)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $16 \pm 6$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Fe: 13 At%, C: 87 At%

FeF<sub>2</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-SH:

**XRD-Reflexe:** 26,8 (110), 33,1 (011), 38,4 (111), 43,0 (120), 51,5 (121), 55,3 (220), 62,7 (112), 66,0 (031), 82,2 (222)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $21 \pm 4$  nm

#### 5.6.2.4 Praseodymtrifluorid-Nanopartikel

33 mg (0,5 wt.%) [Pr(<sup>i</sup>Pr-MeAMD)<sub>3</sub>] wurden zu je 10 mg TRGO-300, 400, 750 und SH gegeben, jeweils mit 2 g [BMIm][BF<sub>4</sub>] suspendiert und für 15 min bei 220 °C in der Mikrowelle zersetzt.

PrF<sub>3</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-300:

**XRD-Reflexe:** 51,3 (032), 53,3 (221), 65,4 (223), 66,3 (015), 69,4 (034), 70,2 (115), 71,7 (141), 82,4 (143), 86,8 (332)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $11 \pm 5$  nm

**HR-TEM:**  $n = 60$ ,  $\varnothing = 15 \pm 4$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Pr: 12 At%, C: 88 At%

PrF<sub>3</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-400:

**HR-TEM:**  $n = 57$ ,  $\varnothing = 10 \pm 3$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Pr: 8 At%, C: 92 At%

PrF<sub>3</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-750:

**XRD-Reflexe:** 51,3 (032), 53,3 (221), 65,4 (223), 66,3 (015), 69,4 (034), 70,2 (115), 71,7 (141), 82,4 (143), 86,8 (332)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $11 \pm 4$  nm

**HR-TEM:**  $n = 64$ ,  $\varnothing = 17 \pm 4$  nm

**XPS-Quantifizierung:** Pr: 8 At%, C: 92 At%

PrF<sub>3</sub>-NPs (0,5 wt.%) auf TRGO-SH:

**XRD-Reflexe:** 51,3 (032), 53,3 (221), 65,4 (223), 66,3 (015), 69,4 (034), 70,2 (115), 71,7 (141), 82,4 (143), 86,8 (332)

**Debye-Scherrer-Kristallgröße (Scherrer-Formfaktor 1):**  $17 \pm 3$  nm

**HR-TEM:**  $n = 67$ ,  $\varnothing = 6 \pm 2$  nm

### 5.6.3 Darstellung der Ni/Ga-Nanopartikel:

*Ni/Ga-NP9* (NiGa in ionischer Flüssigkeit): [Ni(COD)<sub>2</sub>] (13,3 mg; 0,048 mmol) und GaCp\* (9,9 mg; 0,048 mmol) wurden in 1 mL (0,5 wt% M-NP/[BMIm][BF<sub>4</sub>]) der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] in einem Mikrowellengefäß suspendiert. Anschließend wurde das Mikrowellengefäß in der Labormikrowelle auf 220 °C mit 50 W für 10 min erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die stabilisierten Partikel mit Acetonitril ausgefällt und dreimal mit wenigen mL Acetonitril gewaschen. XRD-Reflexe (2θ/°): 31,4, 44,9, 55,9, 65,5, 74,6 und 83,3. EDX-Analyse (±1,7 % relative Standardabweichung): Ni 49,0 %; Ga 51,0 % (*k*-Faktoren: Ni: 1,511, Ga 1,934). Partikelgröße bestimmt mit der Debye-Scherrer-Gleichung:  $21 \pm 4$  nm. Durchschnittliche Partikelgröße bestimmt anhand von TEM-Aufnahmen:  $14 \pm 5$  nm. <sup>350, 351</sup>

*Ni/Ga-NP10* (Ni<sub>3</sub>Ga in ionischer Flüssigkeit): [Ni(COD)<sub>2</sub>] (13,5 mg; 0,049 mmol) und GaCp\* (3,3 mg; 0,016 mmol) wurden in 1 mL der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF<sub>4</sub>] (0,5 wt% M-NP/[BMIm][BF<sub>4</sub>]) in einem Mikrowellengefäß suspendiert. Anschließend wurde das Mikrowellengefäß in der Labormikrowelle auf 220 °C mit 50 W für 10 min erhitzt. Die gebildeten Partikel wurden mit Acetonitril ausgefällt und mit Acetonitril gewaschen. EDX-Analyse: (*k*-Faktoren: Ni: 1,511, Ga: 1,934): Ni 71 %; Ga 29 % (±10-15 % relative Standardabweichung), Durchschnittliche Partikelgröße (TEM-Aufnahmen):  $17 \pm 4$  nm. <sup>350, 351</sup>

#### 5.6.4 Semihydrierung mit den Ni/Ga-Nanopartikeln:

In einer typischen Katalysereaktion wurden 0,1g Ni/IL Dispersion (1.0 wt% = 0.001 g Gesamtmetall, 17  $\mu\text{mol}$  Ni) und 2 g des trockenen, entgasten Substrats (Benzol: 25.6 mmol, 1-Hexen: 23.8 mmol) bei 5 bar  $\text{H}_2$  und 60-100  $^\circ\text{C}$  für 1-60 h kontinuierlich gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav heruntergekühlt und eine 0,5 g Probe mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie und GC/MS Analyse auf ihren Inhalt hin untersucht.<sup>350, 351</sup>

#### 5.6.5 Darstellung der intermetallischen Kupfer/Zink-Nanopartikel

Zur Darstellung der gemischtmetallischen Kupfer/Zink-Nanopartikel wurden die beiden Amidinat-Prekursoren Lösungsmittel (2,00 g IL oder PC) eingewogen sodass sich eine 0,5 Gew.-%ige M-NPs-Dispersion (bezogen auf den Metallgehalt) ergab und danach für mind. 12 Stunden durch rühren dispergiert. Nach der Zersetzung wurden die Nanopartikeldispersionen mit 3 mL ACN versetzt die ausgefallenen Partikel abzentrifugiert und wieder im Ultraschallbad in ACN redispergiert. Dieser Vorgang wird drei Mal wiederholt

| Molars<br>Verhältnis<br>Kupfer : Zink<br>Prekursor | mg (mmol)<br>[Cu( <sup>i</sup> Pr <sub>2</sub> -MeAMD)] <sub>2</sub> | mg (mmol)<br>[Me(C( <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn] |
|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1:1                                                | 16,1 (0,039)                                                         | 26,5 (0,076)                                                         |
| 3:1                                                | 24,2 (0,059)                                                         | 13,3 (0,038)                                                         |
| 1:1                                                | 16,1 (0,039)                                                         | 26,5 (0,076)                                                         |
| 3:1                                                | 24,2 (0,059)                                                         | 13,3 (0,038)                                                         |

### 5.6.6 Katalytische Methanolsynthese:

In einer typischen Katalysereaktion wurden 5,0g einer 1,0 Gew%  $\beta$ -CuZn/[BMIm][BF<sub>4</sub>]-Dispersion in einem Büchi-Edelstahlautoklaven mit Glasinlet als quasi-homogene Katalysatorphase vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde auf die entsprechende Temperatur (140°C, 180°C, 220°C) hochgeheizt und mittels des Büchi bpc pressflow controler die in der Industrie für die Methanolsynthese typische Gaszusammensetzung ( $H_2/CO/CO_2 = 74:20:6$  v:v:v) eingestellt; der Enddruck betrug dabei 35 bar, der pressflowcontroler sorgte dabei für einen konstanten Druck im Autoklav. Nach der entsprechenden Zeit (alle 30 Minuten von 0 bis 330 Minuten) wurde der Autoklav mit flüssigem Stickstoff auf Raumtemperatur heruntergekühlt und eine 0,5g Probe mittels <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie und GC/MS auf ihren Methanolgehalt analysiert. Für jeden Datenpunkt und jede Methanolkonzentration wurde dabei eine neue katalytische Batchreaktion mit frischem Katalysator gestartet.

## 6 Literatur:

1. W.-g. Zhang, L. Li, S.-w. Yao and G.-q. Zheng, *Corrosion science*, 2007, **49**, 654-661.
2. O. V. Salata, *J Nanobiotechnol*, 2004, **2**, 1-6.
3. M. Guix, C. Carbonell, J. Comenge, L. García-Fernández, A. Alarcón and E. Casals, *Contributions to science*, 2008, **4**, 213-217.
4. Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi and J. Xin, *Journal of Materials chemistry*, 2007, **17**, 1071-1078.
5. N. G. Khlebtsov, *Quantum Electronics*, 2008, **38**, 504.
6. H. K. Seung, P. Heng, P. G. Costas, K. L. Christine, M. J. F. Jean and P. Dimos, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 345202.
7. V. Mamaeva, C. Sahlgren and M. Lindén, *Advanced drug delivery reviews*, 2013, **65**, 689-702.
8. D. Astruc, *Nanoparticles and catalysis*, Wiley Online Library, 2008.
9. Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su and J. Y. Lee, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 8234-8240.
10. M. Ryvolova, J. Chomoucka, J. Drbohlavova, P. Kopel, P. Babula, D. Hynek, V. Adam, T. Eckschlager, J. Hubalek, M. Stiborova, J. Kaiser and R. Kizek, *Sensors*, 2012, **12**, 14792-14820.
11. H. Goesmann and C. Feldmann, *Angewandte Chemie*, 2010, **122**, 1402-1437.
12. B. M. London, 2014.
13. R. Zsigmondy, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1898, **301**, 361-387.
14. P. P. Edwards and J. M. Thomas, *Angewandte Chemie*, 2007, **119**, 5576-5582.
15. P. P. Edwards and J. M. Thomas, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 5480-5486.
16. W. Ostwald, *Colloid & Polymer Science*, 1928, **45**, 56-82.
17. H. Rehage, *Chemie in unserer Zeit*, 2005, **39**, 36-44.
18. R. Smoluchowski, *Physical Review*, 1941, **60**, 661.
19. M. Knoll and E. Ruska, *Zeitschrift für Physik*, 1932, **78**, 318-339.
20. P. CooperáStevenson, *Discussions of the Faraday Society*, 1951, **11**, 55-75.
21. C. Granqvist, R. Buhrman, J. Wyns and A. Sievers, *Physical Review Letters*, 1976, **37**, 625.
22. H. Goesmann and C. Feldmann, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 1362-1395.
23. M. Takagi, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1954, **9**, 359-363.
24. N. Ichinose, Y. Ozaki and S. Kashū, *Superfine particle technology*, Springer, 1992.
25. C. Wronski, *British Journal of Applied Physics*, 1967, **18**, 1731.
26. C.-J. Zhong, M. M. Maye, J. Luo, L. Han and N. Kariuki, in *Nanoparticles*, Springer, Editon edn., 2004, pp. 113-143.
27. D. T. Thompson, *Nano Today*, 2007, **2**, 40-43.
28. L. Gao and T. J. McCarthy, *Langmuir*, 2006, **22**, 2966-2967.
29. B. J. Messinger, K. U. Von Raben, R. K. Chang and P. W. Barber, *Physical Review B*, 1981, **24**, 649.
30. S. Link and M. A. El-Sayed, *International Reviews in Physical Chemistry*, 2000, **19**, 409-453.
31. W. L. Barnes, A. Dereux and T. W. Ebbesen, *Nature*, 2003, **424**, 824-830.
32. F. Aussenegg and H. Ditzlacher, *Physik in unserer Zeit*, 2006, **37**, 220-226.
33. G. Mie, *Annalen der physik*, 1908, **330**, 377-445.
34. S. Link and M. A. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 4212-4217.
35. A. Ekimov, A. L. Efros and A. Onushchenko, *Solid State Communications*, 1985, **56**, 921-924.
36. B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Quantum mechanics*, Pearson Education, 2000.



37. D. Griffiths, *Introduction to elementary particles*, John Wiley & Sons, 2008.
38. L. De Broglie, *Nobel lecture*, 1929, **12**, 244-256.
39. L. De Broglie, *Foundations of Physics*, 1970, **1**, 5-15.
40. S. Monticone, R. Tufeu and A. Kanaev, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 2854-2862.
41. J. R. Groza and J. F. Shackelford, *Materials processing handbook*, CRC press, 2010.
42. M. Shimomura and T. Sawadaishi, *Current opinion in colloid & interface science*, 2001, **6**, 11-16.
43. D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, by Douglas B. Chrisey (Editor), Graham K. Hubler (Editor), pp. 648. ISBN 0-471-59218-8. Wiley-VCH, May 2003., 2003, **1**.
44. K. Nogi, M. Hosokawa, M. Naito and T. Yokoyama, *Nanoparticle technology handbook*, Elsevier, 2012.
45. H. Gleiter, *Advanced Materials*, 1992, **4**, 474-481.
46. S. Mende, F. Stenger, W. Peukert and J. Schwedes, *Chemie Ingenieur Technik*, 2002, **74**, 994-1000.
47. H. Birol, C. R. Rambo, M. Guiotoku and D. Hotza, *RSC Advances*, 2013, **3**, 2873-2884.
48. M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, *Chemical Vapor Deposition*, 1995, **1**, 8-23.
49. W. D. Sproul, *Surface and coatings technology*, 1996, **81**, 1-7.
50. J. Schummer, in *In Pursuit of Nanoethics*, Springer, Editon edn., 2014, pp. 15-29.
51. T. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J. Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvrey and G. Rogez, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 4399-4404.
52. E. Ko, *Preparation of Solid Catalysts*, 1999, 85-98.
53. I. Capek, *Advances in colloid and interface science*, 2004, **110**, 49-74.
54. N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *Chemical Communications*, 2001, 617-618.
55. N. R. Jana, L. Gearheart and C. J. Murphy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001, **105**, 4065-4067.
56. V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *Journal of the American Chemical Society*, 1950, **72**, 4847-4854.
57. P. M. Gschwend and M. D. Reynolds, *Journal of Contaminant Hydrology*, 1987, **1**, 309-327.
58. D. Fenske, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2009.
59. R. H. Dinegar, R. H. Smellie and V. K. L. Mer, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, **73**, 2050-2054.
60. D. Kopolnek and L. C. De Jonghe, *Journal of the European Ceramic Society*, 1991, **7**, 345-351.
61. P. Varadan and M. J. Solomon, *Langmuir*, 2003, **19**, 509-512.
62. K. A. Jackson, *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transformations in Materials*, John Wiley & Sons, 2006.
63. P. W. Voorhees, *Journal of Statistical Physics*, 1985, **38**, 231-252.
64. C. Wagner, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1961, **65**, 581-591.
65. H. Calderon, P. Voorhees, J. Murray and G. Kostorz, *Acta metallurgica et materialia*, 1994, **42**, 991-1000.
66. M. Bowker, *Nat Mater*, 2002, **1**, 205-206.
67. N. G. Bastús, J. Comenge and V. Puentes, *Langmuir*, 2011, **27**, 11098-11105.
68. M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly and Y. Zhou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 4988-4992.
69. M. Hermansson, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, **14**, 105-119.
70. D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, Second Edition*, 1999, 214-252.
71. M. Boström, D. Williams and B. Ninham, *Physical Review Letters*, 2001, **87**, 168103.

72. Z. Li, J. Yuan, Y. Chen, R. Palmer and J. Wilcoxon, *Applied Physics Letters*, 2005, **87**, 243103-243103-243103.
73. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst and R. N. Muller, *Chemical reviews*, 2008, **108**, 2064-2110.
74. Q. Lu, F. Gao and D. Zhao, *Nano Letters*, 2002, **2**, 725-728.
75. M. M. Lezhnina, T. Jüstel, H. Kätker, D. U. Wiechert and U. H. Kynast, *Advanced Functional Materials*, 2006, **16**, 935-942.
76. K. Caswell, C. M. Bender and C. J. Murphy, *Nano Letters*, 2003, **3**, 667-669.
77. F. Fievet, J. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin and M. Figlarz, *Solid State Ionics*, 1989, **32**, 198-205.
78. Y. Zhao, J. J. Zhu, J. M. Hong, N. Bian and H. Y. Chen, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, **2004**, 4072-4080.
79. Y. Sun and Y. Xia, *Science*, 2002, **298**, 2176-2179.
80. K. Tekaia-Elhsissen, *Journal of Materials Chemistry*, 1996, **6**, 573-577.
81. J. Chen, T. Herricks, M. Geissler and Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 10854-10855.
82. F. Bonet, S. Grugeon, R. Herrera Urbina, K. Tekaia-Elhsissen and J.-M. Tarascon, *Solid state sciences*, 2002, **4**, 665-670.
83. N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fiévet-Vincent and F. Fiévet, *Journal of materials chemistry*, 2003, **13**, 312-318.
84. G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. de Oliveira and A. J. Zarbin, *Journal of colloid and interface science*, 2007, **311**, 461-468.
85. G. Viau, F. Fievet-Vincent and F. Fievet, *Journal of Materials Chemistry*, 1996, **6**, 1047-1053.
86. C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase and D. Laughlin, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 6121-6123.
87. H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima and K. Adachi, *Chemistry Letters*, 1976, 905-910.
88. F. Fievet, F. Fievet-Vincent, J.-P. Lagier, B. Dumont and M. Figlarz, *Journal of Materials Chemistry*, 1993, **3**, 627-632.
89. C. Janiak, 2014.
90. D. Batra, S. Seifert, L. M. Varela, A. C. Liu and M. A. Firestone, *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**, 1279-1287.
91. D. Marquardt, J. Barthel, M. Braun, C. Ganter and C. Janiak, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 7607-7615.
92. A. Henglein and M. Giersig, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 9533-9539.
93. J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot and A. Plech, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 15700-15707.
94. J. Turkevich, P. Stevenson and J. Hillier, *Science*, 1970, **169**, 873.
95. H. Chen, H.-C. Peng, R. Liu, S. Hu and L.-Y. Jang, *Chemical physics letters*, 2006, **420**, 484-488.
96. V. Hessel and H. Löwe, *Chemical engineering & technology*, 2003, **26**, 391-408.
97. Y. Li, J. Liu, Y. Wang and Z. L. Wang, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 1008-1014.
98. E. Redel, J. Krämer, R. Thomann and C. Janiak, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, **694**, 1069-1075.
99. C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre and C. Janiak, *Chemistry-A European Journal*, 2010, **16**, 3849-3858.
100. C. Vollmer and C. Janiak, *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**, 2039-2057.
101. J. Krämer, E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Organometallics*, 2008, **27**, 1976-1978.
102. E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Chemical Communications*, 2008, 1789-1791.
103. D. Marquardt, Z. Xie, A. Taubert, R. Thomann and C. Janiak, *Dalton Transactions*, 2011, **40**, 8290-8293.
104. G. W. Parshall and S. D. Ittel, 1992.

105. C.-s. Wang, S. K. Friedlander and L. Mädler, *China Particuology*, 2005, **3**, 243-254.
106. M. J. H.-S. T. T. Kodas, in *Wiley*, Editon edn., 1999.
107. W. A. de Heer, *Reviews of Modern Physics*, 1993, **65**, 611.
108. W. R. Moser, J. Find, S. C. Emerson and I. M. Krausz, *Advances in Chemical Engineering*, 2001, **27**, 1-48.
109. A. P. Weber, M. Seipenbusch and G. Kasper, *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, **105**, 8958-8963.
110. J. Weitkamp, *Solid State Ionics*, 2000, **131**, 175-188.
111. R. Strobel, W. J. Stark, L. Mädler, S. E. Pratsinis and A. Baiker, *Journal of Catalysis*, 2003, **213**, 296-304.
112. S. Zhang, L. Nguyen, Y. Zhu, S. Zhan, C.-K. Tsung and F. Tao, *Accounts of chemical research*, 2013, **46**, 1731-1739.
113. D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy, *Journal of Nanoparticle Research*, 1999, **1**, 439-458.
114. A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, 1995.
115. C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat and R. Alsfasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, 2012.
116. P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, American Society for Metals Metals Park, OH, 1985.
117. Y. A. Chang and J. P. Neumann, *Progress in Solid State Chemistry*, 1982, **14**, 221-301.
118. T. B. Massalski and U. Mizutani, *Progress in Materials Science*, 1978, **22**, 151-262.
119. R. C. Evans and J. Pickardt, *Einführung in die Kristallchemie*, de Gruyter, 1976.
120. B. Predel, in *Cr-Cs – Cu-Zr*, ed. O. Madelung, Springer Berlin Heidelberg, Editon edn., 1994, vol. 5d, pp. 1-11.
121. S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid and H. Flandorfer, *Intermetallics*, 2013, **34**, 142-147.
122. V. B. Compton and B. Matthias, *Acta Crystallographica*, 1959, **12**, 651-654.
123. S. M. Kauzlarich, *Chemistry, structure, and bonding of Zintl phases and ions*, VCH New York, 1996.
124. J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. Skolozdra and M. Kouacou, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, **10**, 1013.
125. T. Block, M. Carey, B. Gurney and O. Jepsen, *Physical Review B*, 2004, **70**, 205114.
126. B. C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1859, **149**, 249-259.
127. G. Ruess and F. Vogt, *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 1948, **78**, 222-242.
128. H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer and U. Hofmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1962, **316**, 119-127.
129. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville and I. A. Aksay, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 8535-8539.
130. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature materials*, 2007, **6**, 183-191.
131. W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*, Courier Dover Publications, 2012.
132. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Science*, 2008, **321**, 385-388.
133. H.-P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer and U. Hofmann, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1962, **316**, 119-127.
134. H. P. Boehm and W. Scholz, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1966, **691**, 1-8.
135. W. S. Hummers Jr and R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 1339-1339.
136. W. Scholz and H. Boehm, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1969, **369**, 327-340.
137. M. Choucair, P. Thordarson and J. A. Stride, *Nat Nano*, 2009, **4**, 30-33.

138. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666-669.
139. A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman and T. Michely, *Physical Review Letters*, 2006, **97**, 215501.
140. I. Forbeaux, J. M. Themlin and J. M. Debever, *Physical Review B*, 1998, **58**, 16396-16406.
141. A. Charrier, A. Coati, T. Argunova, F. Thibaudau, Y. Garreau, R. Pinchaux, I. Forbeaux, J.-M. Debever, M. Sauvage-Simkin and J.-M. Themlin, *Journal of Applied Physics*, 2002, **92**, 2479-2484.
142. K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi and J. N. Coleman, *Nat Mater*, 2014, **13**, 624-630.
143. K. Balasubramanian and M. Burghard, *Chemie in unserer Zeit*, 2011, **45**, 240-249.
144. D. Marquardt, F. Beckert, F. Pennetreau, F. Tölle, R. Mülhaupt, O. Riant, S. Hermans, J. Barthel and C. Janiak, *Carbon*, 2014, **66**, 285-294.
145. D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel and C. Janiak, *Carbon*, 2011, **49**, 1326-1332.
146. K. Gotoh, K. Kawabata, E. Fujii, K. Morishige, T. Kinumoto, Y. Miyazaki and H. Ishida, *Carbon*, 2009, **47**, 2120-2124.
147. C. V. Pham, M. Eck and M. Krueger, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **231**, 146-154.
148. T. Welton, *Chemical reviews*, 1999, **99**, 2071-2084.
149. R. D. Rogers and K. R. Seddon, *Science*, 2003, **302**, 792-793.
150. R. D. Rogers, *Nature*, 2007, **447**, 917-918.
151. P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg*, 1914, 405-422.
152. T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear and P. D. Armitage, *Inorganic Chemistry*, 1983, **22**, 2099-2100.
153. N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**, 123-150.
154. V. I. Pârvulescu and C. Hardacre, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 2615-2665.
155. J. Dupont and J. D. Scholten, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 1780-1804.
156. P. Migowski and J. Dupont, *Chemistry-A European Journal*, 2007, **13**, 32-39.
157. M.-A. Neouze, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 9593-9607.
158. T. J. Gannon, G. Law, P. R. Watson, A. J. Carmichael and K. R. Seddon, *Langmuir*, 1999, **15**, 8429-8434.
159. K. Shimizu, D. Almantariotis, M. F. C. Gomes, A. I. A. Pádua and J. N. Canongia Lopes, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, **114**, 3592-3600.
160. J. Bowers, M. C. Vergara-Gutierrez and J. R. Webster, *Langmuir*, 2004, **20**, 309-312.
161. J. N. Canongia Lopes and A. A. Pádua, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 3330-3335.
162. G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. Fichtner, S. R. Teixeira and J. Dupont, *Chemistry-A European Journal*, 2003, **9**, 3263-3269.
163. W. Zhu and Z. Hou, *Current Inorganic Chemistry*, 2012, **2**, 213-227.
164. G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. Alves and J. Dupont, *Journal of colloid and interface science*, 2006, **301**, 193-204.
165. P. Migowski, D. Zanchet, G. Machado, M. A. Gelesky, S. R. Teixeira and J. Dupont, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 6826-6833.
166. S. Gao, H. Zhang, X. Wang, W. Mai, C. Peng and L. Ge, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 1234.
167. M. Ruta, G. Laurenczy, P. J. Dyson and L. Kiwi-Minsker, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 17814-17819.
168. M. H. Prechtl, J. D. Scholten and J. Dupont, *Molecules*, 2010, **15**, 3441-3461.

169. R. Rajagopal, D. Jarikote, R. Lahoti, T. Daniel and K. Srinivasan, *Tetrahedron letters*, 2003, **44**, 1815-1817.
170. R. Venkatesan, M. H. Prechtel, J. D. Scholten, R. P. Pezzi, G. Machado and J. Dupont, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 3030-3036.
171. K.-S. Kim, D. Demberelnyamba and H. Lee, *Langmuir*, 2004, **20**, 556-560.
172. H. Zhang and H. Cui, *Langmuir*, 2009, **25**, 2604-2612.
173. C. W. Scheeren, J. B. Domingos, G. Machado and J. Dupont, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 16463-16469.
174. C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. Fichtner and S. R. Teixeira, *Inorganic chemistry*, 2003, **42**, 4738-4742.
175. D. Raut, K. Wankhede, V. Vaidya, S. Bhilare, N. Darwatkar, A. Deorukhkar, G. Trivedi and M. Salunkhe, *Catalysis Communications*, 2009, **10**, 1240-1243.
176. L. L. Lazarus, C. T. Riche, B. C. Marin, M. Gupta, N. Malmstadt and R. L. Brutchey, *ACS applied materials & interfaces*, 2012, **4**, 3077-3083.
177. A. I. Bhatt, Á. Mechler, L. L. Martin and A. M. Bond, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 2241-2250.
178. J. M. Obliosca, I. H. J. Arellano, M. H. Huang and S. D. Arco, *Materials Letters*, 2010, **64**, 1109-1112.
179. H. S. Schrekker, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. Schrekker, G. Machado, S. R. Teixeira, J. C. Rubim and J. Dupont, *Journal of colloid and interface science*, 2007, **316**, 189-195.
180. H. Itoh, K. Naka and Y. Chujo, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 3026-3027.
181. X. Bai, X. Li and L. Zheng, *Langmuir*, 2010, **26**, 12209-12214.
182. H. Park, J.-S. Kim, B. G. Choi, S. M. Jo, D. Y. Kim, W. H. Hong and S.-Y. Jang, *Carbon*, 2010, **48**, 1325-1330.
183. C. Borchard-Tuch, *Chemie in unserer Zeit*, 2003, **37**, 436-437.
184. D. Oertel, *Sachstandsbericht zum Monitoring „Nachhaltige Energieversorgung“, Arbeitsbericht*, 2008.
185. G. Eichinger, Google Patents, Editon edn., 2010.
186. M. Yoshio, R. J. Brodd and A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*, Springer, 2009.
187. P. B. Balbuena and Y. Wang, *Solid-Electrolyte Interphase*, 2004.
188. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. Tarascon, *Nature*, 2000, **407**, 496-499.
189. N. Yamakawa, M. Jiang, B. Key and C. P. Grey, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 10525-10536.
190. J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359-367.
191. H. Li, G. Richter and J. Maier, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 736-739.
192. Y.-S. Hu, Y.-G. Guo, W. Sigle, S. Hore, P. Balaya and J. Maier, *Nature materials*, 2006, **5**, 713-717.
193. F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira and G. Amatucci, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**, A1318-A1327.
194. F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey and G. Amatucci, *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, **150**, A1209-A1218.
195. C. Li, L. Gu, S. Tsukimoto, P. A. van Aken and J. Maier, *Adv Mater*, 2010, **22**, 3650-3654.
196. J. Coey, *Endeavour*, 1995, **19**, 146-151.
197. J. Livingston, *MRS Bulletin*, 1996, **21**, 55-59.
198. S. M. Borisov and I. Klimant, *Journal of fluorescence*, 2008, **18**, 581-589.
199. H. Iwanaga, A. Amano, F. Aiga, K. Harada and M. Oguchi, *Journal of alloys and compounds*, 2006, **408**, 921-925.
200. E. BESCHREIBUNG.
201. J. D. Dunlop, M. W. Earl and G. Van Ommering, Google Patents, Editon edn., 1976.

202. P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz and K. Witter, *Journal of applied physics*, 1989, **66**, 756-767.
203. H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-d. Sun, L.-P. You and C.-H. Yan, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 6426-6436.
204. J. Barker and M. Kilner, *Coordination chemistry reviews*, 1994, **133**, 219-300.
205. D. Schuchmann, U. Westphal, S. Schulz, U. Flörke, D. Bläser and R. Boese, *Angewandte Chemie*, 2009, **121**, 821-824.
206. S. Dagorne, I. A. Guzei, M. P. Coles and R. F. Jordan, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**, 274-289.
207. L. R. Sita and J. R. Babcock, *Organometallics*, 1998, **17**, 5228-5230.
208. E. A. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen and J. H. Teuben, *Chemical Communications*, 2000, 497-498.
209. K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer and W. B. Tolman, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, **39**, 284-293.
210. C. Villiers, P. Thuéry and M. Ephritikhine, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, **2004**, 4624-4632.
211. B. S. Lim, A. Rahtu, J.-S. Park and R. G. Gordon, *Inorganic chemistry*, 2003, **42**, 7951-7958.
212. J. P. Coyle, W. H. Monillas, G. P. Yap and S. T. Barry, *Inorganic chemistry*, 2008, **47**, 683-689.
213. H. Li, D. B. Farmer, R. G. Gordon, Y. Lin and J. Vlassak, *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, **154**, D642-D647.
214. S. Schmidt, S. Schulz and M. Bolte, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, **635**, 2210-2213.
215. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Eden Prairie, MN, 1992.
216. D. W. Turner, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1970, **268**, 7-31.
217. S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, Springer, 2003.
218. C. S. Ltd., 2006.
219. D. Briggs and J. T. Grant, *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, IM Publications, 2003.
220. D. A. Shirley, *Physical Review B*, 1972, **5**, 4709-4714.
221. S. Tougaard, *Surface and interface Analysis*, 1997, **25**, 137-154.
222. J. Osswald, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Y. Grin and R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, 2008, **258**, 210-218.
223. J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, U. Wild, Y. Grin and R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, 2008, **258**, 219-227.
224. Z. Li, S. T. Barry and R. G. Gordon, *Inorganic chemistry*, 2005, **44**, 1728-1735.
225. V. Krisyuk, L. Aloui, N. Prud'homme, S. Sysoev, F. Senocq, D. Samélor and C. Vahlas, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2011, **14**, D26-D29.
226. T. J. Whitehorne, J. P. Coyle, A. Mahmood, W. H. Monillas, G. Yap and S. T. Barry, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, **2011**, 3240-3247.
227. K. Schutte, H. Meyer, C. Gemel, J. Barthel, R. A. Fischer and C. Janiak, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3116-3126.
228. G. Makhloufi, K. Schütte and C. Janiak, *Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures*, 2014, **229**, 429-430.
229. A. Roucoux, J. Schulz and H. Patin, *Chemical Reviews*, 2002, **102**, 3757-3778.
230. C. Vollmer, R. Thomann and C. Janiak, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 9722-9727.
231. R. Tilaki and S. Mahdavi, *Applied Physics A*, 2007, **88**, 415-419.
232. V. Amendola and M. Meneghetti, *Physical chemistry chemical physics*, 2009, **11**, 3805-3821.

233. W. F. S. Jolm F. Moulder, Peter E.'Sobol, Kennetlf D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
234. N. von Prondzinski, J. Cybinska and A.-V. Mudring, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 4393-4395.
235. R. N. Grass and W. J. Stark, *Journal of materials chemistry*, 2006, **16**, 1825-1830.
236. Z.-W. Fu, C.-L. Li, W.-Y. Liu, J. Ma, Y. Wang and Q.-Z. Qin, *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**, E50-E55.
237. M. Scariot, D. O. Silva, J. D. Scholten, G. Machado, S. R. Teixeira, M. A. Novak, G. Ebeling and J. Dupont, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 9075-9078.
238. P. Migowski, G. Machado, S. R. Texeira, M. C. Alves, J. Morais, A. Traverse and J. Dupont, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**, 4814-4821.
239. X. Luo, Y. Chen, G.-H. Yue, D.-L. Peng and X. Luo, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **476**, 864-868.
240. Z. Zhang and R. Reddy, EPD Congress 2002 and Fundamentals of Advanced Materials for Energy Conversion, 2002.
241. M. Kosmulski, J. Gustafsson and J. B. Rosenholm, *Thermochimica Acta*, 2004, **412**, 47-53.
242. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochimica Acta*, 2000, **357**, 97-102.
243. C. Li, L. Gu, J. Tong and J. Maier, *ACS nano*, 2011, **5**, 2930-2938.
244. N. O. Nunez and M. Ocana, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 455606.
245. S. Ivanovici, Y. Shubin, X. Feng and K. Müllen, Google Patents, Editon edn., 2013.
246. A. A. Bol, A. Kasry, A. Maarouf, G. J. Martyna, D. M. Newns, R. A. Nistor and G. S. Tulevski, Google Patents, Editon edn., 2013.
247. X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzler, B. R. Appleton and A. F. Hebard, *Nano letters*, 2012, **12**, 2745-2750.
248. X. Wang, L. Zhi and K. Müllen, *Nano letters*, 2008, **8**, 323-327.
249. Y. Li, X. Fan, J. Qi, J. Ji, S. Wang, G. Zhang and F. Zhang, *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**, 1413-1418.
250. G. M. Scheuermann, L. Rumi, P. Steurer, W. Bannwarth and R. Mülhaupt, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 8262-8270.
251. S. Guo and S. Sun, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 2492-2495.
252. D. Marquardt, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2012.
253. Y. Wang, H. Liu, L. Wang, H. Wang, X. Du, F. Wang, T. Qi, J.-M. Lee and X. Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 6839.
254. E. Redel, R. Thomann and C. Janiak, *Inorganic chemistry*, 2008, **47**, 14-16.
255. S. Behrens and S. Essig, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 3811.
256. S. Wegner, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2014.
257. S. Watanabe, H. Seguchi, K. Yoshida, K. Kifune, T. Tadaki and H. Shiozaki, *Tetrahedron Letters*, 2005, **46**, 8827-8829.
258. P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley Online Library, 2008.
259. L. D. X. J. C. Yiliang and G. S. Z. Yuzhong, *Chemical Industry Times*, 2006, **2**, 016.
260. D. X. L. Degang, *Advances in Fine Petrochemicals*, 2006, **5**, 009.
261. F. M. Cabello, D. Tichit, B. Coq, A. Vaccari and N. T. Dung, *Journal of Catalysis*, 1997, **167**, 142-152.
262. D. Jovanovic, R. Radovic, L. Mares, M. Stankovic and B. Markovic, *Catalysis Today*, 1998, **43**, 21-28.
263. D. Goodman, R. Kelley, T. Madey and J. Yates Jr, *Journal of Catalysis*, 1980, **63**, 226-234.
264. R. Voorhoeve and J. Stuiiver, *Journal of catalysis*, 1971, **23**, 243-252.
265. P. Gallezot, P. Cerino, B. Blanc, G. Fleche and P. Fuertes, *Journal of Catalysis*, 1994, **146**, 93-102.

266. R. Voorhoeve and J. Stuiiver, *Journal of catalysis*, 1971, **23**, 228-235.
267. D. B. Williams and C. B. Carter, *The Transmission Electron Microscope*, Springer, 1996.
268. R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, by Richard M. Bozorth, pp. 992. ISBN 0-7803-1032-2. Wiley-VCH, August 1993., 1993, **1**.
269. X. He, W. Zhong, C.-T. Au and Y. Du, *Nanoscale research letters*, 2013, **8**, 446.
270. C. Bean and J. Livingston, *Journal of Applied Physics*, 1959, **30**, S120-S129.
271. M. Mikhaylova, D. K. Kim, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, V. Semenov, T. Tsakalakos and M. Muhammed, *Langmuir*, 2004, **20**, 2472-2477.
272. C. D. G. Soshin Chikazumi, Jr *Physics of Ferromagnetism*, Oxford: Oxford University Press, 1997.
273. A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, by Allan H. Morrish, pp. 696. ISBN 0-7803-6029-X. Wiley-VCH, January 2001., 2001, **1**.
274. J. Crangle and G. M. Goodman, *The Magnetization of Pure Iron and Nickel*, 1971.
275. Z. An, S. Pan and J. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 1346-1351.
276. Y. Mi, D. Yuan, Y. Liu, J. Zhang and Y. Xiao, *Materials chemistry and physics*, 2005, **89**, 359-361.
277. D. Zhang, K. Klabunde, C. Sorensen and G. Hadjipanayis, *Physical Review B*, 1998, **58**, 14167.
278. M. Grass, D. Fischer, M. Mathes, G. Ganteför and P. Nielaba, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, 3810.
279. F. v. Gynz-Rekowski, W. Quester, R. Dietsche, D. C. Lim, N. Bertram, T. Fischer, G. Ganteför, M. Schach, P. Nielaba and Y. D. Kim, *The European Physical Journal D*, 2007, **45**, 409-413.
280. T. Yokoyama, T. Setoyama, N. Fujita, M. Nakajima, T. Maki and K. Fujii, *Applied Catalysis A: General*, 1992, **88**, 149-161.
281. R. L. Augustine and S. K. Tanielyan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, **112**, 93-104.
282. T. J. Pinnavaia, R. Raythatha, J. G.-S. Lee, L. J. Halloran and J. F. Hoffman, *Journal of the American Chemical Society*, 1979, **101**, 6891-6897.
283. D. Teschner, Z. Révay, J. Borsodi, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. Milroy, S. D. Jackson, D. Torres and P. Sautet, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**, 9274-9278.
284. P. Frediani, U. Matteoli, M. Bianchi, F. Piacenti and G. Menchi, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1978, **150**, 273-278.
285. M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner and G. Rayner-Canham, *Allgemeine und anorganische Chemie*, Elsevier, 2004.
286. P. Chou and M. A. Vannice, *Journal of Catalysis*, 1987, **107**, 140-153.
287. G. A. Olah, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, **44**, 2636-2639.
288. M. I. G. S. a. D. B. 2010, 2010.
289. J. M. Ogden, M. M. Steinbugler and T. G. Kreutz, *Journal of power sources*, 1999, **79**, 143-168.
290. K. Fujita, T. Horiba, K. Iwamoto, H. Kawana and K. Tamura, Google Patents, Editon edn., 1983.
291. K. Klier, *Advances in Catalysis*, 1982, **31**, 243-313.
292. G. Natter, *Catalysis*, 1955, **3**, 349.
293. W. Cao, G. Chen, S. Li and Q. Yuan, *Chemical Engineering Journal*, 2006, **119**, 93-98.
294. A. B. Stiles, Google Patents, Editon edn., 1978.
295. S. Mehta, G. Simmons, K. Klier and R. Herman, *Journal of Catalysis*, 1979, **57**, 339-360.
296. K. Waugh, *Catalysis Today*, 1992, **15**, 51-75.
297. G. W. Schoenthal and L. H. Slaugh, Google Patents, Editon edn., 1986.
298. G. Chinchin, K. Waugh and D. Whan, *Applied Catalysis*, 1986, **25**, 101-107.



299. G. Chinchin, P. Denny, D. Parker, M. Spencer and D. Whan, *Applied catalysis*, 1987, **30**, 333-338.
300. G. Chinchin, P. Denny, J. Jennings, M. Spencer and K. Waugh, *Applied Catalysis*, 1988, **36**, 1-65.
301. A. Y. R. Y. B. Kagan, L. G. Liberov, E. V. Slivinskii, G. I. Lin, S. Loktev, A. N. Bashkurov,, *Kinet. Catal.* , 1975, **16**, 810.
302. P. Villa, P. Forzatti, G. Buzzi-Ferraris, G. Garone and I. Pasquon, *Industrial & engineering chemistry process design and development*, 1985, **24**, 12-19.
303. X.-M. Liu, G. Lu, Z.-F. Yan and J. Beltramini, *Industrial & engineering chemistry research*, 2003, **42**, 6518-6530.
304. O. T. S. Vukojević, J.-D. Grunwaldt, C. Kiener and F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7978–7981.
305. M. K. Schröter, L. Khodeir, M. W. van den Berg, T. Hikov, M. Cokoja, S. Miao, W. Grünert, M. Muhler and R. A. Fischer, *Chemical communications*, 2006, 2498-2500.
306. M. K. Schröter, Ruhr-University Bochum, 2007.
307. W. K. Leutwyler, S. L. Bürgi and H. Burgl, *Science*, 1996, **271**, 933-937.
308. W. Little, *Physical Review*, 1964, **134**, A1416.
309. N. Toshima and T. Yonezawa, *New Journal of Chemistry*, 1998, **22**, 1179-1201.
310. H. Bonnemann, R. Brinkmann, P. Britz, U. Endruschat, R. Mortel, U. Paulus, G. Feldmeyer, T. Schmidt, H. Gasteiger and R. Behm, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, **3**, 199-206.
311. L. Dorn, G. Heinze, W. Moller, F. Rubsam and J. Wokulat, Google Patents, Editon edn., 1976.
312. J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic steam reforming*, Springer, 1984.
313. M. E. Dry, *Catalysis today*, 2002, **71**, 227-241.
314. J. Berty, *Applied industrial catalysis*, 1983, **1**, 207.
315. J. Pirie, *Platinum Metals Review*, 1958, **2**, 7-11.
316. L. E. Campbell, Google Patents, Editon edn., 1994.
317. J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont and W. Winiwarter, *Nature Geoscience*, 2008, **1**, 636-639.
318. L. Böhm, *Polymer*, 1978, **19**, 553-561.
319. M. W. Lee, US Patent 2,417,308, Editon edn., 1947.
320. J. E. Penick, Google Patents, Editon edn., 1977.
321. J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. Fichtner and S. R. Teixeira, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 4228-4229.
322. G. A. Somorjai and J. Y. Park, *Topics in Catalysis*, 2008, **49**, 126-135.
323. K. K. M. Armbrüster, M. Behrens, D. Teschner, Y. Grin and R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14745–14747
324. G. W. M. Armbrüster, M. Friedrich, M. Heggen and R. Cardoso-Gil, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 9112–9118.
325. A. Ota, M. Armbrüster, M. Behrens, D. Rosenthal, M. Friedrich, I. Kasatkin, F. Girgsdies, W. Zhang, R. Wagner and R. Schlögl, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **115**, 1368-1374.
326. M. Friedrich, D. Teschner, A. Knop-Gericke and M. Armbrüster, *Journal of Catalysis*, 2012, **285**, 41-47.
327. J. P.-R. B. Bridier, A. Knop-Gericke, R. Schlögl and D. Teschner, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 1379-1383.
328. B. B. a. J. Perez-Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4321-4327.
329. E. N. MARVELL and L. Thomas, *Synthesis*, 1973, **1973**, 457-468.
330. I. Jaffe, M. Segal and A. Efraty, *Journal of organometallic chemistry*, 1985, **294**, c17-c20.

331. M. Quiroga, D. Liprandi, E. Cagnola and P. L'Argenti re, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **326**, 121-129.
332. M. Yan, T. Jin, Y. Ishikawa, T. Minato, T. Fujita, L.-Y. Chen, M. Bao, N. Asao, M.-W. Chen and Y. Yamamoto, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 17536-17542.
333. S. Domínguez-Domínguez,  . Berenguer-Murcia,  . Linares-Solano and D. Cazorla-Amor s, *Journal of Catalysis*, 2008, **257**, 87-95.
334. M. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. Marinas, M. Sempere and F. Urbano, *Applied catalysis*, 1990, **63**, 375-389.
335. A. Sarkany, *Applied Catalysis A: General*, 1997, **149**, 207-223.
336. F. D. H. Arnold, J. Gaube, in: G. Ertl, H. Knoerzinger, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
337. A. Bos and K. Westerterp, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1993, **32**, 1-7.
338. A. Borodzi ski and G. C. Bond, *Catalysis Reviews*, 2006, **48**, 91-144.
339. I. Natori, K. Imaizumi, H. Yamagishi and M. Kazunori, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998, **36**, 1657-1668.
340. J. P. S. a. L. Endres, *Org. Synth.*, 1967, **5**, 285.
341. V. Semikolenov, I. Ilyna and I. Simakova, *Applied Catalysis A: General*, 2001, **211**, 91-107.
342. D. Mei, M. Neurock and C. M. Smith, *Journal of Catalysis*, 2009, **268**, 181-195.
343. Y. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj and J. Blackson, *Journal of Catalysis*, 2001, **203**, 292-306.
344. J. Gr bner, R. Wenzel, G. Fischer and R. Schmid-Fetzer, *Journal of phase equilibria*, 1999, **20**, 615-625.
345. D. Swenson and Y. Chang, *Materials Science and Engineering: B*, 1996, **39**, 52-61.
346. K. Gupta, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2008, **29**, 101-109.
347. H. Okamoto, *Journal of phase equilibria and diffusion*, 2010, **31**, 575-576.
348. H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2008, **29**, 296-296.
349. J. N. Pratt and J. M. Bird, *J. Phase Equilib.*, 1993, **14**, 465-472.
350. K. Schutte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Wiktor, C. Gemel, G. van Tendeloo, R. A. Fischer and C. Janiak, *Nanoscale*, 2014, **6**, 5532-5544.
351. M. C. Kroll, Ruhr-Universität-Bochum, 2014.
352. J. F. Moulder, W. F. Stickle, S. P. E. and K. D. Bomben, eds., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Eden Prairie, Minnesota, 1979.
353. M. Cokoja, H. Parala, M.-K. Schröter, A. Birkner, M. W. van den Berg, W. Gr nert and R. A. Fischer, *Chemistry of materials*, 2006, **18**, 1634-1642.
354. J. D. Scholten, G. Ebeling and J. Dupont, *Dalton Transactions*, 2007, 5554-5560.
355. T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, M. Halbherr, K. Yusenko, M. Cokoja and R. A. Fischer, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 3872-3876.
356. H. W. R. Gerd Rabe, Dietmar Stalke, Frank Pauer and George M. Sheldrick, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1990, **403**, 11-19.
357. M. M. Gerardo Hidalgo, Federico Palacios, Pascual Royo, Ricardo Serrano, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1988, **340**, 37-40.
358. M. Schormann, K. S. Klimek, H. Hatop, S. P. Varkey, H. W. Roesky, C. Lehmann, C. R pken, R. Herbst-Irmer and M. Noltemeyer, *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **162**, 225-236.
359. S. Otsuka and M. Rossi, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1968, 2630.
360. R. J. Jouet, A. D. Warren, D. M. Rosenberg, V. J. Bellitto, K. Park and M. R. Zachariah, *Chemistry of materials*, 2005, **17**, 2987-2996.

## **Anhang 3 zur Promotionsordnung**

aus dem Institut für  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Janiak

Korreferent: Prof Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung:

27. Februar 2015