



HEINRICH HEINE
UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

**Synthese und Untersuchung von
Metall- und Metallfluorid-Nanopartikeln,
Immobilisierung auf kovalenten triazinbasierten
Netzwerken und Katalyse**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Marvin Hinrich Siebels

aus Sande

Düsseldorf, April 2019

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

1. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Christoph Janiak
2. Berichterstatter: Univ.-Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Mai 2019

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides statt, dass die Dissertation von mir selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf erstellt worden ist. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Es wurden keine früheren erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

.....

Ort, Datum

.....

Unterschrift

„Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:

Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.“

Albert Einstein

Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei denjenigen Personen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Dissertationsschrift und meiner gesamten Promotion an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf begleitet und unterstützt haben.

Ganz besonders gilt dieser Dank Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak* für die Überlassung dieses interessanten und herausfordernden Themas und die hervorragende Unterstützung während meiner gesamten Promotion. Vielen Dank für die kompetente und zuverlässige Hilfe während der Anfertigung und des Veröffentlichungsprozesses meiner Publikationen. Ich bedanke mich weiterhin für die vielen konstruktiven Denkanstöße und Diskussionen, auch während der Mitarbeiterseminare. Dadurch ergaben sich im Laufe meiner Promotionszeit viele spannende und neue Aspekte. Vielen Dank für die Freiheit, die Sie mir in der thematischen Gestaltung meiner Projekte gewährt haben.

Herrn *Prof. Dr. Christian Ganter* danke ich für die Übernahme des Korreferats. Vielen Dank für die motivierenden Ideen und Anregungen im Zuge der wöchentlichen Mitarbeiterseminare.

Ein besonderer Dank gilt meinen Nano-Kollegen und Freunden *Beatriz Giesen, Dr. Karsten Klauke, Secil Öztürk, Alexa Schmitz* und *Laura Schmolke* für die amüsanten Gespräche, tollen Nano-Abende und -Feiern und den gemeinsamen schönen Urlaub auf Mallorca. Vielen Dank für die ständige Hilfsbereitschaft, den fachlich anregenden und motivierenden Gesprächen und für die offene und kompetente Zusammenarbeit.

Für die tolle Büroatmosphäre und stetige Unterstützung danke ich meinen Bürokollegen *Cars-ten Schlüsener, Bastian Moll, Phillip Brandt* und *Tobie Matemb Ma Ntep*. Auch meiner ehemaligen Bürokollegin *Anna Kautz* danke ich für die erheiternden Gespräche und freundliche Arbeitsatmosphäre. *Dr. Susann Wegner* danke ich für die stetige Hilfsbereitschaft, freundschaftliche Zusammenarbeit sowie den fachlichen und motivierenden Austausch. Weiterhin bin ich *Ilka Simon* für den freundlichen und fachlichen Austausch dankbar, auch im Rahmen verschiedener wissenschaftlicher Konferenzen.

Des Weiteren möchte ich mich bei *Dr. Karsten Klauke* und *Beatriz Giesen* für die kompetente und freundliche Zusammenarbeit während der Nano-Praktika bedanken. Auch bin ich *Beatriz Giesen, Ilka Simon, Dr. Susann Wegner, Dr. Karsten Klauke, Jörg Thomas* und *Dr. Juri Barthel* für die Einarbeitung und für das gemeinsame Messen an den Transmissionselektronenmikroskopen am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in Düsseldorf und am Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich sehr dankbar. Meinem Bachelorstudenten *Kurt Schiefelbein* und meiner Masterstudentin *Stefanie Bügel* danke ich für die engagierte und freundliche Mitarbeit.

Für den Beitrag zur instrumentellen Analytik danke ich *Laura Schmolke* für die IC und KFT Analysen sowie *Alexa Schmitz* für die thermogravimetrischen Bestimmungen meiner Proben. Weiterhin danke ich *Laura Schmolke* und *Dr. Susann Wegner* für die zeitaufwendigen Messungen an der ESCA (XPS). *Carsten Schlüsener* danke ich für die vielen Messungen am REM. *Annette Ricken* bin ich für die AAS-Messungen und *Ralf Bürgel* für die GC-MS Analysen meiner Katalyseproben sehr dankbar. *Lukas Mai* von der Ruhr-Universität-Bochum, Arbeitskreis *Prof. Dr. Anjana Devi* möchte ich für die Bereitstellung der Präkursorsubstanzen $Gd(amd)_3$ und $Er(amd)_3$ danken. *Dr. Junpei Yue* von der Justus-Liebig-Universität Gießen, Arbeitskreis *Prof. Dr. Bernd Smarsly* und *Yu-Xuan Xiao* von der Wuhan University of Technology, China, Arbeitskreis *Prof. Dr. Xiao-Yu Yang* bin ich für die elektrochemischen Messungen meiner Proben dankbar.

Meinen sehr guten Freunden *Franziska Tschöpe*, *Marius Gapp*, *Patricia Meeser*, *Stavros Germanos*, *Johanna Busching*, *Tina Kamrath*, *Martin Florkiewicz*, *Daniel Dimitrijevic*, *Marius Schmerbeck* und *Maximilian Purucker* bin ich für die vielen schönen Momente und für die aufregende Zeit, außerhalb meiner Promotion sehr dankbar.

Mein allergrößter Dank gilt meiner Familie für den Rückhalt, der Liebe und jeglicher Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit. Besondere Erwähnung verdienen meine Eltern *Hinrich* und *Karin Siebels*, meine Schwester *Sabrina Siebels* mit *Tanja* und *Juna Siebels*. Ein besonderer Dank gilt auch *Jonas Forster* für den stetigen Rückhalt und für die vielen wertvollen Diskussionen. Danke, dass ihr immer für mich da seid. Meiner lieben Großmutter, *Oma Annette* danke ich für die immer positive und herzliche Unterstützung. Ich werde dich nie vergessen!

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-------------|
| I. Publikationsliste und Anteile an den Publikationen | II |
| II. Kurzfassung..... | VI |
| III. Abstract..... | VII |
| IV. Abkürzungsverzeichnis | VIII |
| 1. Einleitung..... | 1 |
| 1.1. Metall-Nanopartikel..... | 1 |
| 1.2. Seltenerdmetall- und Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel..... | 4 |
| 1.3. Ionische Flüssigkeiten | 5 |
| 1.4. Kovalente triazinbasierte Netzwerke..... | 7 |
| 2. Motivation und Ziel..... | 11 |
| 3. Kumulativer Teil | 12 |
| 3.1. Synthesis of rare-earth metal and rare-earth metal-fluoride nanoparticles in ionic liquids and propylene carbonate | 13 |
| 3.2. Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction | 43 |
| 4. Unveröffentlichte Arbeit..... | 86 |
| 4.1. Synthese und Charakterisierung von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 | 86 |
| 4.2. Experimentalteil | 92 |
| 4.2.1. Verwendete Chemikalien | 92 |
| 4.2.2. Geräte und Messparameter | 92 |
| 4.2.2.1. Elementaranalyse | 92 |
| 4.2.2.2. Pulverröntgendiffraktometrie (P-XRD)..... | 92 |
| 4.2.2.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 92 |
| 4.2.2.4. Stickstoffsorptionsmessungen (N ₂ -Sorption) | 92 |
| 4.2.2.5. Thermogravimetrische Analyse (TGA) | 93 |
| 4.2.3. Präparativer Teil | 93 |
| 5. Zusammenfassung..... | 94 |
| 6. Literaturverzeichnis | 102 |

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2016 bis April 2019 an der Heinrich-Heine-Universität im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Christoph Janiak* angefertigt.

I. Publikationsliste und Anteile an den Publikationen

Kai Schütte, Juri Barthel, Manuel Endres, Marvin Siebels, Bernd Smarsly, Junpei Yue, Christoph Janiak: „*Synthesis of metal nanoparticles and metal fluoride nanoparticles from metal amidinate precursors in 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids and propylene carbonate*“ *ChemistryOpen* **2017**, 6, 137–148. DOI: 10.1002/open.201600105

Anteile an der Publikation:

- Finale Literaturrecherche, Verschriftlichung und Anpassung des von Herrn *Dr. Kai Schütte* vorangefertigten Manuskripts sowie finale Zusammenstellung der von Herrn *Dr. Kai Schütte* und *Manuel Endres* durchgeführten Experimente. Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision).
- Korrekte Formanpassung aller von Herrn *Dr. Kai Schütte* bereitgestellten Abbildungen und Tabellen.
- Kommunikation und finale Abstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den externen Kooperationspartnern Herrn *Prof. Dr. Bernd Smarsly* und Herrn *Dr. Junpei Yue* von der Justus-Liebig-Universität Gießen sowie Herrn *Dr. Juri Barthel* vom Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich.
- Die elektrochemischen Messungen, die Auswertung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden von Herrn *Prof. Dr. Bernd Smarsly* und Herrn *Dr. Junpei Yue* beigetragen.
- Die Unterstützung bei den TEM-Messungen erfolgte über Herrn *Dr. Juri Barthel*.
- Die Korrekturen und die konstruktive Durchsicht des Manuskripts erfolgten über Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak*.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „*ChemistryOpen*“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak*.

Marvin Siebels, Lukas Mai, Laura Schmolke, Kai Schütte, Juri Barthel, Junpei Yue, Jörg Thomas, Bernd M. Smarsly, Anjana Devi, Roland A. Fischer, Christoph Janiak: „*Synthesis of Rare Earth Metal and Rare Earth Metal Fluoride Nanoparticles in Ionic Liquids and Propylene Carbonate*”

Beilstein J. Nanotechnol. **2018**, 9, 1881–1894. DOI: 10.3762/bjnano.9.180

Anteile an der Publikation:

- Synthese der Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel PrF_3 , EuF_3 , GdF_3 , ErF_3 und Seltenerdmetall-Nanopartikel Pr^0 , Gd^0 , Er^0 und selbständige Charakterisierung (TEM, TEM-EDX, SAED, P-XRD) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, ^1H - und ^{13}C -NMR) der ionischen Flüssigkeiten $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ sowie Auswertung der Ergebnisse.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisions Scheins.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Frau Prof. Dr. Anjana Devi und Herrn Lukas Mai von der Ruhr-Universität-Bochum, Herrn Prof. Dr. Bernd M. Smarsly und Herrn Dr. Junpei Yue von der Justus-Liebig-Universität Gießen, Herrn Prof. Dr. Roland A. Fischer von der Technischen Universität München, Herrn Dr. Juri Barthel vom Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich sowie Herrn Jörg Thomas vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf.
- Die Synthesen der Präkursorsubstanzen $\text{Gd}(\text{amd})_3$ und $\text{Er}(\text{amd})_3$ wurden von Herrn Lukas Mai durchgeführt.
- Die elektrochemischen Messungen, die Auswertung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden von Herrn Prof. Dr. Bernd Smarsly und Herrn Dr. Junpei Yue beigetragen.
- Herr Prof. Dr. Roland A. Fischer leistete einen schriftlichen Beitrag in Form eines Passus in der Einleitung und in der Schlussfolgerung.
- Die Unterstützung bei den TEM-Messungen erfolgte über Herrn Dr. Juri Barthel und Herrn Jörg Thomas.
- Herr Dr. Kai Schütte führte die STEM und P-XRD Messungen von PrF_3 , die TEM, P-XRD und EDX-Messungen von EuF_3 sowie die TEM-Messungen von Pr^0 durch. Folgeexperimente und Analysen sowie die Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig durchgeführt.

- Die Analyse der Proben mittels XPS erfolgte durch Frau *Laura Schmolke*. Die Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der XPS Ergebnisse wurden eigenständig durchgeführt.
- Unterstützung bei den IC und KFT Messungen erfolgte über Frau *Laura Schmolke* und Frau *Sandra Nießing* von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- Die Korrekturen und die konstruktive Durchsicht des Manuskripts erfolgten über Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak*.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „Beilstein Journal of Nanotechnology“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak*.

Marvin Siebels, Carsten Schlüsener, Jörg Thomas, Yu-Xuan Xiao, Xiao-Yu Yang, Christoph Janiak: „*Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction*“
J. Mater. Chem. A **2019**, accepted. DOI: 10.1039/c8ta12353e

Anteile an der Publikation:

- Synthese von CTF-1, Charakterisierung, Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, ^1H - und ^{13}C -NMR) der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] sowie Auswertung der Ergebnisse.
- Synthese der Kompositnanomaterialien Ru@CTF-1, Rh@CTF-1, Ir@CTF-1, Pt@CTF-1 und selbständige Charakterisierung (TEM, TEM-EDX, SAED, P-XRD) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Planung und Durchführung aller Katalysereaktionen sowie Charakterisierung, Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts und Durchführung weiterer Experimente, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisions Scheins.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn *Prof. Dr. Xiao-Yu Yang* und Herrn *Yu-Xuan Xiao* von der Wuhan University of Technology, China sowie Herrn *Jörg Thomas* vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf.
- Die elektrochemischen Messungen, die Auswertung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden von Herrn *Prof. Dr. Xiao-Yu Yang* und Herrn *Yu-Xuan Xiao* beigetragen.

- Die Analyse der Proben mittels REM und REM-EDX erfolgte durch Herrn *Carsten Schlüsener*. AAS Messungen wurden von Frau *Annette Ricken* von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Auswertung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig vorgenommen.
- Die thermogravimetrischen Analysen wurden von Frau *Alexa Schmitz* von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Die Darstellung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig vorgenommen.
- Unterstützung bei den Sorptionsmessungen erfolgte über Herrn *Carsten Schlüsener*, bei den IC und KFT Messungen über Frau *Laura Schmolke*.
- Die Korrekturen und die konstruktive Durchsicht des Manuskripts erfolgten über Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak*.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „Journal of Materials Chemistry A“ und die Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak*.

Laura Schmolke, Swantje Lerch, Mark Bülow, Marvin Siebels, Alexa Schmitz, Jörg Thomas, Gerhard Dehm, Christoph Held, Thomas Strassner, Christoph Janiak: „*Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids*“
Nanoscale **2019**, *11*, 4073–4082. DOI: 10.1039/c8nr10286d

Eigenanteile an der Publikation:

- Messung der Proben mittels TEM und SAED am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf und am Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich.
- Durchsicht und Korrektur als Co-Autor des finalen Manuskripts.

Eswaran Muthusankar, Marvin Siebels, Dhanusuraman Ragupathy, Christoph Janiak, Asamanjoy Bhunia: „*A Porous Covalent Triazine-Based Framework Material for High Performance Supercapacitors*“
in preparation

Eigenanteile an der Publikation:

- Synthese von CTF-Py-600, CTF-Py-700, CTF-700 sowie Auswertung und Darstellung der Analyseergebnisse (REM, Elementaranalyse, P-XRD, TGA, Stickstoffsorption).
- Kommunikation mit dem Kooperationspartner Herrn *Dr. Asamanjoy Bhunia* von der DST-Inspire Faculty, Indien.

II. Kurzfassung

Im Zuge dieser Doktorarbeit wurde die Synthese und Charakterisierung verschiedener Metall-Nanopartikel (M-NPs), Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel (engl. rare earth metal fluoride nanoparticles, REF₃-NPs) und Kompositnanomaterialien durchgeführt. Darüber hinaus wurden ausgewählte NPs und Kompositmaterialien hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Das übergeordnete Thema wurde in zwei Forschungsschwerpunkte unterteilt.

Der Fokus des ersten Forschungsschwerpunkts lag in der Darstellung und umfassenden Charakterisierung phasenreiner REF₃-NPs und nicht-oxidierter Seltenerdmetall-Nanopartikel (RE-NPs), für RE = Pr, Eu, Gd und Er. Die Synthesen der REF₃-NPs und RE-NPs wurden mittels mikrowelleninduzierter Zersetzung der Metallamidinate RE(amd)₃ (RE = Pr(III), Gd(III), Er(III)) und Europium(III) Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat) durchgeführt. Als Reaktionsmedium wurden die ionischen Flüssigkeiten (ILs) 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat ([BMIm][BF₄]) und 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([BMIm][NTf₂]) sowie das organische Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) verwendet. In Abhängigkeit des Reaktionsmediums wurden PrF₃-, EuF₃-, GdF₃- und ErF₃-NPs, in der fluoridhaltigen IL [BMIm][BF₄] oder reine nicht-oxidierte (und nicht-fluorierte) RE-NPs, für RE = Pr⁰, Gd⁰, Er⁰, synthetisiert in [BMIm][NTf₂] oder PC erhalten. Die Ergebnisse zur mikrowelleninduzierten Synthese der phasenreinen REF₃- und RE-NPs eröffnen neue Anwendungsmöglichkeiten reiner Seltenerdmetall-NPs und Anwendungen elektrochemischer Natur.

Im Rahmen des zweiten Forschungsschwerpunkts wurden Kompositmaterialien, bestehend aus Edelmetall-NPs (Edelmetall = Ru, Rh, Ir, Pt) und des mikroporösen Trägermaterials CTF-1 (engl. covalent triazine-based framework, CTF) hergestellt und charakterisiert. Des Weiteren wurden die Materialien hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht. Die NP-Synthese und gleichzeitige Immobilisierung der Nanopartikel auf CTF-1, wurde mittels Mikrowellenstrahlung, ausgehend ihrer binären Metall(0)carbonyle (Metall = Ru, Rh, Ir) oder Platin(II)acetylacetonat (Pt(acac)₂), in den ILs [BMIm][NTf₂], [BMIm][BF₄] oder PC durchgeführt. Die Verwendung von schwach koordinierenden ILs oder PC als Reaktionsmedium, kann als Schlüssel für die Synthese und erfolgreiche Immobilisierung von M-NPs auf CTF gesehen werden. Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung von Ru@CTF-1, Rh@CTF-1, Ir@CTF-1 und Pt@CTF-1 wurden die Komposite hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität geprüft. Rh@CTF-1 erwies sich als hochaktiver ($\sim 31000 \text{ mol Cyclohexan} \cdot (\text{mol Rh})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) heterogener Katalysator für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan. In Kooperation mit der Wuhan University of Technology wurden Rh@CTF-1 und Pt@CTF-1 für die Anwendung als Elektrokatalysator der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) eingesetzt. Im Vergleich zu Pt@CTF-1 und dem kommerziell erhältlichen Katalysator Pt/C, zeigte Rh@CTF-1 eine überlegende HER-Aktivität.

III. Abstract

In this thesis, the synthesis and characterization of various metal nanoparticles (M-NPs), rare earth metal fluoride nanoparticles ($\text{REF}_3\text{-NPs}$) and composite nanomaterials were performed. In addition, selected composite materials and NPs were investigated for their catalytic activities and electrochemical properties. The topic has been divided into two research focuses.

The research focus of the first part was the synthesis and characterization of phase pure $\text{REF}_3\text{-NPs}$ and non-oxidized rare earth metal nanoparticles (RE-NPs), for RE = Pr, Eu, Gd and Er. The syntheses of the $\text{REF}_3\text{-NPs}$ and RE-NPs were completed by microwave-induced decomposition of the metal amidinates $\text{RE}(\text{amd})_3$ (RE = Pr, Gd, Er) and tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) in the ionic liquids (ILs) 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$), 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$) or in propylene carbonate (PC). Depending on the used reaction media, phase pure $\text{PrF}_3\text{-}$, $\text{EuF}_3\text{-}$, $\text{GdF}_3\text{-}$, and $\text{ErF}_3\text{-NPs}$ were obtained in the fluoride-donating IL $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ or oxide-free RE-NPs (RE = Pr^0 , Gd^0 and Er^0), synthesized in the hydrophobic IL $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ or in PC respectively. The results of the microwave-induced synthesis of phase pure $\text{REF}_3\text{-}$ and RE-NPs may open new avenues for applications of pure RE-NPs and understanding of electrochemical nature.

In the second research focus, composite materials consisting of noble metals NPs (noble metal = Ru, Rh, Ir, Pt) and the microporous supporting material CTF-1 (covalent triazine-based framework, CTF) were synthesized, characterized and their catalytic activity investigated. The NP synthesis and simultaneous immobilization of the NPs on CTF-1 was performed by rapid microwave induced decomposition of their binary metal(0) carbonyls for Ru, Rh and Ir or platinum(II) acetylacetonate ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) in the ILs $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$, $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ or in PC. The use of weakly coordinating IL or PC as reaction medium can be seen as a key to the synthesis and successful deposition of M-NPs on the CTF. After synthesis and characterization of Ru@CTF-1 , Rh@CTF-1 , Ir@CTF-1 and Pt@CTF-1 , the composites were tested for their catalytic activities. Among them Rh@CTF-1 composite nanomaterial proved to be a highly active ($\sim 31000 \text{ mol cyclohexane} \cdot (\text{mol Rh})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene to cyclohexane. In cooperation with the Wuhan University of Technology, China, Rh@CTF-1 and Pt@CTF-1 composite nanomaterial was used as electrocatalyst for hydrogen evolution reaction (HER). Compared to Pt@CTF-1 and the commercial Pt/C catalyst, Rh@CTF-1 displayed a superior HER activity.

IV. Abkürzungsverzeichnis

Physikalische Einheiten

| | |
|------|--|
| Å | Ångström ($1 \text{ Å} = 100 \text{ pm}, 1 \text{ pm} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ m}$) |
| A | Ampere (SI-Einheit der elektrischen Stromstärke) |
| bar | Bar ($1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$) |
| °C | Grad Celsius ($0 \text{ °C} = 273,15 \text{ K}$) |
| g | Gramm (SI-Einheit der Masse) |
| L | Liter |
| min | Minute (60 s) |
| mL | Milliliter (10^{-3} L) |
| mmol | Millimol (10^{-3} mol) |
| mol | Mol (SI-Einheit der Stoffmenge ($6.02 \cdot 10^{23}$ Teilchen)) |
| nm | Nanometer ($1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$) |
| ppm | parts per million |
| V | Volt (SI-Einheit der elektrischen Spannung) |
| W | Watt (SI-Einheit der Leistung ($1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$)) |

Sonstige Abkürzungen

| | |
|------------------|---|
| Ø | Durchschnitt |
| bspw. | beispielsweise |
| bzw. | beziehungsweise |
| bzgl. | bezüglich |
| engl. | englisch |
| et al. | und andere |
| Gew.-% | Gewichtsprozent |
| ggf. | gegebenenfalls |
| IL(s) | Ionische Flüssigkeit(en) |
| Lit. | Literatur |
| max. | maximal |
| (M-)NPs | (Metall-)Nanopartikel |
| RE | Seltenerdmetall |
| REF ₃ | Seltenerdmetallfluorid |
| RTILs | room temperature ionic liquids |
| SI | Système international d'unités (Internationales Einheitssystem) |
| theor. | theoretisch |
| u. a. | unter anderem |

1. Einleitung

1.1. Metall-Nanopartikel

Seit der Entwicklung der modernen Elektronenmikroskopie, Ende der 1950er Jahre, beschäftigt sich die Wissenschaft gezielt mit der Synthese, Anwendung und Wirkung von Metall-Nanopartikeln (M-NPs) und anderen nanopartikulären Strukturen und Materialien.^[1,2] Die daraus begründete Nanotechnologie deckt eine Vielzahl interdisziplinärer Forschungsthemen ab, die aus den Bereichen des Ingenieurwesens, der Biologie, Physik und Chemie stammen.^[3-7] Dadurch stellt die Nanotechnologie einen immer wichtiger werdenden Zweig der modernen Wissenschaft dar und zählt mittlerweile zu den Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts.^[8,9]

Der Begriff „Nano“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet „Zwerg“ oder „zwerghaft“.^[10] Demnach werden Partikel und Strukturen definitionsgemäß als „Nano“ klassifiziert, wenn deren Größenordnung zwischen 1 und 100 nm liegt.^[8] In **Abbildung 1.1.-1** ist eine Längenskala dargestellt, die die Größe verschiedener Naturstoffe, vergleichend mit der Größe eines Nanomaterials aufzeigt.^[11]

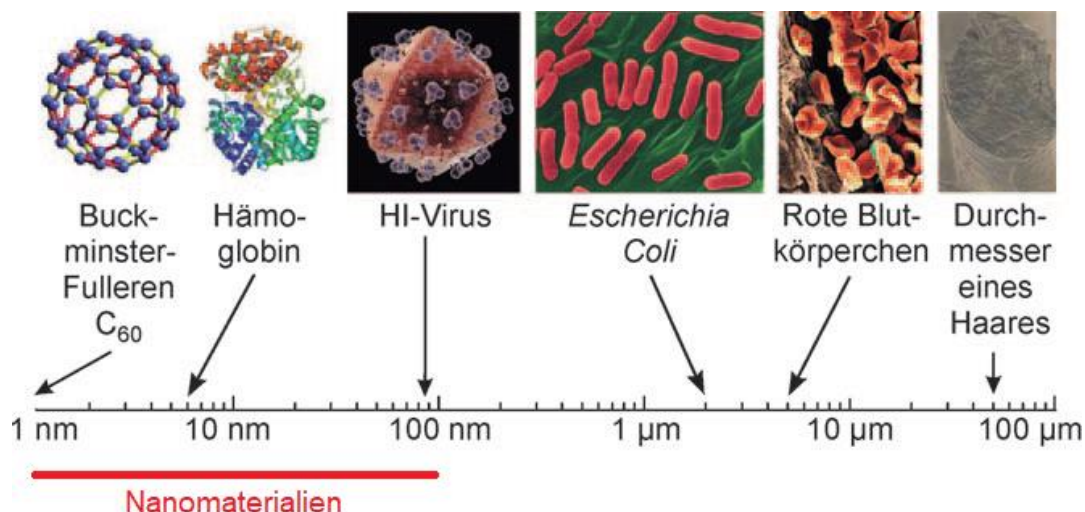


Abbildung 1.1.-1: Längenskala zur Einordnung von Nanomaterialien. Entnommen aus Referenz [10] © 2010 mit Erlaubnis von WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Zur Synthese von M-NPs wird grundsätzlich zwischen zwei Herstellungsverfahren unterschieden: das Top-Down- und Bottom-Up Verfahren.^[12,13] Die Top-Down Methode umfasst jene Prozesse, bei denen makroskopische Materialien und Strukturen in Nanogröße zerkleinert werden.^[14] Beim Bottom-Up Verfahren werden Nanomaterialien aus ihren molekularen oder atomaren Vorläuferverbindungen, sogenannten Präkursoren sukzessiv aufgebaut.^[15] In folgender **Abbildung 1.1.-2** sind die Verfahren vereinfacht gegenübergestellt.^[16]

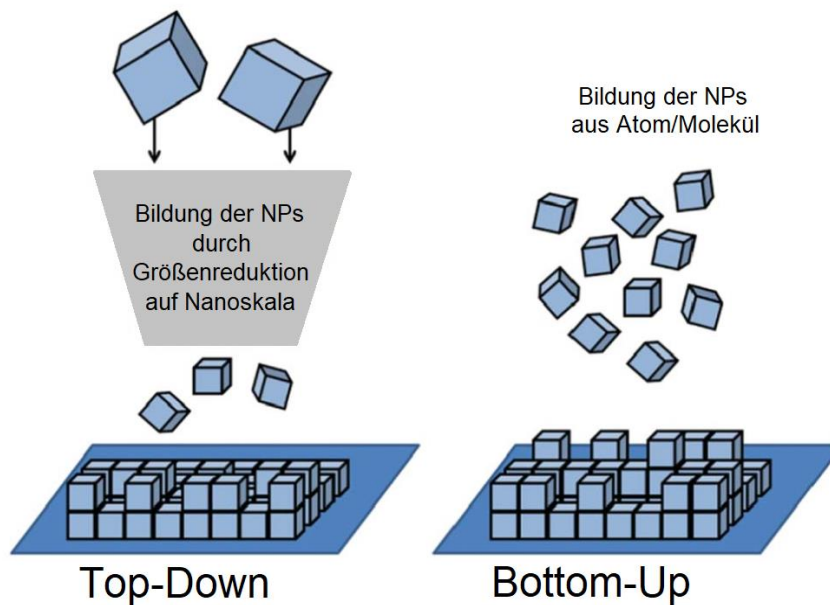


Abbildung 1.1.-2: Vereinfachte Darstellung des Top-Down- und Bottom-Up Verfahrens, in Anlehnung an Referenz [16] © 2013 mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Im Zuge der Top-Down Methode erfolgt die Größenreduktion makroskopischer Materialien durch Ätzen, Mahlen oder anderen mechanischen Verfahren.^[17,18] Der Zerkleinerungsprozess wird u. a. mithilfe von Wolframcarbid- oder Edelstahlkugelmöhlen, nanolithographischen Verfahren, Laserablation oder Ultraschallverfahren durchgeführt.^[19] Aufgrund der rein mechanischen und lösungsmittelfreien Zerkleinerung des Bulk Materials, können mit der Top-Down Methode nahezu reine NPs erhalten werden. Da die Produkte nanopartikulär vorliegen, müssen auch marginale Verunreinigungen berücksichtigt werden, die bspw. durch Abrieb der Wolframcarbid- oder Edelstahlkugeln entstehen.^[20] Zudem ist eine gezielte Kontrolle der Größe, Größenverteilung und Morphologie der NPs mithilfe des Top-Down Verfahrens nur schwer möglich.^[21]

Die Bildung nanopartikulärer Partikel, ausgehend ihrer Präkursorverbindungen, erfolgt bei der Bottom-Up Methode bspw. durch Aerosolverfahren und Verfahren in der Flüssigphase.^[22,23] Insbesondere die Synthesen in der Flüssigphase, wie Fällungsreaktionen stellen einen wesentlichen Teil der Bottom-Up Verfahren dar.^[24,25] Nach dieser Methode können M-NPs bspw. durch mikrowelleninduzierte Zersetzung ihrer Präkursorverbindungen erhalten werden.^[26-28] Im Gegensatz zum Top-Down Verfahren, lässt sich mithilfe der Bottom-Up Methode, durch Variation der Reaktionsbedingungen und eingesetzten Chemikalien gezielt die Größe, Größenverteilung und Morphologie der Partikel steuern.^[29] Die Größe der M-NPs kann so durch die Wahl des Präkursors, Reduktionsmittels, pH-Wertes und der Reaktionstemperatur beeinflusst werden.^[29] Der Einsatz von Präkursoren, Stabilisatoren, Reduktions- und Lösungsmitteln bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass diese nach der Synthese ggf. als Verunreinigung anfallen und durch aufwendige Aufreinigungsmaßnahmen wieder entfernt werden müssen.

Aufgrund ihrer geringen Größe (<100 nm) besitzen M-NPs im Vergleich zu ihrem makroskopischen Körper besondere physiochemische Eigenschaften. Die Partikelgröße kann u. a. die optischen-, elektrischen-, magnetischen- und katalytischen Eigenschaften eines Materials beeinflussen.^[10,30,31] Auch die chemische Reaktivität^[32] und der Schmelzpunkt^[33,34] eines Materials sind abhängig von der Größe. Demnach lassen sich die Materialeigenschaften durch die Veränderung der Partikelgrößen gezielt beeinflussen. Grund dafür ist das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen.^[11] Wird Bulkmaterial in Nanogröße zerkleinert, verringert sich die Anzahl der Atome im Inneren des Partikels, während sich die Anzahl der Atome an der Oberfläche erhöht.^[16,35] Da die Atome an der Oberfläche keine direkten Bindungspartner besitzen, nimmt mit abnehmender Partikelgröße die Oberflächenenergie, im Vergleich zur Gesamtenergie zu. Da die Vergrößerung der Oberfläche energetisch ungünstig ist, kann es sowohl zum Wachstum als auch zur Agglomeration der M-NPs kommen. Um diesem Prozess entgegenzuwirken, können Stabilisatoren der NP Synthese zugesetzt werden.^[8] Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden ionische Flüssigkeiten als Stabilisierungsreagenz eingesetzt, die gleichzeitig als Lösungsmittel und Reaktionsmedium fungierten (siehe dazu **Kapitel 1.3. Ionische Flüssigkeiten**).

In Anbetracht ihrer spezifischen physiochemischen Eigenschaften werden M-NPs in den verschiedensten Disziplinen eingesetzt, u. a. in der Medizin und Biotechnologie,^[36] Photovoltaik,^[37] Sensorik,^[38] Datenspeicherung^[39] und in der Optik sowie Optoelektronik.^[40] Durch den Zusatz von M-NPs in Baustoffen,^[41] Farben und Lacken,^[42] Kosmetika,^[43] Verpackungsmaterialien und Kleidungen^[44] lassen sich deren Eigenschaften gezielt verändern und verbessern. Auch die Anwendung metallischer NPs in der Katalyse nimmt in den heutigen Industrie- und Forschungssektoren eine bedeutende Rolle ein.^[45] Eines der zentralen Gebiete der Katalyse stellen Hydrierungsreaktionen dar.^[45] Vor allem die Hydrierung von Benzol nimmt eine wesentliche Rolle in der Erdölindustrie und Produktion von Cyclohexan ein, da der Aromatengehalt in Dieselmotoren gesetzlich streng nach Umweltvorschriften geregelt ist.^[46-49] Edelmetallkatalysatoren die bspw. aus Ruthenium-, Rhodium- oder Palladium-NPs bestehen, erzielen häufig hohe Umsätze und sind oft recycelbar.^[50,51] Insbesondere Rhodium-NPs sind für ihre sehr hohe katalytische Aktivität bei Hydrierungen ungesättigter Verbindungen bekannt.^[52,53] Auch der Einsatz immobilisierter M-NPs in der Katalyse wird in der Literatur immer öfter diskutiert.^[54,55] Neben monometallischen-, sind auch bimetallische NPs interessant für den Einsatz in der Katalyse. Schütte *et al.* erzielten hohe Umsätze und Selektivitäten bei der Semihydrierung von 1-Oktin und Diphenylacetylen mit Ni/Ga-NPs als Katalysator.^[56]

1.2. Seltenerdmetall- und Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel

Seit dem 18. Jahrhundert beschäftigt sich die Wissenschaft mit den Metallen der Seltenen Erden.^[57] Aufgrund ihrer spezifischen physiochemischen Eigenschaften finden die Seltenerdmetalle breite Anwendung u. a. in der Biomedizin, Materialwissenschaft und in der modernen Chemie.^[58-60] Praseodym bspw. findet Anwendung in Legierungen mit Bor und Eisen in Hochleistungsdauermagneten.^[61] Europium wird als rotes Chromophor in Plasma- und LED-Fernsehern eingesetzt.^[62] Als Legierungselement in modernen Akkumulatoren kommt Lanthan zum Einsatz.^[63] Gadoliniumhaltige Komplexe werden als Kontrastmittel (GdCAs) in der Magnetresonanztomographie (MRT) verwendet, um einen verbesserten Bildkontrast zu ermöglichen.^[64]

Ein besonderes Augenmerk liegt in der Darstellung und Anwendung von Seltenerdmetall-NPs (engl. rare earth metal nanoparticles, RE-NPs). Zur nasschemischen Synthese von NPs aus Seltenerdmetallen, seltenerdmetallhaltigen Legierungen oder intermetallischen Phasen liegen nur wenige Berichte vor. Die Synthese von oxidfreien RE-NPs unter nasschemischen Bedingungen wurde erstmals von Wagner *et al.* beschrieben, wobei die Reduktion von $GdCl_3$ in THF-Lösung erfolgte.^[65] Skalierbare luft- und wasserstabile Kern-Hülle $Gd@Au$ -NPs wurden unter Verwendung der gleichen Strategie erhalten.^[66] Alivisatos *et al.* berichteten über die Synthese von Pt_3Y und anderen sogenannten intermetallischen NPs.^[67] Die Synthese gelang unter Verwendung einer Schmelze des Reduktionsmittels (Na/K) BEt_3H und lösungsmittelfreien Bedingungen.^[67] Anwendung finden seltenerdmetallhaltige Nanophasen bspw. als neuartiges Material für verschiedene katalytische Reaktionen.^[68] Im Zuge der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) erwiesen sich Pt_3Y und Pt_5Gd , im Vergleich zu Pt als katalytisch sehr aktiv.^[69] Aufgrund der hohen Reduktionspotentiale der Seltenerdmetallionen ist die chemische Reduktion eines seltenerdmetallhaltigen Präkursors zu RE^0 experimentell schwierig umzusetzen. Zudem ist die Verhinderung einer Oxidation der RE-NPs, nach durchgeführter nasschemischer Synthese bisher nicht möglich.

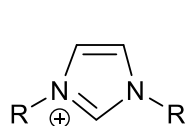
Neben rein metallischen RE-NPs sind Seltenerdmetallfluorid-NPs (REF_3 -NPs) interessant für den Einsatz in der Industrie und Forschung.^[70] Aufgrund ihrer einzigartigen optischen, magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften, werden REF_3 -NPs bspw. in Festkörperlasern und dreidimensionalen Flachbildschirmen eingesetzt.^[71] Des Weiteren sind sie interessant als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien.^[70] Die Synthese phasenreiner Seltenerdmetallfluorid-NPs erwies sich jedoch oft als problematisch.^[71,72]

1.3. Ionische Flüssigkeiten

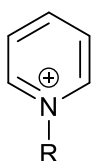
Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts wurden ionische Flüssigkeiten (engl. ionic liquids, ILs) erstmals synthetisiert und in der Literatur diskutiert.^[73] Doch erst seit Anfang der 1990er Jahre beschäftigt sich die Wissenschaft intensiv mit dem Potenzial der flüssigen Salze.^[74] Die Substanzklasse der ILs hat sich seitdem fest in die moderne Chemie etabliert und nimmt in den heutigen Industrie- und Forschungssektoren eine wesentliche Rolle in vielen wichtigen chemischen Prozessen und Produkten ein.^[75,76]

Definitionsgemäß liegt der Schmelzpunkt ionischer Flüssigkeiten bei Temperaturen unterhalb 100 °C.^[77] ILs, die bereits bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegen, werden als „room temperature ionic liquids“ (RTILs) klassifiziert.^[78] Im Allgemeinen bestehen ILs aus schwach koordinierenden anorganischen und organischen Ionenpaaren.^[8] Dadurch besitzen ILs eine hohe Ladungsdichteverteilung, hohe Polarität und eine hohe Dielektrizitätskonstante. Der niedrige Schmelzpunkt der ILs wird durch Effekte der Ladungsdelokalisierung und sterische Effekte der Ionenpaare erklärt, wodurch die Ausbildung eines stabilen Kristallgitters verhindert wird. ILs besitzen einen zu vernachlässigen Dampfdruck, sind thermisch und elektrochemisch stabil und zeigen gute Lösungseigenschaften. Des Weiteren sind ILs nicht brennbar und besitzen eine hohe Wärmeleitfähigkeit.^[76] Durch Variation der Ionenpaare lassen sich deren chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Viskosität und Schmelzpunkt gezielt auf die Anforderungen eines bestimmten Systems verändern und einstellen. Infolgedessen werden ILs auch als „Designer Solvents“ bezeichnet.^[8,79,80] Die **Abbildung 1.3.-1** zeigt die in der Literatur am häufigsten diskutierten Anionen und Kationen ionischer Flüssigkeiten.

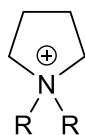
Kationen:



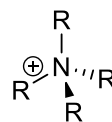
Imidazolium-Ion



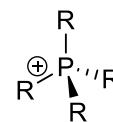
Pyridinium-Ion



Pyrrolidinium-Ion



Ammonium-Ion

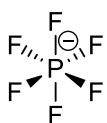


Phosphonium-Ion

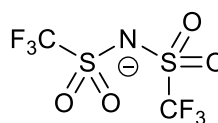
Anionen:



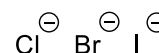
Tetrafluoroborat-Ion



Hexafluorophosphat-Ion



Bis(trifluormethylsulfonyl)imid



Halogenide

Abbildung 1.3.-1: Strukturformeln gängiger IL-Kationen und -Anionen.^[81,82]

Aufgrund ihrer spezifischen und einstellbaren Eigenschaften werden ILs u. a. in Batterien, als Elektrolyte in Brennstoffzellen und in Farbstoffzellen eingesetzt.^[83-85] Darüber hinaus finden ILs Anwendung in der Gasspeicherung,^[86] Katalyse^[87,88] sowie in der Energiespeicherung und -gewinnung.^[89] Im Rahmen der Synthese von M-NPs werden die flüssigen Salze als Reaktionsmedium und Stabilisierungsreagenz verwendet, selten auch als fluor- oder selenhaltige Reaktanten für Metallfluorid- oder Metallselenid-NPs Synthesen.^[3,90] Im Gegensatz zu koordinierenden Stabilisatoren, wie Tenside, langkettige Alkylamine, Alkylphosphane und Polymere, stabilisieren ILs M-NPs rein durch elektrostatische und sterische Wechselwirkungen, und nicht über eine chemisch gebundene Hülle.^[8,91] Der Einsatz von ILs bei der M-NPs Synthese bringt den Vorteil mit sich, dass im Gegensatz zu den koordinierenden Stabilisierungsreagenzien die Oberflächeneigenschaften der M-NPs unverändert bleiben.^[92] Die schwach koordinierenden Kationen und Anionen der IL bilden ein supramolekulares Netzwerk aus, wobei es zur Entstehung einer stabilisierenden Anionenschicht um die M-NPs kommt (**Abbildung 1.3.-2**).^[8,93] Somit werden Agglomerationseffekte und ein Wachstum der M-NPs erschwert und unterbunden. Die Stabilisierung dieses Netzwerks basiert auf Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals- und Coulomb-Wechselwirkungen, wobei die Anionen der IL nur schwach an die Partikeloberfläche koordinieren.^[94] Demzufolge üben ILs keinen (oder geringen) Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der M-NPs aus.^[95-98]

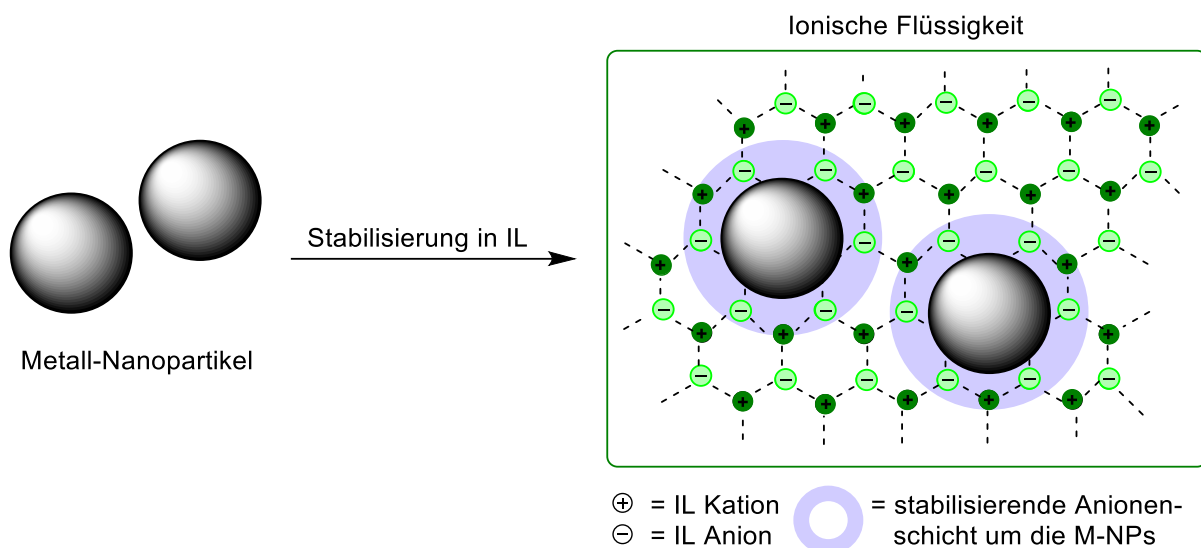


Abbildung 1.3.-2: Schematische Darstellung der Stabilisierung von M-NPs in ILs, in Anlehnung an Referenz [8].

Ergänzend reagieren ILs aufgrund ihres starken Dipolmoments und ihrer supramolekularen ionischen Struktur sensitiv gegenüber Mikrowellenstrahlung. In Bezug auf die Synthese von M-MPs ist der Einsatz von ILs, im Vergleich zur konventionellen Erwärmung vorteilhaft, da die Partikelbildung in der chemischen Mikrowelle schneller gelingt.^[99]

1.4. Kovalente triazinbasierte Netzwerke

Kovalente triazinbasierte Netzwerke (engl. covalent triazine-based frameworks, CTFs) repräsentieren eine Klasse von hochstabilen mikroporösen Polymeren, die 2008 als Erstes von Kuhn *et al.* durch ionothermale Trimerisierung aromatischer Dinitrile synthetisiert wurden.^[100,101] Aufgrund ihrer einzigartigen physiochemischen Eigenschaften gerieten CTFs in den letzten Jahren immer mehr in den Fokus aktueller Forschung und Wissenschaft.^[102,103] Seitdem wurde eine Reihe unterschiedlicher CTFs synthetisiert,^[103-105] die vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bieten, u. a. in der Katalyse,^[106,107] Gasseparation^[108] und Energiespeicherung.^[109,110]

CTFs stellen eine Unterkategorie nanoporöser Materialien dar und besitzen geordnete sowie ungeordnete Porosität.^[100,111] Die kovalenten Netzwerke sind aus Triazinringen aufgebaut und zeichnen sich durch eine besonders hohe chemische- sowie thermische Stabilität aus.^[112,113] Des Weiteren besitzen CTFs eine große Oberfläche und hohe Porosität.^[114] CTFs sind hygroskopisch und zeigen gute Adsorptionseigenschaften.^[111] Der erste Vertreter der CTFs, CTF-1 wurde ausgehend von Benzol-1,4-dicarbonitril in geschmolzenem Zinkchlorid ionothermal hergestellt.^[100] Die Ionothermalsynthese und die idealisierte Netzwerkstruktur des CTF-1 sind in **Abbildung 1.4.-1** dargestellt.

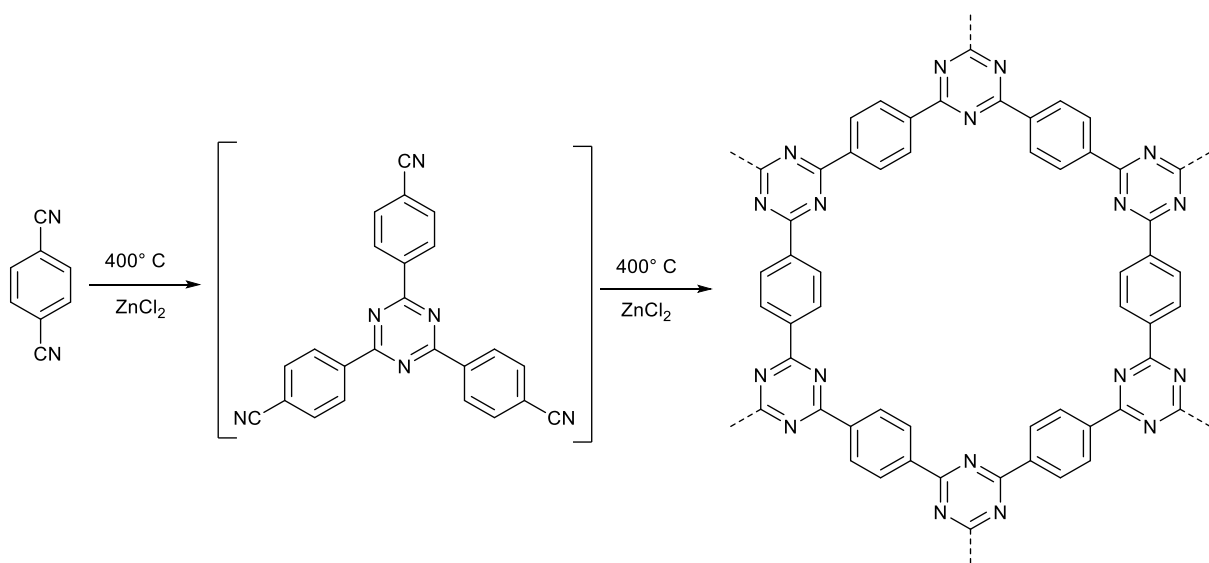


Abbildung 1.4.-1: Schematische Ionothermalsynthese von CTF-1, ausgehend von Benzol-1,4-dicarbonitril in geschmolzenem Zinkchlorid und idealisierte Struktur von CTF-1.^[100]

Die Forschungsarbeiten von Kuhn *et al.* zeigen, dass die Oberfläche und Porosität von CTF-1 durch Variation der ionothermalen Reaktionstemperatur und -dauer gezielt verändert werden.^[101] Demzufolge konnten Oberflächen von $3300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Porositäten von $2,4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für CTF-1 erreicht werden.^[101] Die guten Adsorptionseigenschaften von CTF-1 werden anhand der Arbeit von Bhunia *et al.* deutlich.^[111] Hier zeigte sich, dass CTF-1 bis zu 4 g g^{-1} Tensid aufnehmen kann.^[111]

CTF Synthesen unter ionothermalen Bedingungen finden bei Reaktionstemperaturen von maximal 700 °C statt und werden mit einem Überschuss an geschmolzenem Zinkchlorid versetzt, welches als Lösungsmittel und Lewis-saurer Katalysator fungiert.^[115] Da Zinkchlorid bei 732 °C siedet, darf die Maximaltemperatur nicht überschritten werden, um das Salz im flüssigen Aggregatzustand zu halten.^[101] Die kovalenten Triazineinheiten werden im Zuge der Ionothermalsynthese, durch die Trimerisierung aromatischer Dinitrile gebildet (**Abbildung 1.4.-1**).^[116] Neben der Ionothermalsynthese, sind auch andere Synthesewege zur Herstellung von CTFs möglich, u. a. unter Brønsted-sauren Bedingungen oder mittels Friedel-Crafts-Alkylierung. Die kovalenten triazinbasierten Netzwerkstrukturen werden im Zuge der Synthesen unter Brønsted-sauren Bedingungen, durch Trimerisierungsreaktionen aromatischer Dinitrile synthetisiert.^[117] Im Gegensatz zur Ionothermalsynthese, ist die Bildung der Triazineinheiten mit Trifluormethansulfonsäure als Katalysator und Chloroform als Lösungsmittel, bei sehr niedrigen Reaktionstemperaturen möglich (**Abbildung 1.4.-2**).^[118] Infolgedessen können u. a. Zersetzungs- und Kondensationsreaktionen vermieden werden.^[119]

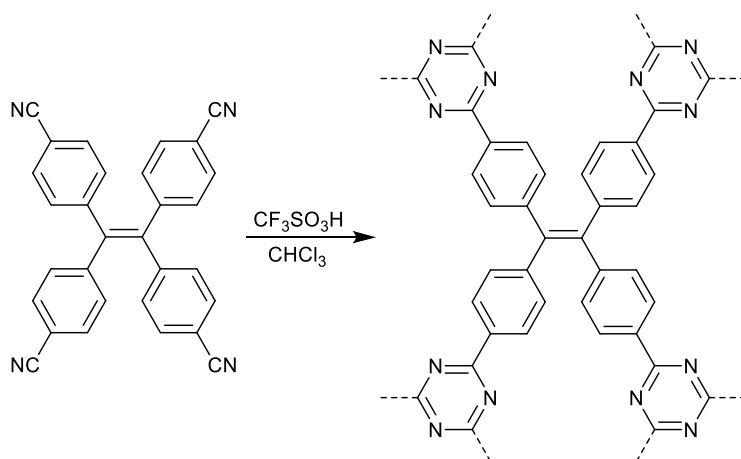


Abbildung 1.4.-2: Synthese von PCTF-8^[118] unter Brønsted-sauren Bedingungen, mit Trifluormethansulfonsäure als Katalysator, Chloroform als Lösungsmittel und idealisierte Darstellung von PCTF-8.^[118]

Im Zuge der CTF Synthese mittels Friedel-Crafts-Alkylierung ist die Reaktion durch Verwendung eines Alkylhalogenides, wie Cyanurchlorid und eines Lewis-sauren Katalysators, wie Aluminiumchlorid möglich.^[120,121] Die elektrophile Substitution geeigneter aromatischer Linker, wie Benzol,^[120] Biphenyl,^[122] Stilben,^[123] Fluoren,^[124] Triphenylbenzol,^[123] etc. mit Cyanurchlorid und Aluminiumchlorid als Katalysator, führt zur Bildung einer Vielzahl von CTFs. In **Abbildung 1.4.-3** ist die Synthese von CTF-1, durch Reaktion von Cyanurchlorid mit Benzol als Linker schematisch dargestellt.

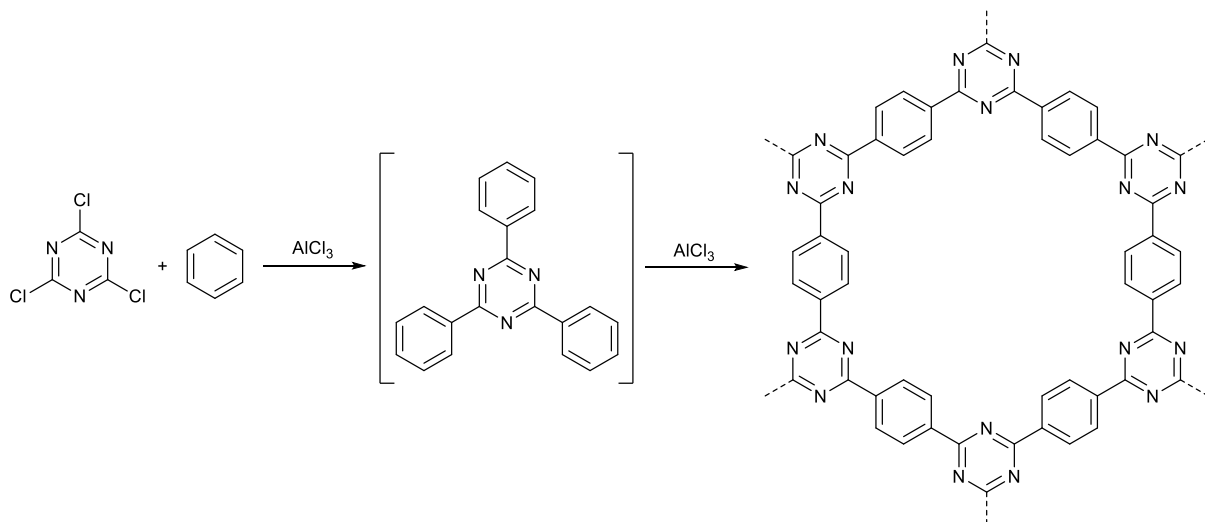


Abbildung 1.4.-3: Schematische Synthese von CTF-1 mittels Friedel-Crafts-Alkylierung, ausgehend von Cyanurchlorid und Benzol, mit Aluminiumchlorid als Katalysator und idealisierte Darstellung von CTF-1.^[121]

Elementaranalytische Untersuchungen hergestellter CTFs weichen bezüglich ihres experimentell bestimmten Stickstoffanteils häufig stark von den theoretisch berechneten ab, die auf der idealisierten Struktur des entsprechenden CTFs basieren.^[125] Der im Vergleich zu niedrige Stickstoffgehalt ist ein auftretendes Problem vieler CTFs. Im Zuge der Ionothermalsynthese können während der Trimerisierungsreaktion, Stickstoffeliminierungen stattfinden.^[124] Die Abweichung des Stickstoffgehalts zum ideal berechneten Wert, ist bei CTFs, hergestellt mittels Friedel-Crafts-Alkylierung häufig am größten.^[115,124] Ein Grund dafür kann die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten sein.^[126,127]

Die Anwendungen der triazinbasierten Netzwerke sind vielfältig und reichen von der Gasseparation bis zur Sprengstoffdetektion.^[118] Ein großes Anwendungsgebiet der CTFs stellt die Katalyse dar.^[106,107] Die Triazinringe, Nitril- und andere funktionelle Stickstoffgruppen der CTFs, die während der Reaktion gebildet werden, können als Ankergruppen fungieren, um katalytisch aktive Metallspezies zu immobilisieren oder zu koordinieren.^[128,129] Schüth *et al.* synthetisierten ein platinmodifiziertes CTF (CTF-Pt) mittels Metallkoordination.^[130] Das Material wurde für die katalytische Methanoxidation zu Methanol eingesetzt und erzielte hohe katalytische Aktivitäten.^[130] Chen *et al.* verwendeten CTF-1, ausgehend von Benzol-1,4-dicarbonitril zur Immobilisierung und Stabilisierung von Pd-NPs.^[131] Die katalytische Hydrierung von *N*-Methylpyrrol verlief mit dem Kompositnanomaterial Pd@CTF viermal schneller, als die Hydrierung mit Pd-NPs, immobilisiert auf Aktivkohle.^[131] Auch Prati *et al.* synthetisierten Kompositmaterialien aus Pd-NPs immobilisiert auf CTF-1 (Pd@CTF-1) und Pd-NPs auf Aktivkohle (Pd@C).^[132] Im Zuge der katalytischen Oxidation von Glycerin in Wasser stellten Prati *et al.* fest, dass die immobilisierten Pd-NPs auf CTF-1 langsamer deaktiviert wurden, als das

Pd@C Komposit.^[132] Palkovits *et al.* koordinierten zunächst Rutheniumkomplexe an verschiedene CTFs, die sie dann durch Hydrierung zu Ru⁰ reduzierten (Ru/CTF).^[133] Anschließend verwendeten Palkovits *et al.* das Material für die katalytische Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Diformylfuran.^[133] Der Ru/CTF-koordinierte Katalysator übertraf die Aktivitäten des kommerziell erhältlichen Ru/C Katalysators deutlich.^[133] Insgesamt sind in der Literatur bisher nur zwei Berichte bekannt, die sich mit der Immobilisierung und Stabilisierung reiner MNPs auf CTF, als katalytisch aktives Nanomaterial beschäftigen.^[131,132] Im Vergleich dazu, gibt es eine Reihe an Veröffentlichungen, die die Synthese koordinierter Metallkomplexe an CTF und der Immobilisierung von Metalloxid-NPs diskutieren.^[134-138]

2. Motivation und Ziel

Primär lässt sich das Ziel dieser Arbeit mit der Synthese, Charakterisierung und Anwendung verschiedener Metall-Nanopartikel (M-NPs), Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel (engl. rare earth metal fluoride nanoparticles, REF₃-NPs) und Kompositnanomaterialien beschreiben. Das Hauptziel dieser Dissertation wird in zwei Forschungsschwerpunkte unterteilt:

Im Zuge des ersten Forschungsschwerpunkts dieser Dissertation sollen REF₃-NPs und Seltenerdmetall-Nanopartikel (RE-NPs) unter nasschemischen Bedingungen gezielt hergestellt und analysiert werden. Die Synthese von REF₃-NPs und RE-NPs soll mittels Mikrowellenstrahlung, ausgehend ihrer Metallamidinate, RE-Metall(III) Tris(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) Komplex (RE-Metall = Pr(III), Gd(III), Er(III)) und der metallorganischen Präkursorverbindung, Europium(III) Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat) durchgeführt werden. Als Reaktionsmedium werden die ionischen Flüssigkeiten (ILs) 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat ([BMIm][BF₄]) und 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([BMIm][NTf₂]) sowie das organische Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) verwendet. Unter dem Einsatz der unterschiedlichen ILs und PC soll untersucht werden, inwiefern das Reaktionsmedium zur Bildung von phasenreinen REF₃-NPs beziehungsweise zur Bildung von nicht-oxidierten (und nicht-fluorierten) RE⁰-NPs beiträgt.

Kovalente triazinbasierte Netzwerke (engl. covalent triazine-based frameworks, CTFs) repräsentieren eine Klasse von hochstabilen stickstoffhaltigen Polymeren, die eine Immobilisierung katalytisch aktiver M-NPs ermöglichen.^[128,129] Chen *et al.*^[131] und Prati *et al.*^[132] immobilisierten und stabilisierten Pd-NPs auf CTF-1. In diesem Zusammenhang soll im Zuge des zweiten Forschungsschwerpunkts untersucht werden, ob auch andere Edelmetall-NPs, wie Ruthenium, Rhodium, Iridium und Platin auf dem triazinbasierten Netzwerk, CTF-1 immobilisiert werden. Zusätzlich wird geprüft, inwieweit die hergestellten Kompositnanomaterialien katalytische Aktivität besitzen. Die NP-Synthese und gleichzeitige Immobilisierung auf CTF-1 soll mittels Mikrowellenstrahlung, ausgehend ihrer binären Metall(0)carbonyle (Metall = Ru, Rh, Ir) und Platin(II)acetylacetonat (Pt(acac)₂) durchgeführt werden. Als Reaktionsmedium werden die ILs [BMIm][NTf₂] und [BMIm][BF₄] sowie das organische Lösungsmittel PC verwendet. Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung sollen die Kompositnanomaterialien für die katalytische Hydrierung von Benzol beziehungsweise Cyclohexen zu Cyclohexan eingesetzt werden. In Kooperation mit Herrn *Prof. Dr. Xiao-Yu Yang* von der Wuhan University of Technology, China sollen zusätzlich die katalytisch vielversprechendsten Kompositnanomaterialien für den Einsatz als Elektrokatalysator, im Zuge der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) getestet werden.

3. Kumulativer Teil

Die folgenden **Kapitel 3.1.** und **3.2.** beinhalten die Ergebnisse der Dissertation, die in Form von Publikationen, mit einer Erstautorenschaft in internationalen Journalen veröffentlicht beziehungsweise eingereicht wurden. Die Publikationen werden in chronologischer Reihenfolge aufgeführt, beginnend mit der ersten Veröffentlichung als Erstautor. Jede Publikation steht mit eigenem Literaturverzeichnis für sich. Abbildungen, Schemata und Tabellen folgen nicht der Nummerierung des Haupttextes, sondern der Nummerierung der Publikation selbst. Jede Publikation wird durch ein kurzes Profil eingeleitet, das den Titel, den Namen der Autoren und des Journals sowie eine Kurzfassung und die Eigenanteile des Autors beinhaltet. Die Anteile der Co-Autoren an den Publikationen sind im **Abschnitt I. Publikationsliste und Anteile an den Publikationen** ersichtlich.

3.1. Synthesis of rare-earth metal and rare-earth metal-fluoride nanoparticles in ionic liquids and propylene carbonate

Marvin Siebels, Lukas Mai, Laura Schmolke, Kai Schütte, Juri Barthel, Junpei Yue, Jörg Thomas, Bernd M. Smarsly, Anjana Devi, Roland A. Fischer, Christoph Janiak

Beilstein J. Nanotechnol. **2018**, 9, 1881–1894.

DOI: 10.3762/bjnano.9.180, Quelle [90]

Kurzfassung:

Ausgehend der Metallamidinate, Seltenerdmetall(III) Tris(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) Komplex (RE(amd)₃: RE = Pr(III), Gd(III), Er(III)) und Europium(III) Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat) (Eu(dpm)₃) wurden phasenreine Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel (REF₃-NPs) und oxidfreie Seltenerdmetall-Nanopartikel (RE-NPs) mittels mikrowelleninduzierter Zersetzung (50 W, 20 min, 230 °C) hergestellt. Als Reaktionsmedium wurden die ionischen Flüssigkeiten (ILs) 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat ([BMIm][BF₄]) und 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([BMIm][NTf₂]) sowie das organische Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) verwendet. In Abhängigkeit des Reaktionsmediums wurden PrF₃-, EuF₃-, GdF₃- und ErF₃-NPs, in der fluoridhaltigen IL [BMIm][BF₄] oder reine nicht-oxidierte (und nicht-fluorierte) RE-NPs, für RE = Pr⁰, Gd⁰, Er⁰, synthetisiert in [BMIm][NTf₂] oder PC erhalten. Die kristallinen Phasen der NPs und die Abwesenheit signifikanter Oxidverunreinigungen wurden mittels pulverdiffraktometrischer Analysen (P-XRD) und Elektronenbeugung (SAED) im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verifiziert. Des Weiteren wurde die Zusammensetzung und der Oxidationszustand der REF₃-NPs und der oxidfreien RE-NPs mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) sowie (hochaufgelöster) Photoelektronenspektroskopie, (HR-)XPS untersucht. Die Größenverteilung der NPs wurde mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen (HAADF-STEM und hochaufgelöster (HR-)TEM) bestimmt. Der durchschnittliche Durchmesser der REF₃-NPs betrug 11(± 6) bis 38(± 17) nm. Die RE-NPs zeigten einen durchschnittlichen Durchmesser von 1,5(± 0,5) bis 5(± 1) nm. Nach unserem besten Wissen, wurden bis zur Veröffentlichung dieses Manuskripts keine Berichte über die nasschemische Synthese von nicht-oxidierten RE-NPs, ausgehend ihrer metallorganischen Präkursorverbindungen publiziert. Der Zugang zu einer simplen, reproduzierbaren und skalierbaren Methode, um RE-NPs in Lösung zu erhalten, kann als Schlüssel zur Synthese von nicht-oxidierten (und nicht-fluorierten) Seltenerdmaterialien gesehen werden. Unsere Ergebnisse zur mikrowelleninduzierten Synthese von Praseodym-, Gadolinium- und Erbium-NPs aus den jeweiligen Metallamidinaten RE(amd)₃ und Eu(dpm)₃ eröffnen neue Anwendungsmöglichkeiten reiner Seltenerdmetall-Nanopartikel und Anwendungen elektrochemischer Natur.

Eigenanteile des Autors an der Publikation:

- Synthese der Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel PrF_3 , EuF_3 , GdF_3 , ErF_3 und Seltenerdmetall-Nanopartikel Pr^0 , Gd^0 , Er^0 und selbständige Charakterisierung (TEM, TEM-EDX, SAED, P-XRD) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Eigenständige Auswertung, Darstellung und Verschriftlichung der XPS Ergebnisse.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, ^1H - und ^{13}C -NMR) der ionischen Flüssigkeiten $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ sowie Auswertung der Ergebnisse.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisionscheins.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Frau *Prof. Dr. Anjana Devi* und Herrn *Lukas Mai* von der Ruhr-Universität-Bochum, Herrn *Prof. Dr. Bernd M. Smarsly* und Herrn *Dr. Junpei Yue* von der Justus-Liebig-Universität Gießen, Herrn *Prof. Dr. Roland A. Fischer* von der Technischen Universität München, Herrn *Dr. Juri Barthel* vom Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich sowie Herrn *Jörg Thomas* vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „Beilstein Journal of Nanotechnology“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak*.



Synthesis of rare-earth metal and rare-earth metal-fluoride nanoparticles in ionic liquids and propylene carbonate

Marvin Siebels¹, Lukas Mai², Laura Schmolke¹, Kai Schütte¹, Juri Barthel³, Junpei Yue⁴, Jörg Thomas⁵, Bernd M. Smarsly⁴, Anjana Devi², Roland A. Fischer⁶ and Christoph Janiak^{*1}

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286, ²Inorganic Materials Chemistry, Ruhr-Universität Bochum, 44801 Bochum, Germany, ³Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, 52425 Jülich, Germany, ⁴Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, 35392 Gießen, Germany, ⁵Department Structure and Nano-/Micromechanics of Materials, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany and ⁶Department of Chemistry, Technische Universität München, 85748 Garching, Germany

Email:

Christoph Janiak^{*} - janiak@uni-duesseldorf.de

* Corresponding author

Keywords:

ionic liquids; metal amidinates; rare-earth metal-fluoride nanoparticles; rare-earth metal nanoparticles; soft wet-chemical synthesis

Beilstein J. Nanotechnol. **2018**, *9*, 1881–1894.

doi:10.3762/bjnano.9.180

Received: 27 March 2018

Accepted: 30 May 2018

Published: 28 June 2018

Associate Editor: J. J. Schneider

© 2018 Siebels et al.; licensee Beilstein-Institut.

License and terms: see end of document.

Abstract

Decomposition of rare-earth tris(*N,N'*-diisopropyl-2-methylamidinato)metal(III) complexes [RE₃MeC(N(iPr)₂)₃] (RE(amd)₃; RE = Pr(III), Gd(III), Er(III)) and tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) (Eu(dpm)₃) induced by microwave heating in the ionic liquids (ILs) 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF₄]), 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm][NTf₂]) and in propylene carbonate (PC) yield oxide-free rare-earth metal nanoparticles (RE-NPs) in [BMIm][NTf₂] and PC for RE = Pr, Gd and Er or rare-earth metal-fluoride nanoparticles (REF₃-NPs) in the fluoride-donating IL [BMIm][BF₄] for RE = Pr, Eu, Gd and Er. The crystalline phases and the absence of significant oxide impurities in RE-NPs and REF₃-NPs were verified by powder X-ray diffraction (PXRD), selected area electron diffraction (SAED) and high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The size distributions of the nanoparticles were determined by transmission electron microscopy (TEM) and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) to an average diameter of (11 ± 6) to (38 ± 17) nm for the REF₃-NPs from [BMIm][BF₄]. The RE-NPs from [BMIm][NTf₂] or PC showed diameters of (1.5 ± 0.5) to (5 ± 1) nm. The characterization was completed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

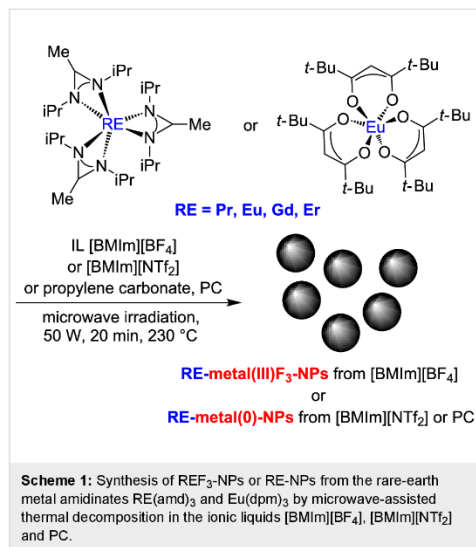
1881

Introduction

Rare-earth (RE) elements gain increasing importance in materials science and modern chemistry [1-3]. Special attention has been paid to nanoscaled rare-earth metal particles [4-6]. In addition to the oxido and nitrido compounds, the rare-earth fluorides have interesting photo physical and electrochemical properties. An important representative of this category are AREF₄ compounds (A = alkali metal), with unique optical, magnetic and piezoelectric properties [7]. They are applied in solid-state lasers, three-dimensional flat-panel displays, and low-intensity IR imaging [8]. Syntheses of these AREF₄-type compounds are based on the liquid precipitation reaction between soluble rare-earth metal salts and alkaline fluorides. A co-thermolysis of Na(CF₃COO) and RE(CF₃COO) in oleic acid/oleylamine for the synthesis of NaREF₄ (RE = Er(III), Tm(III)) has also been described [8]. One problem of these syntheses is that the obtained rare-earth fluoride particles were not phase-pure [8].

An alternative method for synthesizing rare-earth metal-fluoride nanoparticles is the use of rare-earth metal amidinates as precursors [9-12]. Metal amidinates are coordination compounds [13,14] and used, for example, as catalysts in the polymerization of olefins [15,16] and as precursors in chemical vapor (CVD) processes of rare-earth materials such as oxides and nitrides [17-19]. It is especially advantageous that the decomposition products from the amidinate ligand are gaseous so that product contamination is minimized [20]. Herein, we report the use of rare-earth amidinates RE(amd)₃ with RE = Pr(III), Gd(III), Er(III) and of tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) (Eu(dpm)₃) as precursors for rare-earth metal-fluoride nanoparticles (REF₃-NPs) by microwave-assisted thermal syntheses in the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF₄]) with the reactive BF₄ anion as a fluoride source (Scheme 1). For the synthesis of EuF₃-NPs, the precursor Eu(dpm)₃ was used, since a europium amidinate, Eu(amd)₃ is not yet known in the literature and therefore not available. In general metal-fluoride nanoparticles, are important in materials science and modern chemistry [21,22].

However, in the absence of fluoride donors we obtained oxide-free rare-earth metal nanoparticles (RE-NPs) of Pr, Gd and Er (Scheme 1). By using either the chemically more inert IL 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm][NTf₂]) or propylene carbonate (PC) as reaction media RE-NPs were produced. This is an unusual and quite interesting result that we wish to highlight at this point. There exist only few reports on the wet-chemical synthesis of nanoparticles of rare-earth metals or rare-earth metal containing alloys or intermetallic phases. Solution synthesis of any oxide-free RE-NP was first reported by Wagner and co-workers using



alkalide reduction of GdCl₃ in THF solution [6]. Scalable air- and water-stable core-shell Gd@Au-NPs were obtained by using the same strategy [23]. Rare-earth metal containing intermetallic nano-phases have been suggested as novel materials for various catalytic applications [24]. For example, Pt₃Y and Pt₃Gd were predicted to be more active as Pt in the oxygen reduction reaction (ORR) [25]. Nevertheless, the high reduction potentials of rare-earth metal ions (typically below -2.0 V vs NHE) cause much difficulties regarding the chemical reduction of any chosen precursor and the prevention of post-synthesis oxidation or contamination of the RE-NPs. Recently, Alivisatos and co-authors reported on the synthesis of Pt₃Y and other so-called early-late intermetallic nanoparticles by a solvent-free route employing a melt of the reducing agent (Na/K)BEt₃H [26]. We like to put our results into this context. Herein we demonstrate that RE(amd)₃ releases the RE component by selective thermolysis even in the absence of additional reducing agents. Microwave heating and employing suitable ILs and PC as inert reaction media proved to be crucial.

Ionic liquids are used as stabilizing reagents and as solvents in syntheses of nanoparticles [27-31]. In contrast to conventional stabilizers, such as surfactants or polymers, the ILs stabilize the particles via electrostatic and steric interactions without altering the surface properties [32-37]. In addition, they have a high thermal stability, negligible vapor pressure and are not flammable [38]. PC is an aprotic, highly dipolar solvent with low viscosity [39,40], low flammability and low toxicity [41].

Results and Discussion

Decomposition of RE(amd)₃ and Eu(dpm)₃

Thermogravimetric analysis (TGA) revealed decomposition of the rare-earth metal(III) tris(*N,N'*-diisopropyl-2-methylamidine) (RE(amd)₃; RE = Pr(III), Gd(III), Er(III) and tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) (Eu(dpm)₃) at temperatures between 160 and 230 °C (Table S1 and Figure S2, Supporting Information File 1). To keep the formation of by-products as low as possible and to achieve complete decomposition of the precursors, a temperature of 230 °C was selected on the basis of these TGA measurements for all microwave-assisted thermal NP syntheses. As reaction media we used the fluorous IL 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF₄]) and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm][NTf₂]) and the organic solvent propylene carbonate (PC) (Figure S3, Supporting Information File 1).

The rare-earth metal amidinates and Eu(dpm)₃ were suspended under an argon atmosphere in dried IL or in PC. The compounds were decomposed by microwave irradiation for 20 min at a power of 50 W at a temperature of 230 °C (Scheme 1). The size distributions of the obtained nanoparticles were determined by transmission electron microscopy (TEM) and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM). The crystalline phases and the absence of impurities (oxides) in RE-NPs and REF₃-NPs were identified by powder X-ray diffraction (PXRD) and selected area electron diffraction (SAED). The results are summarized in Table 1.

REF₃-NPs from RE(amd)₃ and Eu(dpm)₃ in [BMIm][BF₄]

The microwave-induced decomposition of the rare-earth metal amidinates RE(amd)₃ with RE = Pr(III), Gd(III), Er(III) and Eu(dpm)₃ in the fluorine-containing IL [BMIm][BF₄] gave green (PrF₃), white (EuF₃, GdF₃) and rose-coloured (ErF₃) 1.0 wt % dispersions of REF₃-NPs in IL.

Schmitz et al. synthesized REF₃-NPs with RE = Pr, Eu, supported on different types of thermally reduced graphite oxide (TRGO) in [BMIm][BF₄] [12]. The formation of REF₃-NPs is due to the [BF₄]⁻ anion in the IL [BMIm][BF₄]. The [BF₄]⁻ anion hydrolyzes or decomposes to fluoride F⁻ with small amounts of residual water in the IL (30 ppm) which is very difficult to remove from hydrophilic [BMIm][BF₄] [12,42]. It is also known that the [BF₄]⁻ anion decomposes to fluoride at high temperature [43]. According to ion chromatographic (IC) analysis, a fluoride source other than the [BF₄]⁻ anion can be excluded since the IL contains only a very small amount of fluoride ions (below 1 ppm, see Experimental section for IC

Table 1: RE-/REF₃-NPs sizes and size distributions.^a

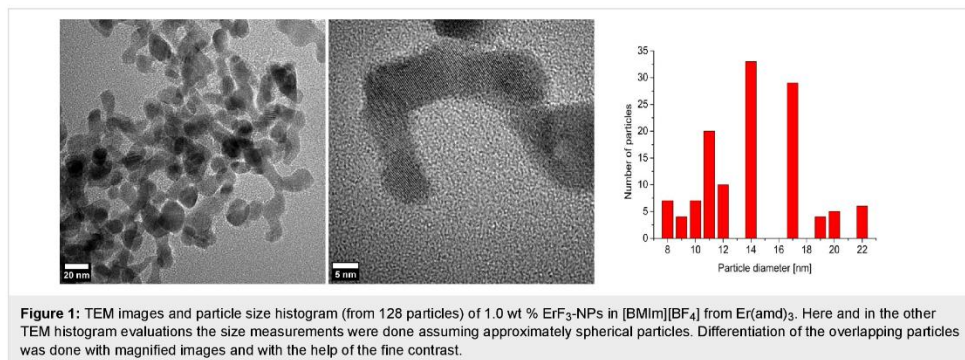
| precursor | phase, identity of RE-/REF ₃ -NPs ^b [BMIm][BF ₄] | TEM diameter [nm] ^c |
|---------------------------|---|--------------------------------|
| Pr(amd) ₃ | PrF ₃ | 11 ± 6 |
| Eu(dpm) ₃ | EuF ₃ | 23 ± 7 |
| Gd(amd) ₃ | GdF ₃ | 38 ± 17 |
| Er(amd) ₃ | ErF ₃ | 14 ± 5 |
| [BMIm][NTf ₂] | | |
| Pr(amd) ₃ | — ^d | — ^d |
| Eu(dpm) ₃ | — ^d | — ^d |
| Gd(amd) ₃ | Gd ^e | 1.5 ± 0.5 |
| Er(amd) ₃ | Er ^e | 3.0 ± 0.5 |
| PC | | |
| Pr(amd) ₃ | Pr ^e | 2 ± 1 |
| Eu(dpm) ₃ | — ^d | — ^d |
| Gd(amd) ₃ | Gd ^e | 1.5 ± 0.5 |
| Er(amd) ₃ | Er ^e | 5 ± 1 |

^a1.0 wt % RE/REF₃-NP/IL or in PC dispersions obtained by microwave irradiation with 50 W for 20 min at 230 °C. ^bThe phases of the nanoparticles were identified by PXRD and SAED. ^cAverage diameter and standard deviation σ . See Experimental section for TEM measurement conditions. ^dNo separated nanoparticles. ^eNo reflections in the PXRD.

analysis conditions) [44,45]. Alternatively, reactive metal atoms or metal clusters may also abstract fluoride from [BF₄]⁻ anions. ILs are not only solvents but can also be reactants, e.g., [BMIm][PF₆] in the synthesis of A₂SiF₆ nanoparticles (A = Li, Na, K, Rb, Cs) [46], in the synthesis of MF_x nanoparticles (M = Mn, Fe, Co, Pr, Eu) from the decomposition of transition-metal amidinates in [BMIm][BF₄] [12,42] or in the synthesis of metal-fluoride nanoparticles from metal acetate (hydrate) in ethylene glycol and an excess of [BMIm][BF₄] [47].

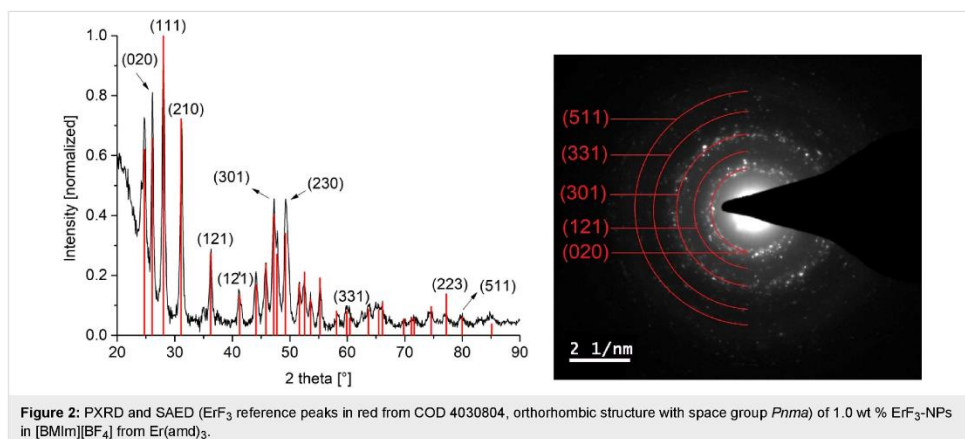
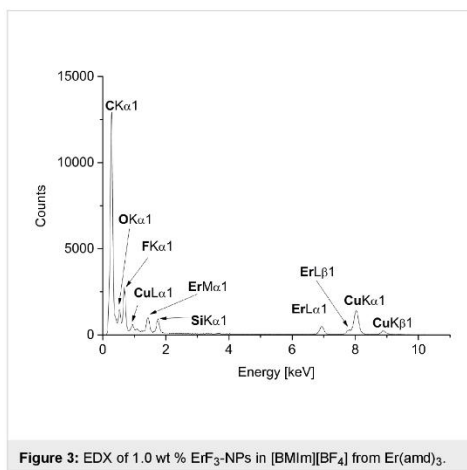
The sizes and size distributions of the REF₃ nanoparticles were determined by HAADF-STEM (Figure S4a, Supporting Information File 1) and TEM (Figure 1 and Figures S5a and S6a, Supporting Information File 1) to values of 5–33 nm for PrF₃, 6–35 nm for EuF₃, 17–67 nm for GdF₃ and 8–22 nm for ErF₃. The average particle sizes are 11 ± 6 nm for PrF₃, 23 ± 7 nm for EuF₃, 38 ± 17 nm for GdF₃, and 14 ± 5 nm for ErF₃ (Table 1). STEM/TEM images show small, nearly spherical and partially agglomerated particles. Close-up TEM images show interference patterns for EuF₃ and ErF₃, which indicate crystallinity of the REF₃-NPs (Figure 1 middle, and Figure S5a, Supporting Information File 1).

The crystallinity of the particles was confirmed and the crystal phases were determined as pure rare-earth fluorides REF₃



(RE = Pr(III), Eu(III), Gd(III), Er(III)) by powder X-ray diffraction (PXRD) (Figure 2 and Figures S4b, S5b, S6b, Supporting Information File 1). In addition, the crystalline phases of GdF_3 (Figure S6b, Supporting Information File 1) and ErF_3 -NPs (Figure 2) were assigned by selected area electron diffraction (SAED).

The characterization was completed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX, in combination with TEM) for the qualitative element composition. EDX spectroscopy (Figure 3 and Figures S5b, S6c, Supporting Information File 1) show the expected signals for Eu, Gd or Er and fluoride besides the bands for carbon and copper of the carbon-coated copper grid. The oxygen peak can largely be attributed to air contamination when the sample was introduced into the TEM device. A quantification of fluoride against rare-earth metal was not done, because matching of the $\text{F K}\alpha_1$ binding energy against the $\text{L}\alpha_1$ or $\text{L}\beta_1$ binding energies for Eu, Gd and Er is not very accurate.



The measured oxidation state 3+ of the rare-earth metals in the fluorides was corroborated by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS) (Figure 4 and Figures S4c, S5c, S6d, Supporting Information File 1) through comparison to the reported binding energies of metal(III) fluorides/oxides, metal(0) and organic fluorine/oxygen (Table 2) [48,49]. The measured metal and fluorine XPS values are in good agreement with the values of metal(III) fluorides that are given in litera-

ture and thereby exclude the formation of metal(0) and the presence of organic fluoride (from residual IL). In addition, the formation of metal oxides can be excluded, since the measured binding energies of oxygen match very well with the literature values of organic oxygen [48,49]. For EuF_3 , no oxygen peak was seen in the XPS analysis. Therefore, SAED and PXRD data in combination with HR-XPS exclude any contamination of the REF_3 -NPs with metal(III) oxides.

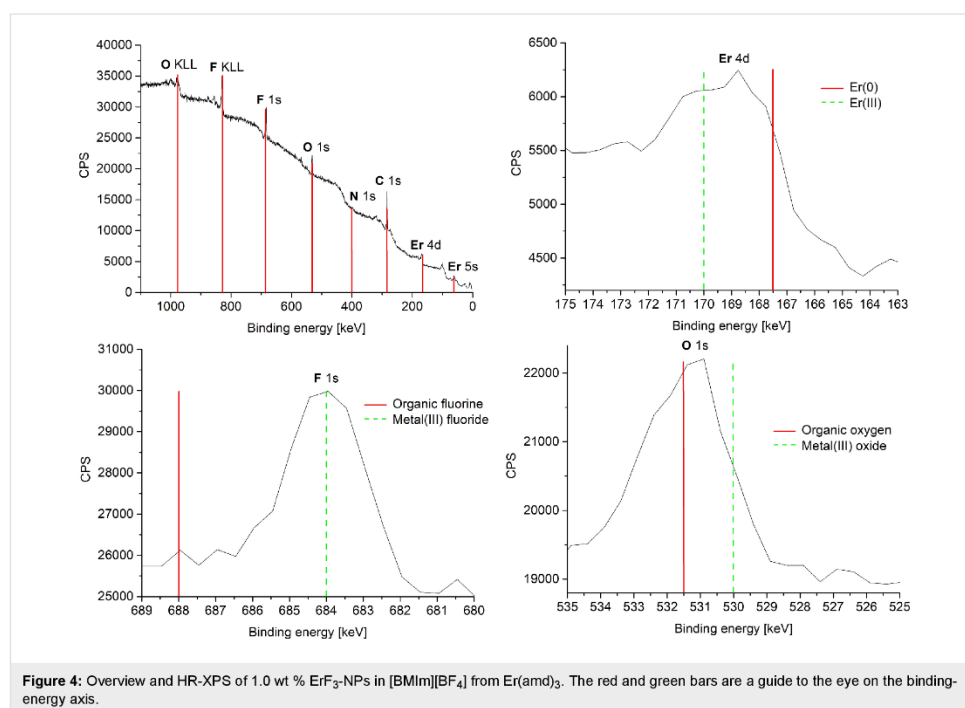


Table 2: Comparison of XPS binding energies in REF_3 -NP samples in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$.

| XPS signal | measured [eV] | metal(III) fluorides/oxides [eV] [48,49] | metal(0) and organic fluorine/oxygen [eV] [48,49] |
|----------------|---------------|---|--|
| PrF_3 | | | |
| Pr $3d_{5/2}$ | 934.5 | 933–936 ^a | 932 |
| F 1s | 686 | 684–685.5 ^a | 688–689 |
| O 1s | 533 | 529–530 ^a | 531.5–533 |
| EuF_3 | | | |
| Eu $3d_{5/2}$ | 1135.5 | 1135 ^a | 1126 |
| F 1s | 685.5 | 684–685.5 ^a | 688–689 |
| O 1s | no signal | 529–530 ^a | 531.5–533 |

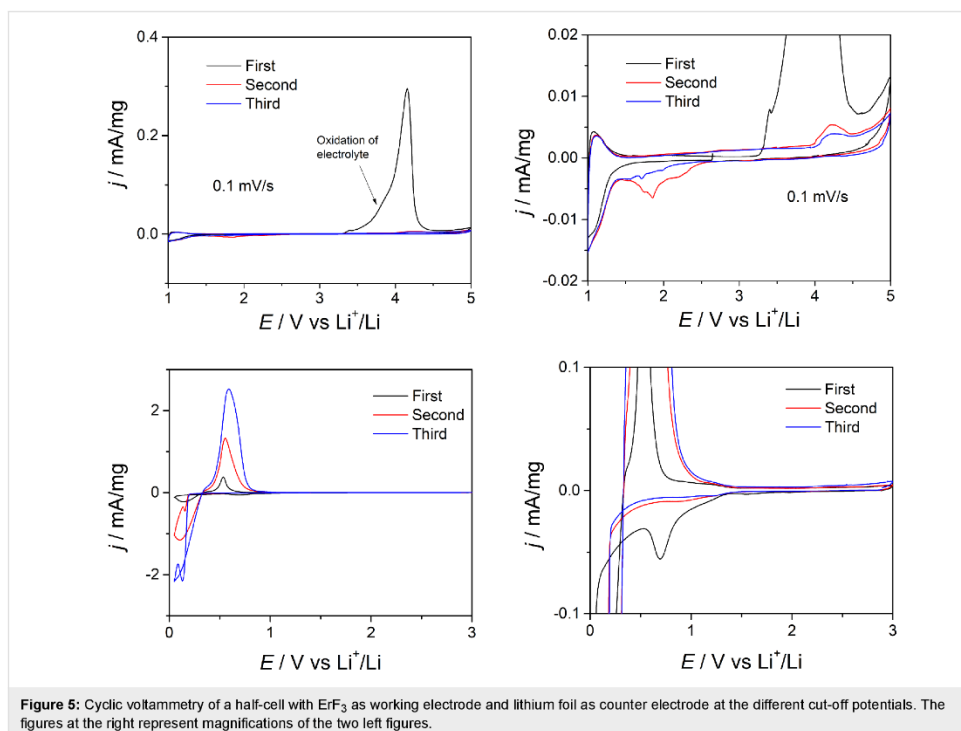
Table 2: Comparison of XPS binding energies in REF₃-NP samples in [BMIm][BF₄]. (continued)

| GdF ₃ [50] | | | |
|-----------------------|-------|------------------------|-----------|
| Gd 3d _{3/2} | 1220 | 1220 ^a | 1218 |
| Gd 3d _{5/2} | 1188 | 1188 ^a | 1186 |
| Gd 4d | 142.5 | 144 ^a | 140 |
| F 1s | 684 | 684–685.5 ^a | 688–689 |
| O 1s | 531.5 | 529–530 ^a | 531.5–533 |
| ErF ₃ | | | |
| Er 4d | 169 | 170 ^a | 167.5 |
| F 1s | 684 | 684–685.5 ^a | 688–689 |
| O 1s | 531 | 529–530 ^a | 531.5–533 |

^aEntry corresponds to the measured experimental value.

Metal fluorides are used, for example, as cathode materials in lithium-ion batteries [6]. The lithium-ion battery is one of the most important rechargeable energy storage devices in modern electrical appliances such as mobile phones and laptops, but also in electric and hybrid vehicles [51]. The increasing performance of modern lithium-ion batteries is of great interest in cur-

rent research [52–54]. Grey et al. showed that the use of FeF₂ nanoparticles as electrode material leads to a significant increase in the performance of the batteries compared to the macroscopic LiFeF₃ [55]. Therefore, we investigated the electrochemical properties of ErF₃-NPs by galvanostatic charge/discharge profiles (Figure 5).



Until now there has been no report on ErF_3 applied as electrode material for Li^+/Li . Cyclic voltammetry was performed to address general aspects of the redox behaviour (Figure 5). In the range from 1.0 to 5.0 V, during the reduction, a reduction process takes place starting at 1.5 V, which may be attributed to the transformation of Er^{3+} to Er^{2+} , which can be reversibly oxidized. During the oxidation process, oxidation of the electrolyte was observed, starting around 3.4 V. Hence, such standard electrolytes cannot be applied to this redox couple. In the range from 1.0 to 0.05 V, there is an overpotential electrodeposition process of Al^{3+} , stemming from the Al collector, indicating that the used potential cannot be lower than 0.2 V. The open-circuit potential (OCP) of the cell is around 2.7 V vs Li^+/Li .

The standard electrode potential values of the involved redox couples are: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ (−3.04 V vs SHE), $\text{Er}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Er}$ (−2.33 V vs SHE; 0.71 V vs Li^+/Li) and $\text{Er}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Er}$ (−2.0 V vs SHE; 1.04 V vs Li^+/Li). In conclusion, ErF_3 does not exhibit reversible redox behaviour using common electrolytes, and thus more elaborate experimental effort is needed, including changing the potential range or electrolyte, or choosing Cu instead of Al for the current collector.

RE-NPs from $\text{RE}(\text{amd})_3$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$

Compared to the IL $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, which can act as a fluoride source, the hydrophobic IL $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ with C–F bound fluorine can be expected to be a more inert reaction medium. Further, this hydrophobic IL could be more readily dried to residual water levels (determined by Karl Fischer titration) of below 10 ppm (cf. 30 ppm for $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$). The rare-earth metal amidinates $\text{RE}(\text{amd})_3$ with $\text{RE} = \text{Pr}(\text{III}), \text{Gd}(\text{III}), \text{Er}(\text{III})$ and $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ were suspended in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ and decomposed by microwave irradiation for 20 min at a temperature of 230 °C (Scheme 1 and Figure S3, Supporting Information File 1).

Rare-earth metal nanoparticles (RE-NPs) were obtained for $\text{RE} = \text{Gd}$ and Er . For $\text{Pr}(\text{amd})_3$ and $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ no particles were seen in TEM investigations. The size and size distribution of the Gd-NPs and Er-NPs were determined by TEM (Figure 6 and Figure S7a, Supporting Information File 1) to values of 1.0–2.5 nm for Gd (average diameter of 1.5 ± 0.5 nm) and 2.0–3.5 nm for Er (average diameter 3.0 ± 0.5 nm) (Table 1). A close-up of the TEM images shows interference patterns, indicating crystallinity of the RE-NPs.

The crystallinity of the RE-NPs was confirmed by SAED and gave the expected reflections for elemental Gd and Er (Figure 7 and Figure S7b, Supporting Information File 1). Due to the very small size of the Gd and Er particles a meaningful PXRD pattern could not be obtained.

Characterization by EDX (Figure 7 and Figure S7b, Supporting Information File 1) gave the expected bands for Gd and Er. The small fluorine and sulfur peaks are due to residual IL around the nanoparticles (Figure S3, Supporting Information File 1). We suggest that the residual IL coverage of the RE-NPs also prevents their oxidation during the short air contact upon transfer from a Schlenk flask into the TEM and XPS.

The oxidation state zero of gadolinium and erbium, i.e., the formation of $\text{Gd}(0)$ and $\text{Er}(0)$ metal NPs were indirectly supported by the measured XPS binding energies of oxygen and fluorine (Figure 8, Table 3 and Figure S7c, Supporting Information File 1). An assignment of the measured RE ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Er}$) binding energies to metal(0) or metal(III) oxide was not possible because the binding energies are shifted strongly due to the very small size of the NPs. The measured XPS binding energies of oxygen and fluorine match very well with the literature values of organic oxygen and organic fluorine and thereby exclude the formation of RE(III) oxide or RE(III) fluoride for

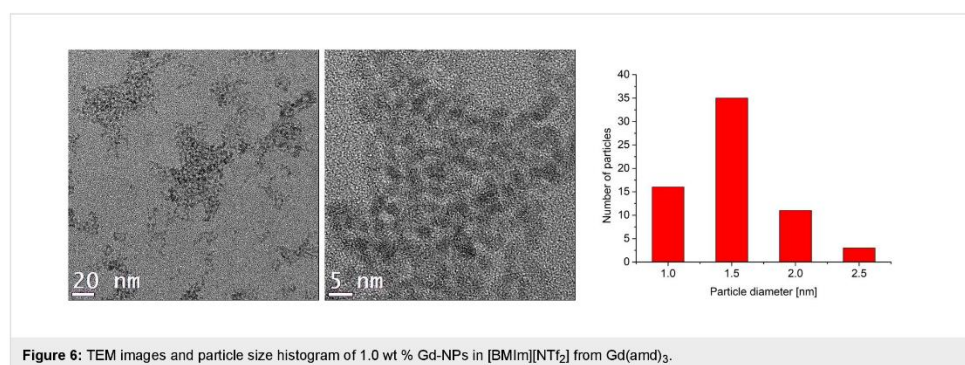
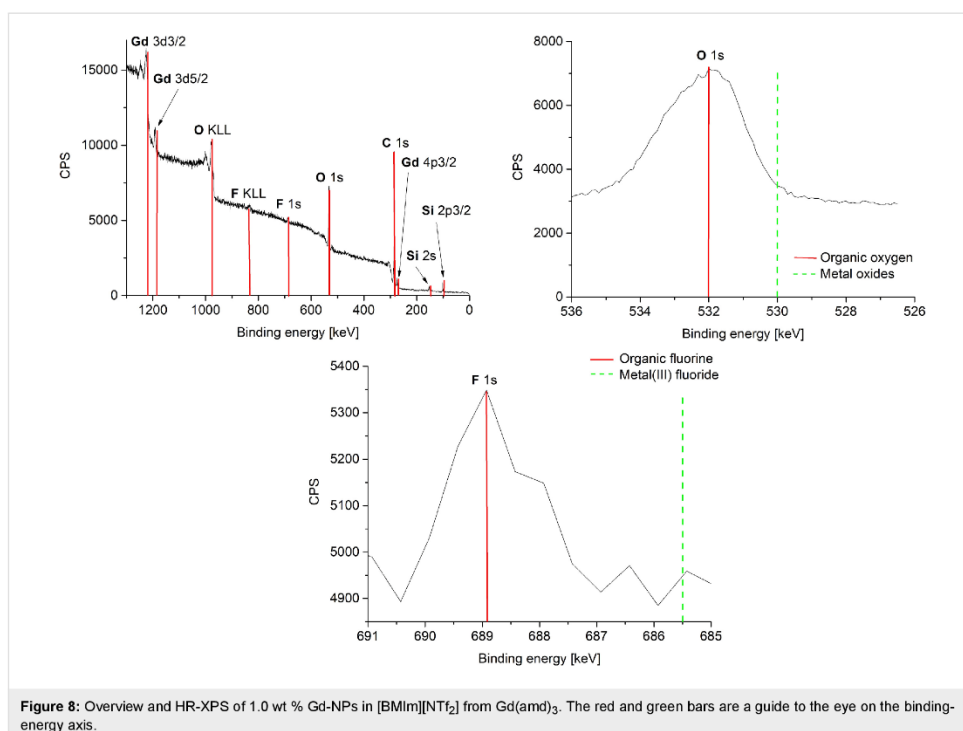
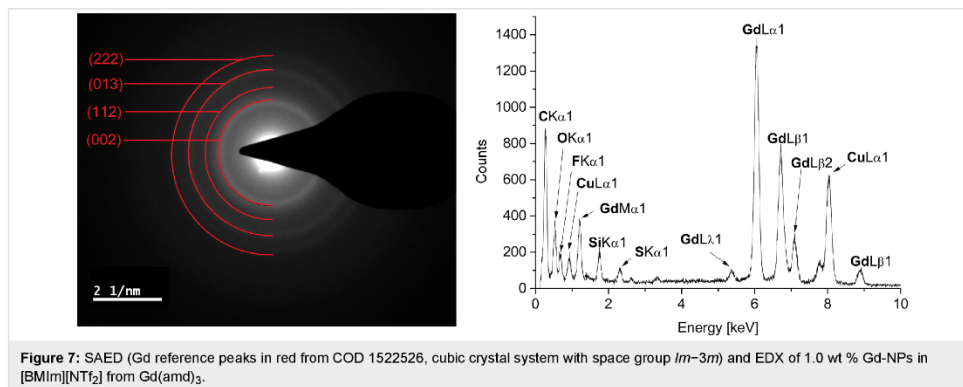


Figure 6: TEM images and particle size histogram of 1.0 wt % Gd-NPs in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ from $\text{Gd}(\text{amd})_3$.



RE = Gd(0) and Er(0) [48,49]. Thus, HR-XPS data in combination with SAED exclude any significant contamination of Gd(0)-NPs and Er(0)-NPs with oxides or fluorides. We note that the amount of metal oxides is below the detection limit and that small amounts of water in the ILs of up to 30 ± 18 ppm for [BMIm][BF₄] does not lead to a detectable formation of

metal oxides. The water amount in the less hydrophilic IL [BMIm][NTf₂] was even lower (10 ppm).

RE-NPs from RE(amd)₃ in PC

In addition to the ILs [BMIm][BF₄] and [BMIm][NTf₂], the organic and dried solvent PC (<10 ppm water content)

Table 3: Comparison of XPS binding energies in RE-NP samples in [BMIm][NTf₂].

| XPS signal | measured [eV] | metal(III) oxides or metal(III) fluorides [eV] [48,49] | metal(0) and organic oxygen or organic fluorine [eV] [48,49] |
|----------------------|---------------|--|--|
| Gd(0)-NPs [50] | | | |
| Gd 3d _{3/2} | 1225 | 1220 | 1218 |
| Gd 3d _{5/2} | 1191.5 | 1188 | 1186 |
| O 1s | 532 | 529–530 | 531.5–533 ^a |
| F 1s | 689 | 684–685.5 | 688–689 ^a |
| Er(0)-NPs | | | |
| Er 4d | 174 | 170 | 167.5 |
| O 1s | 534.5 | 529–530 | 531.5–533 ^a |
| F 1s | 690 | 684–685.5 | 688–689 ^a |

^aEntry corresponds to the measured experimental value.

(Figure S3, Supporting Information File 1) was used for NP syntheses. The rare-earth metal amidinates RE(amd)₃ with RE = Pr(III), Gd(III), Er(III) and Eu(dpm)₃ were suspended in PC and decomposed in the microwave reactor for up to 20 min at 230 °C (Scheme 1).

The microwave-assisted thermal decomposition gave rare-earth metal nanoparticles (RE-NPs). Again, for Eu(dpm)₃ no parti-

cles were seen in TEM investigations. The size and size distribution of the RE-NPs were determined by TEM (Figure 9 and Figures S8, S9a, Supporting Information File 1) to values of 1.5–3.5 nm for Pr, 1.0–2.5 nm for Gd and 4.0–7.0 nm for Er giving average diameters of 2 ± 1 nm for Pr, 1.5 ± 0.5 nm for Gd and 5 ± 1 nm for Er (Table 1). Interference patterns for Pr-NPs and Gd-NPs in close-up TEM images (Figure 9 top and Figure S8, Supporting Information File 1) indicate crystallinity

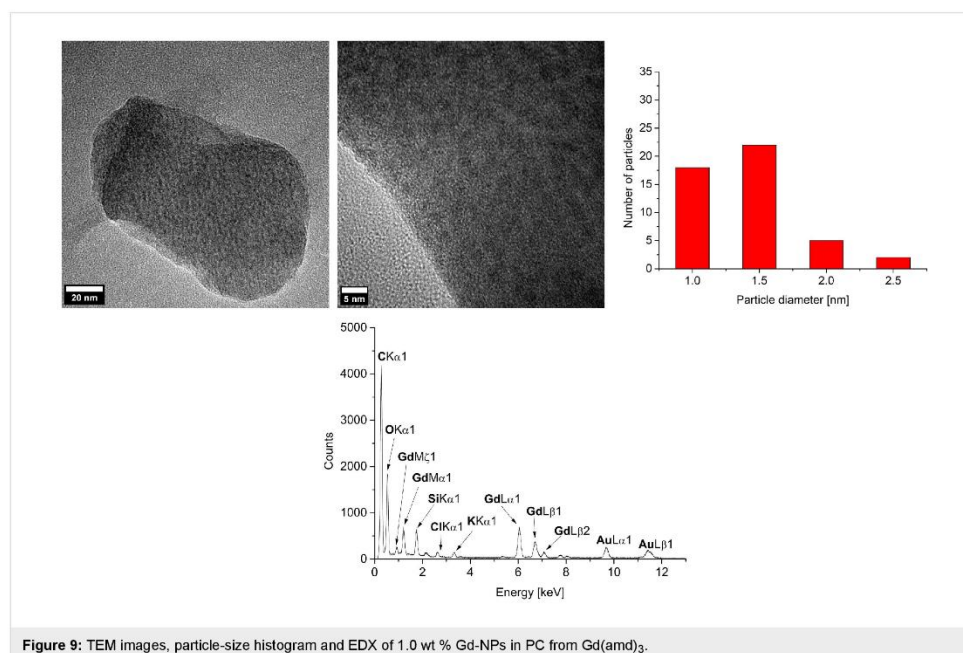


Figure 9: TEM images, particle-size histogram and EDX of 1.0 wt % Gd-NPs in PC from Gd(amd)₃.

of the RE-NPs. For the crystalline Er-NPs SAED gave the expected reflections of elemental erbium (Figure S9b, Supporting Information File 1). The very small size of the particles failed to yield meaningful PXRD patterns.

EDX (Figure 9 and Figure S9b, Supporting Information File 1) gave the expected bands for Gd and Er. No fluorine was detected by EDX analysis. The oxygen peak can be attributed mainly to air contamination when the sample was introduced into the TEM device.

Again, the formation of Pr(0), Gd(0) and Er(0) metal NPs were indirectly supported by the measured XPS binding energies of oxygen (Figure 10, Table 4 and Figures S8b and S9c, Supporting Information File 1). The measured RE (RE = Pr, Gd, Er) binding energies had again shifted due the small NP size so that no clear assignment to metal(0) or metal(III) could be made. The measured XPS binding energies of oxygen are in very good agreement with the binding energies of organic oxygen that are given in literature and thereby exclude the formation of RE(III) oxide for RE = Pr(0), Gd(0) and Er(0)

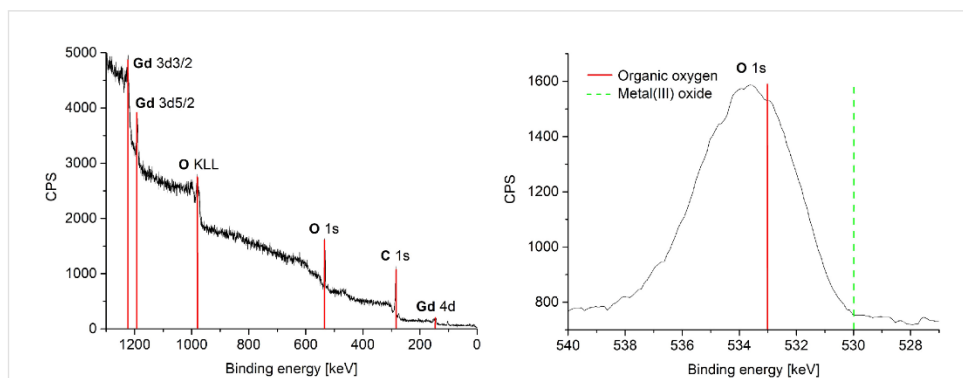


Figure 10: HR-XPS of 1.0 wt % Gd-NPs in PC from $Gd(amd)_3$. The red and green bars are a guide to the eye on the binding-energy axis.

Table 4: Comparison of XPS binding energies in RE-NPs samples in PC.

| XPS signal | measured [eV] | metal(III) oxides or metal(III) fluorides [eV] [48,49] | metal(0) and organic oxygen or organic fluorine [eV] [48,49] |
|----------------|---------------|--|--|
| Pr(0)-NPs | | | |
| Pr $3d_{5/2}$ | 934 | 933–936 | 932 |
| O 1s | 532 | 529–530 | 531.5–533 ^a |
| F 1s | no signal | 684–685.5 | 688–689 ^a |
| Gd(0)-NPs [50] | | | |
| Gd $3d_{3/2}$ | 1223 | 1220 | 1218 |
| Gd $3d_{5/2}$ | 1191 | 1188 | 1186 |
| Gd 4d | 146 | 144 | 140 |
| O 1s | 533.5 | 529–530 | 531.5–533 ^a |
| F 1s | no signal | 684–685.5 | 688–689 ^a |
| Er(0)-NPs | | | |
| Er 4d | 172 | 170 | 167.5 |
| O 1s | 532.5 | 529–530 | 531.5–533 ^a |
| F 1s | no signal | 684–685.5 | 688–689 ^a |

^aEntry corresponds to the measured experimental value.

[48,49]. Understandably, the non-fluorous solvent PC (Figure S3, Supporting Information File 1) gave no signals for fluorine.

Conclusion

Microwave-assisted thermal decomposition [56–58] using the rare-earth metal(III) coordination compounds tris(*N,N'*-diisopropyl-1-2-methyl-amidinate) RE(amd)₃ (RE = Pr(III), Gd(III), Er(III)) and tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)-europium(III) (Eu(dpm)₃) as precursor compounds yield REF₃-NPs in the IL [BMIm][BF₄] for RE = Pr, Eu, Gd and Er and very small RE-NPs in the IL [BMIm][NTf₂] and in propylene carbonate (PC) for RE = Pr, Gd and Er. The phase purity and the absence of oxide impurities was proven by powder X-ray diffraction (PXRD), selected area electron diffraction (SAED) and high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS). To the best of our knowledge, there have been so far no reports on the synthesis of non-oxidized nanoparticles of any rare-earth element by soft-wet chemical routes from metal-organic precursors. However, access to a simple, reproducible and scalable method to obtain RE-NPs in solution will be the key for developing the nano-chemistry of non-oxide (and non-fluoride) RE materials. Our results on praseodymium, gadolinium and erbium nanoparticles derived from microwave-assisted thermolysis of the respective metal amidinates RE(amd)₃ as precursors may open up new avenues for applications of pure rare-earth metal nanoparticles and nanomaterials derived from these. In particular we are aiming to study the nano-alloying of RE-NPs with late transition metals M and study the catalytic properties of the obtained intermetallic M/RE-NPs in extension of our previous work on Ni/Ga nanophases derived from organometallic precursors by co-thermolysis in ILs and PC [59].

Experimental

All synthesis experiments were carried out with Schlenk techniques under nitrogen or argon since the amidinates are hygroscopic and air sensitive. Propylene carbonate (PC) was obtained from Sigma Aldrich (99.7%) and was dried under high vacuum (1.0 Pa) for a few days. The water content of PC measured by using coulometric Karl Fischer titration (ECH/Analytik Jena AQUA 40.00) was less than 10 ppm. Methyl-lithium, 1,3-diisopropylcarbodiimide (>99%) and praseodymium(III) chloride (>99%) were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) (>99%) was purchased from Alfa Aesar and was dried under high vacuum (10⁻³ mbar). 1-chlorobutane (>99%) and 1-methylimidazole (>99%) were obtained from Sigma-Aldrich and purified by fractional distillation, then dried over 4 Å molecular sieves for several days.

The syntheses of the rare-earth metal amidinates (RE(amd)₃, RE = Gd, Er, Pr) were performed according to literature procedures [60–63]. The rare-earth metal amidinates RE(amd)₃ were synthesized by an insertion reaction of methyl lithium into 1,3-diisopropylcarbodiimide in THF. The resulting lithium amidinate solution was reacted with the RE halides in a salt metathesis reaction.

The ionic liquids (ILs) [BMIm][BF₄] and [BMIm][NTf₂] were synthesized by reacting 1-methylimidazole with 1-chlorobutane to yield [BMIm][Cl]. The [BMIm][Cl] reacted with HBF₄ or LiNTf₂ to give [BMIm][BF₄] or [BMIm][NTf₂] [64]. The IL was dried under ultra-high vacuum (10⁻⁷ mbar) at 70 °C for several days. The characterization was carried out by ¹H and ¹³C NMR. Quantitative anion exchange and, thus, IL purity was assessed by ion chromatography (Dionex ICS-1100, with IonPac[®] AS22, 4 × 250 mm column) to be >99% for both ILs. The water content by coulometric Karl Fischer titration was less than 10 ppm for [BMIm][NTf₂] and 30 ± 18 ppm for [BMIm][BF₄].

Synthesis procedures of rare-earth metal nanoparticles (RE-NPs) and rare-earth fluoride nanoparticles (REF₃-NPs) were based on previous literature [12]. All syntheses were carried out under inert conditions. The rare-earth metal amidinate precursors/[Eu(dpm)₃] were suspended at room temperature in the dried ILs [BMIm][BF₄], [BMIm][NTf₂] or in PC. In contrast to the PrF₃- and EuF₃-NPs syntheses of Schmitz et al. [12], the rare-earth metal amidinate precursors and [Eu(dpm)₃] were decomposed by microwave irradiation (CEM, Discover) for 20 min at a power of 50 W to a temperature of 230 °C (cf. 15 min, 50 W, 220 °C). The mass of the metal was adjusted to obtain 1.0 wt % NPs in IL or PC dispersion.

HR-X-ray photoelectron spectroscopy: HR-XPS (ESCA) measurements were performed with a Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X xp-spectrometer, operating at 70–80 °C, a pressure of 7.0 × 10⁻⁹ mbar and a sample angle of 33°. Spectra were recorded using polychromatic Al K α excitation (11 kV, 20 mA) and an emission angle of 0°. Calibration of the XPS was carried out by recording spectra with Al K α X-rays from clean samples of copper, silver and gold at 50 eV and 10 eV pass energy and comparison with reference values.

Powder X-ray diffraction: PXRD data were measured at ambient temperature on a Bruker D2-Phaser using a flat sample holder and Cu K α radiation ($\lambda = 1.54182$ Å, 35 kV). Samples had been precipitated with ethanenitrile from the NP/IL dispersion and washed several times with ethanenitrile. PXRDs were measured for 1 h. Small shifts in PXRD patterns are not

uncommon for nanoparticles. A number of effects can be considered for such shifts including the range of stoichiometric composition, partly inhomogeneous element distribution, defects such as stacking and twin faults and nanosized crystalline domains being much smaller than the bulk reference material causing lattice contraction or expansion and strain [65–69].

Transmission electron microscopy: TEM was performed with a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage [70]. Conventional TEM images were recorded with a Gatan UltraScan 1000P detector. High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) as shown in Figure S4a (Supporting Information File 1) was also performed with this microscope. TEM samples were prepared by drop-casting the diluted material on 200 μm carbon-coated copper grids or gold grids. The size distribution was determined manually or with the aid of the Gatan Digital Micrograph software from at least 50 (if not stated otherwise) individual particles. EDX spectra for composition analysis were recorded with the same instrument using an exposure time of 3 min.

Selected area electron diffraction: SAED patterns (Figures S4 and S6, Supporting Information File 1) have been recorded with an FEI Titan 80-300 TEM [71], operated at 300 kV accelerating voltage. The area selection was achieved with a round aperture placed in the first intermediate image plane with a corresponding diameter of 0.64 μm in the object plane. For each acquisition a sample region with a significant amount of material was placed inside the aperture. The object was illuminated with wide-spread parallel beam obtaining focused diffraction patterns. The diffraction images were calibrated with Debye–Scherrer patterns recorded from a gold reference sample (S106, Plano GmbH, Wetzlar, Germany).

Thermogravimetric analysis: TGA was performed with Netzsch TG 209 F3 Tarsus equipped with an Al crucible by using a heating rate of 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Electrochemical measurements: The ErF_3 working electrodes were prepared by coating an (*N*-methyl pyrrolidone)-based slurry composed of 75 wt % ErF_3 , 15 wt % conductive agents (Super P active carbon from Temical) and 10 wt % binder (PVDF) on a current collector (aluminium foil). A half-cell was assembled in an Ar-filled glovebox, with lithium foil as a counter electrode and 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate–ethyl methyl carbonate (50:50) as the electrolyte. The cyclic voltammetry (CV) data of these half-cells were collected utilizing an electrochemical workstation (Autolab 302) with different cut-off potentials.

Supporting Information

Supporting Information contains: thermogravimetric analysis, TGA of rare-earth metal amidinates and $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, structural formulas of the ionic liquids (ILs) and propylene carbonate (PC), TEM images, particle size histogram, PXRD, SAED, EDX and XPS of REF_3 -NPs, TEM images, particle size histogram, SAED, EDX and XPS of Er-NPs in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$, TEM images, particle size histogram, SAED, EDX and XPS of RE-NPs in PC.

Supporting Information File 1

Additional experimental data.

[<https://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/supplementary/2190-4286-9-180-S1.pdf>]

Acknowledgements

Authors are thankful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support in the priority project SPP 1708 through grant Ja466/31-1, Ja466/31-2, Fi502/32-1, PO780/14-1 and the Ernst Ruska–Centre core facilities program through grant MA 1280/40-1. The authors from RUB acknowledge the DFG (project DE-790-11-1) for supporting this work. The authors also gratefully acknowledge technical assistance by Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf for TEM measurements.

ORCID® iDs

Marvin Siebels - <https://orcid.org/0000-0002-3288-2795>
 Lukas Mai - <https://orcid.org/0000-0001-8949-0736>
 Laura Schmolke - <https://orcid.org/0000-0002-2369-9331>
 Juri Barthel - <https://orcid.org/0000-0003-3914-4346>
 Anjana Devi - <https://orcid.org/0000-0003-2142-8105>
 Roland A. Fischer - <https://orcid.org/0000-0002-7532-5286>
 Christoph Janiak - <https://orcid.org/0000-0002-6288-9605>

References

- Ghobadi, M.; Gharabaghi, M.; Abdollahi, H.; Kisolmi, A. S. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 11906–11914. doi:10.1039/C7NJ02125A
- Das, N.; Das, D. *J. Rare Earths* **2013**, *31*, 933–943. doi:10.1016/S1002-0721(13)60009-5
- Eliseeva, S. V.; Bünzli, J.-C. G. *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165–1176. doi:10.1039/c0nj00969e
- Esoudero, A.; Carrillo-Carrion, C.; Zyuzin, M. V.; Parak, W. J. *Top. Curr. Chem.* **2016**, *374*, 48. doi:10.1007/s41061-016-0049-8
- Bouzigues, C.; Gacoïn, T.; Alexandrou, A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8488–8505. doi:10.1021/nn202378b
- Nelson, J. A.; Bennett, L. H.; Wagner, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2979–2983. doi:10.1021/ja0122703
- Hansen, P.; Clausen, C.; Much, G.; Rosenkranz, M.; Witter, K. *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 756–767. doi:10.1063/1.343551

8. Mai, H.-X.; Zhang, Y.-W.; Si, R.; Yan, Z.-G.; Sun, L.-d.; You, L.-P.; Yan, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426–6436. doi:10.1021/ja060212h
9. Schütte, K.; Meyer, H.; Gemel, C.; Barthel, J.; Fischer, R. A.; Janiak, C. *Nanoscale* **2014**, *6*, 3116–3126. doi:10.1039/c3nr05780a
10. Bahlawane, N.; Kohse-Höinghaus, K.; Premkumar, P. A.; Lenoble, D. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 929–941. doi:10.1039/C1SC00522G
11. Kim, M. R.; Xu, Z.; Chen, G.; Ma, D. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 11256–11275. doi:10.1002/chem.201402277
12. Schmitz, A.; Schütte, K.; Ilievski, V.; Barthel, J.; Burk, L.; Mülhaupt, R.; Yue, J.; Smarsly, B.; Janiak, C. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2474–2483. doi:10.3762/bjnano.8.247
13. Barker, J.; Kilner, M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219–300. doi:10.1016/0010-8545(94)80059-6
14. Schuchmann, D.; Westphal, U.; Schulz, S.; Flörke, U.; Bläser, D.; Boese, R. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 821–824. doi:10.1002/ange.200803736
15. Dagome, S.; Guzei, I. A.; Coles, M. P.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274–289. doi:10.1021/ja992104j
16. Sita, L. R.; Babcock, J. R. *Organometallics* **1998**, *17*, 5228–5230. doi:10.1021/om980706q
17. Krisyuk, V.; Aloui, L.; Prud'homme, N.; Sysoev, S.; Senocq, F.; Samélor, D.; Vahlas, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, D26–D29. doi:10.1149/1.3526142
18. Moni, P.; Al-Obeidi, A.; Gleason, K. K. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 723–735. doi:10.3762/bjnano.8.76
19. Komissarov, I. V.; Kovalchuk, N. G.; Labunov, V. A.; Girel, K. V.; Korolik, O. V.; Tivanov, M. S.; Lazauskas, A.; Andrulevicius, M.; Tamulevicius, T.; Grigaliunas, V.; Meskinis, S.; Tamulevicius, S.; Prischepa, S. L. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 145–158. doi:10.3762/bjnano.8.15
20. Coyle, J. P.; Monillas, W. H.; Yap, G. P. A.; Barry, S. T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 683–689. doi:10.1021/ic701317y
21. Taubert, A. *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 168–170.
22. Waltz, F.; Swider, A. M.; Hoyer, P.; Hassel, T.; Erne, M.; Möhwald, K.; Adlung, M.; Feldhoff, A.; Wickleder, C.; Bach, F.-W.; Behrens, P. *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 176–183. doi:10.1007/s10853-011-5785-0
23. Yan, C.; Wagner, M. J. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2611–2614. doi:10.1021/nl400720n
24. Furukawa, S.; Komatsu, T. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 735–765. doi:10.1021/acscatal.6b02603
25. Greeley, J.; Stephens, I. E. L.; Bondarenko, A. S.; Johansson, T. P.; Hansen, H. A.; Jaramillo, T. F.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556. doi:10.1038/nchem.367
26. Kanady, J. S.; Leidinger, P.; Haas, A.; Tillbach, S.; Schunk, S.; Schierle-Arndt, K.; Crumlin, E. J.; Wu, C. H.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5672–5675. doi:10.1021/jacs.7b01366
27. Campbell, P. S.; Precht, M. H. G.; Santini, C. C.; Haumesser, P.-H. *Curr. Org. Chem.* **2013**, *17*, 414–429. doi:10.2174/1385272811317040008
28. Freudenmann, D.; Wolf, S.; Wolff, M.; Feldmann, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11050–11060. doi:10.1002/anie.201100904
29. Ahmed, E.; Breternitz, J.; Groh, M. F.; Ruck, M. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4874–4885. doi:10.1039/c2ce25166c
30. Ahmed, E.; Ruck, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9347–9357. doi:10.1039/c1dt10829h
31. Groh, M. F.; Müller, U.; Ahmed, E.; Rothenberger, A.; Ruck, M. *Z. Naturforsch., B* **2013**, *68*, 1108–1122. doi:10.5560/ZNB.2013-3141
32. Janiak, C. *Z. Naturforsch., B* **2013**, *68*, 1059–1089. doi:10.5560/znb.2013-3140
33. Marquardt, D.; Janiak, C. *Nachr. Chem.* **2013**, *61*, 754–757. doi:10.1002/nadc.201390235
34. Schmid, G. *Nanoparticles*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
35. Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988–4992. doi:10.1002/anie.200460091
36. Astruc, D.; Lu, F.; Aranzas, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872. doi:10.1002/anie.200500766
37. Kaper, H.; Endres, F.; Djerdj, I.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M.; Maier, J.; Hu, Y.-S. *Small* **2007**, *3*, 1753–1763. doi:10.1002/smll.200700138
38. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789. doi:10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5
39. Bayardon, J.; Holz, J.; Schöffner, B.; Andrushko, V.; Verevkin, S.; Preetz, A.; Bömer, A. *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 5971–5974. doi:10.1002/ange.200700990
40. Verevkin, S. P.; Emel'yanenko, V. N.; Toktonov, A. V.; Chemyak, Y.; Schöffner, B.; Bömer, A. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 1428–1432. doi:10.1016/j.jct.2008.05.001
41. Schöffner, B.; Verevkin, S. P.; Bömer, A. *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 12–21. doi:10.1002/ciuz.200900468
42. Schütte, K.; Barthel, J.; Endres, M.; Siebels, M.; Smarsly, B. M.; Yue, J.; Janiak, C. *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 137–148. doi:10.1002/open.201600105
43. Archer, D. G.; Widegren, J. A.; Kirklín, D. R.; Magee, J. W. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1484. doi:10.1021/je050136i
44. Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Fernandes, A. M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3744–3749. doi:10.1021/jp903292n
45. Rutz, C.; Schmolke, L.; Gvilava, V.; Janiak, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 130–135. doi:10.1002/zaac.201600437
46. Olchowka, J.; Suta, M.; Wickleder, C. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 12092–12095. doi:10.1002/chem.201702375
47. Lorbeer, C.; Behrends, F.; Cybínska, J.; Eckert, H.; Mudring, A.-V. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9439–9450. doi:10.1039/C4TC01214C
48. Thermo Scientific XPS: Knowledge Base. <http://xpsimplified.com/periodictable.php> (accessed March 1, 2018).
49. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. In *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation: New York, NY, U.S.A., 1992.
50. Raiser, D.; Deville, J. P. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, *57*, 91–97. doi:10.1016/0368-2048(91)85016-M
51. Antipov, E. V.; Khasanova, N. R.; Fedotov, S. S. *IUCrJ* **2015**, *2*, 85–94. doi:10.1107/S205225251402329X
52. Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. *Nature* **2000**, *407*, 496–499. doi:10.1038/35035045
53. Tarascon, J.-M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359–367. doi:10.1038/35104644
54. Breitung, B.; Reddy, M. A.; Chakravadhanula, V. S. K.; Engel, M.; Kübel, C.; Powell, A. K.; Hahn, H.; Fichtner, M. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 705–713. doi:10.3762/bjnano.4.80
55. Yamakawa, N.; Jiang, M.; Key, B.; Grey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10525–10536. doi:10.1021/ja902639w
56. Bilecka, I.; Niederberger, M. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1358–1374. doi:10.1039/b9nr00377k
57. Chen, W.; Gutmann, B.; Kappe, C. O. *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 39–48. doi:10.1002/open.201100013

58. Rodríguez, A. M.; Prieto, P.; de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Martín, R.; García, J. I. *ChemistryOpen* **2015**, *4*, 308–317. doi:10.1002/open.201402123
59. Schütte, K.; Doddi, A.; Kroll, C.; Meyer, H.; Wiktor, C.; Gemel, C.; van Tendeloo, G.; Fischer, R. A.; Janiak, C. *Nanoscale* **2014**, *6*, 5532–5544. doi:10.1039/C4NR00111G
60. Krasnopolski, M.; Hrib, C. G.; Seidel, R. W.; Winter, M.; Becker, H.-W.; Rogalla, D.; Fischer, R. A.; Edelman, F. T.; Devi, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 286–296. doi:10.1021/ic301826s
61. Krasnopolski, M. Metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) routes for fabrication of rare earth nitride thin films : precursor evaluation, thin film deposition and characterization. Ph.D. Thesis, Ruhr-Universität Bochum, Bochum, Germany, 2014.
62. Lim, B. S.; Rahtu, A.; Park, J.-S.; Gordon, R. G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951–7958. doi:10.1021/ic0345424
63. Schmidt, S.; Schulz, S.; Bläser, D.; Boese, R.; Bolte, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 6097–6103. doi:10.1021/om1008549
64. Zhou, J.; Zhang, D.; Zhang, X.; Song, H.; Chen, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 21223–21229. doi:10.1021/am506236n
65. Makinson, J. D.; Lee, J. S.; Magner, S. H.; De Angelis, R. J.; Weins, W. N.; Hieronymus, A. S. *Adv. X-Ray Anal.* **2000**, *42*, 407.
66. Kurian, M.; Kunjachan, C. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *1*, 15. doi:10.1016/j.nanoso.2015.06.002
67. Zhang, F.; Chan, S.-W.; Spanier, J. E.; Apak, E.; Jin, Q.; Robinson, R. D.; Herman, I. P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 127–129. doi:10.1063/1.1430502
68. Reddy, K. M.; Manorama, S. V.; Reddy, A. R. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*, 239. doi:10.1016/S0254-0584(02)00343-7
69. Manhas, M.; Kumar, V.; Sharma, V.; Ntwaeaborwa, O. M.; Swart, H. C. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *3*, 9. doi:10.1016/j.nanoso.2015.06.003
70. Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons (ER-C). *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A77. doi:10.17815/jlsrf-2-138
71. Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons (ER-C). *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A41. doi:10.17815/jlsrf-2-66

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<https://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:
[doi:10.3762/bjnano.9.180](https://doi.org/10.3762/bjnano.9.180)

Supporting Information

for

Synthesis of rare-earth metal and rare-earth metal-fluoride nanoparticles in ionic liquids and propylene carbonate

Marvin Siebels¹, Lukas Mai², Laura Schmolke¹, Kai Schütte¹, Juri Barthel³, Junpei Yue⁴, Jörg Thomas⁵, Bernd M. Smarsly⁴, Anjana Devi², Roland A. Fischer⁶ and Christoph Janiak*¹

Address: ¹Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286; ²Inorganic Materials Chemistry, Ruhr-Universität Bochum, 44801 Bochum, Germany; ³Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, 52425 Jülich, Germany; ⁴Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, 35392 Gießen, Germany; ⁵Department Structure and Nano-/Micromechanics of Materials, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany and ⁶Department of Chemistry, Technische Universität München, 85748 Garching, Germany

Email: Christoph Janiak* - janiak@uni-duesseldorf.de

* Corresponding author

Additional experimental data

S1

Content

Thermogravimetric analysis, TGA of rare earth amidinates and $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

Structural formulas of the ionic liquids (ILs) and propylene carbonate (PC)

TEM images, particle size histogram, PXRD, SAED, EDX and XPS of REF_3 -NPs

TEM images, particle size histogram, SAED, EDX and XPS of Er-NPs in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$

TEM images, particle size histogram, SAED, EDX and XPS of RE-NPs in PC

Thermogravimetric analysis, TGA of rare earth amidinates and $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

Table S1: Thermogravimetric analysis of the rare earth metal amidinates and $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ^a.

| Precursor | Decomposition temperature [°C] | Δm_{TGA} (exptl/calcd) |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Pr}(\text{amd})_3$ | 160 | 66/70 |
| $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ | 220 | 89/79 |
| $\text{Gd}(\text{amd})_3$ | 230 | 90/74 |
| $\text{Er}(\text{amd})_3$ | 220 | 82/72 |

^a See thermogravimetric diagrams in Figure S2.

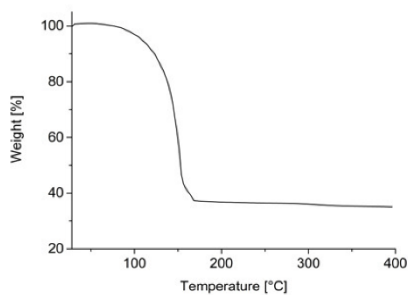


Figure S2a: TGA $\text{Pr}(\text{amd})_3$, 25–400 °C, 5 K/min.

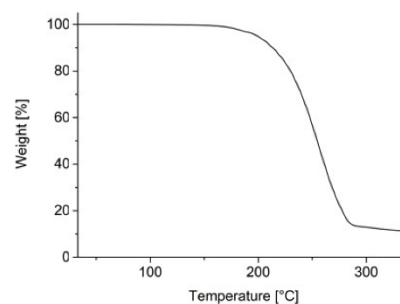


Figure S2b: TGA $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, 25–350 °C, 5 K/min.

S2

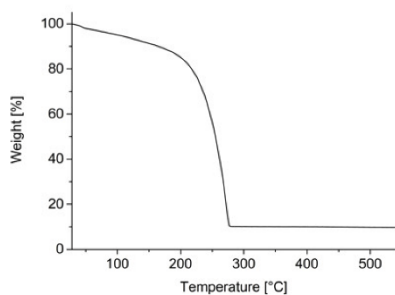


Figure S2c: TGA Gd(amd)_3 , 25–550 °C, 5 K/min.

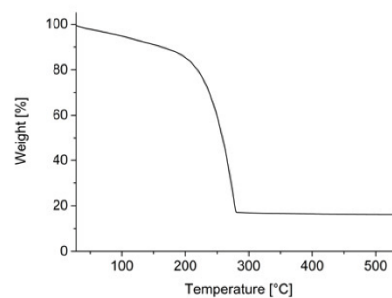


Figure S2d: TGA Er(amd)_3 , 25–550 °C, 5 K/min.

Structural formulas of the ionic liquids (ILs) and propylene carbonate (PC)

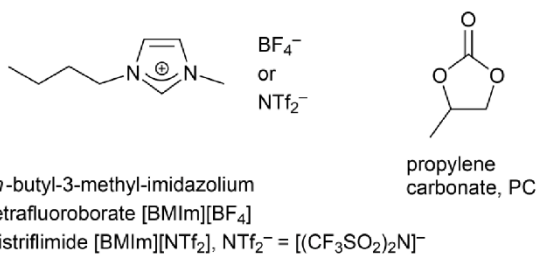


Figure S3: Ionic liquids (ILs) and propylene carbonate (PC) used as reaction media and stabilizer for NP syntheses.

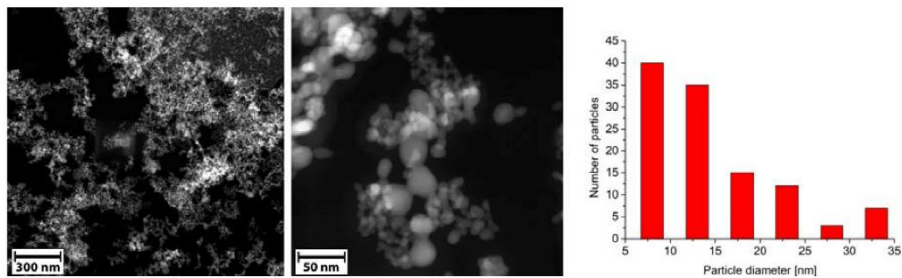
TEM images, particle size histogram, PXRD, SAED, EDX and XPS of PrF_3 -NPs PrF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ 

Figure S4a: HAADF-STEM images and particle size histogram of 1.0 wt % PrF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ from $\text{Pr}(\text{amd})_3$.

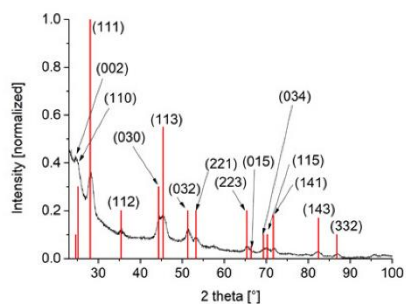


Figure S4b: PXRD (PrF_3 reference peaks in red from COD 1010984, hexagonal with space group $P6_3/mcm$) of 1.0 wt % PrF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ from $\text{Pr}(\text{amd})_3$.

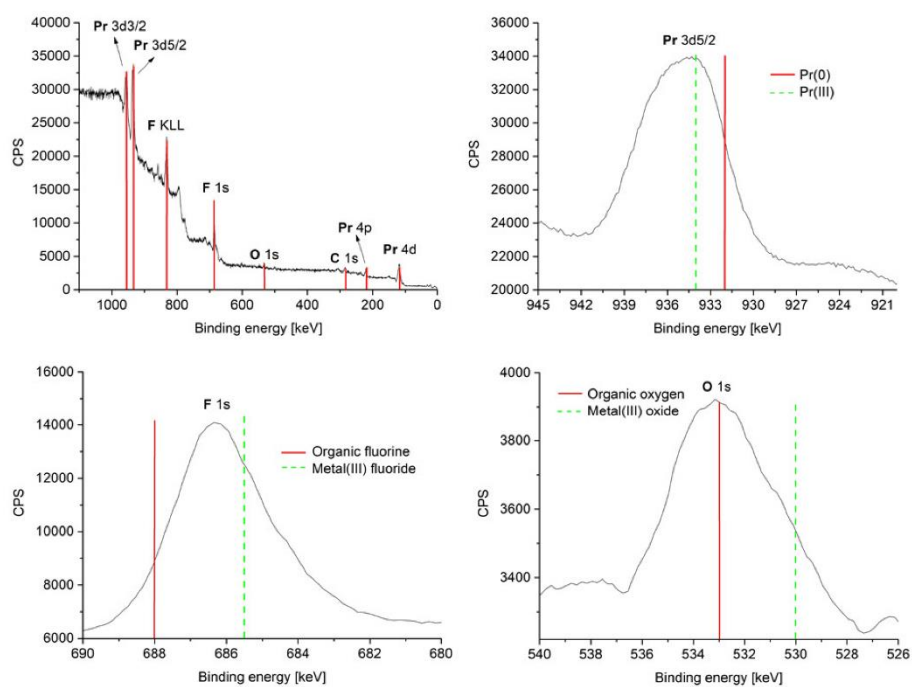


Figure S4c: Overview and HR-XPS of 1.0 wt % PrF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ from $\text{Pr}(\text{amd})_3$. The red and green bars are a guide to the eye on the binding-energy axis.

EuF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$

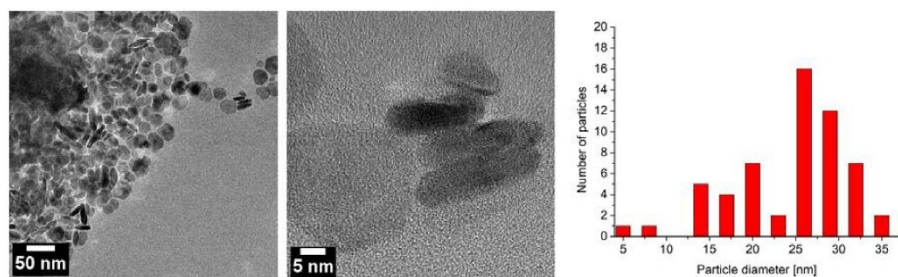


Figure S5a: TEM images and particle size histogram of 1.0 wt % EuF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ from $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

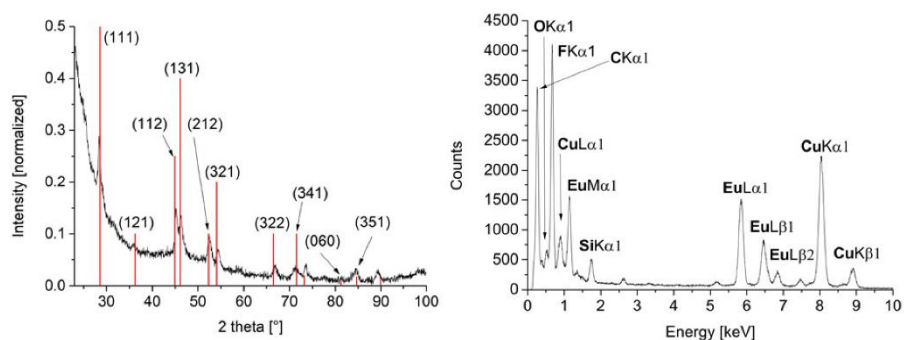


Figure S5b: PXRD (EuF_3 reference peaks in red from COD 1532444, orthorhombic with space group $Pnma$) and EDX of 1.0 wt % EuF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ from $\text{Eu}(\text{dpm})_3$.

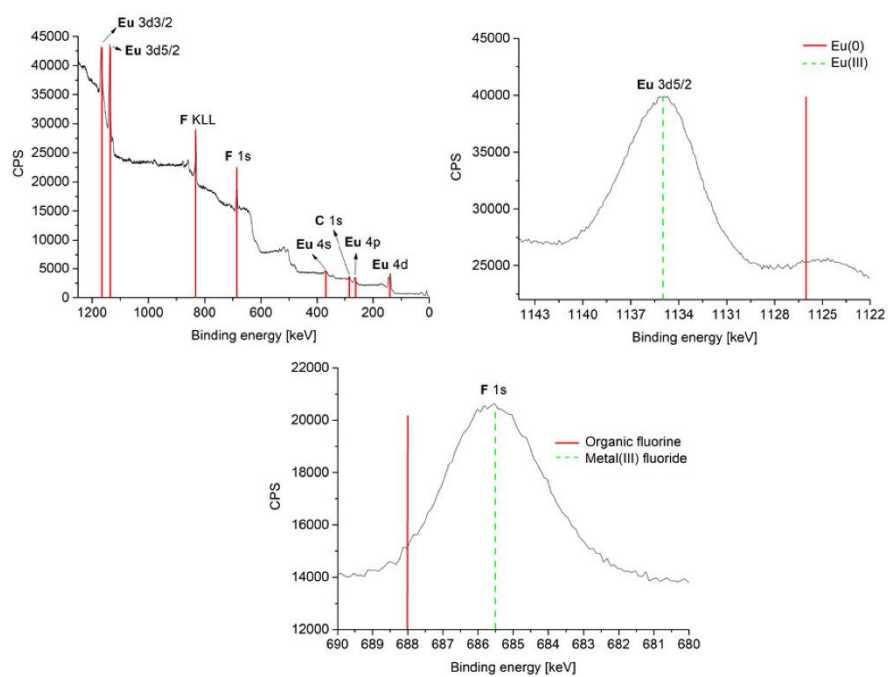


Figure S5c: Overview and HR-XPS of 1.0 wt % EuF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ from $\text{Eu}(\text{dpm})_3$. The red and green bars are a guide to the eye on the binding-energy axis.

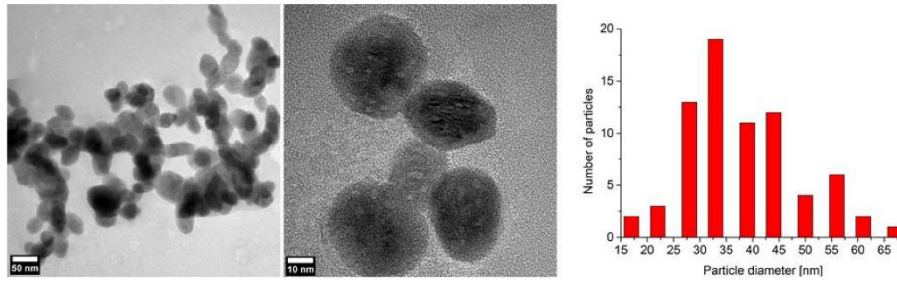
GdF_3 -NPs in [BMIm][BF₄]

Figure S6a: TEM images and particle size histogram of 1.0 wt % GdF_3 -NPs in [BMIm][BF₄] from $Gd(amd)_3$.

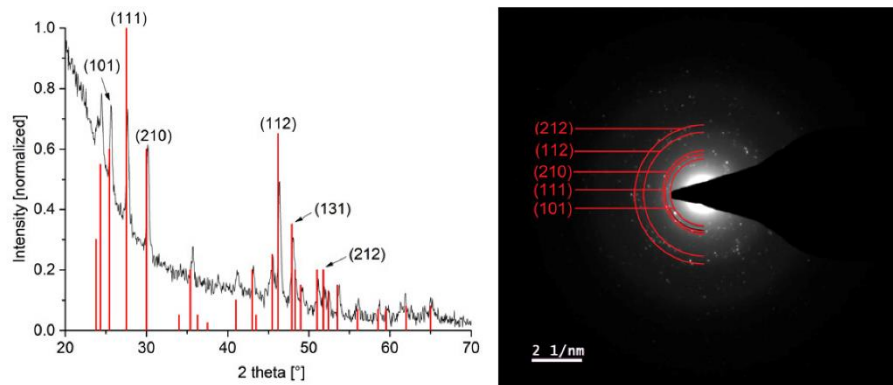


Figure S6b: PXRD and SAED (GdF_3 reference peaks in red from ICDD 0120788, orthorhombic with space group $Pnma$) of 1.0 wt % GdF_3 -NPs in [BMIm][BF₄] from $Gd(amd)_3$.

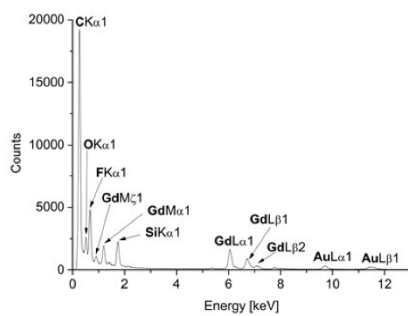


Figure S6c: EDX of 1.0 wt % GdF₃-NPs in [BMIm][BF₄] from Gd(amd)₃.

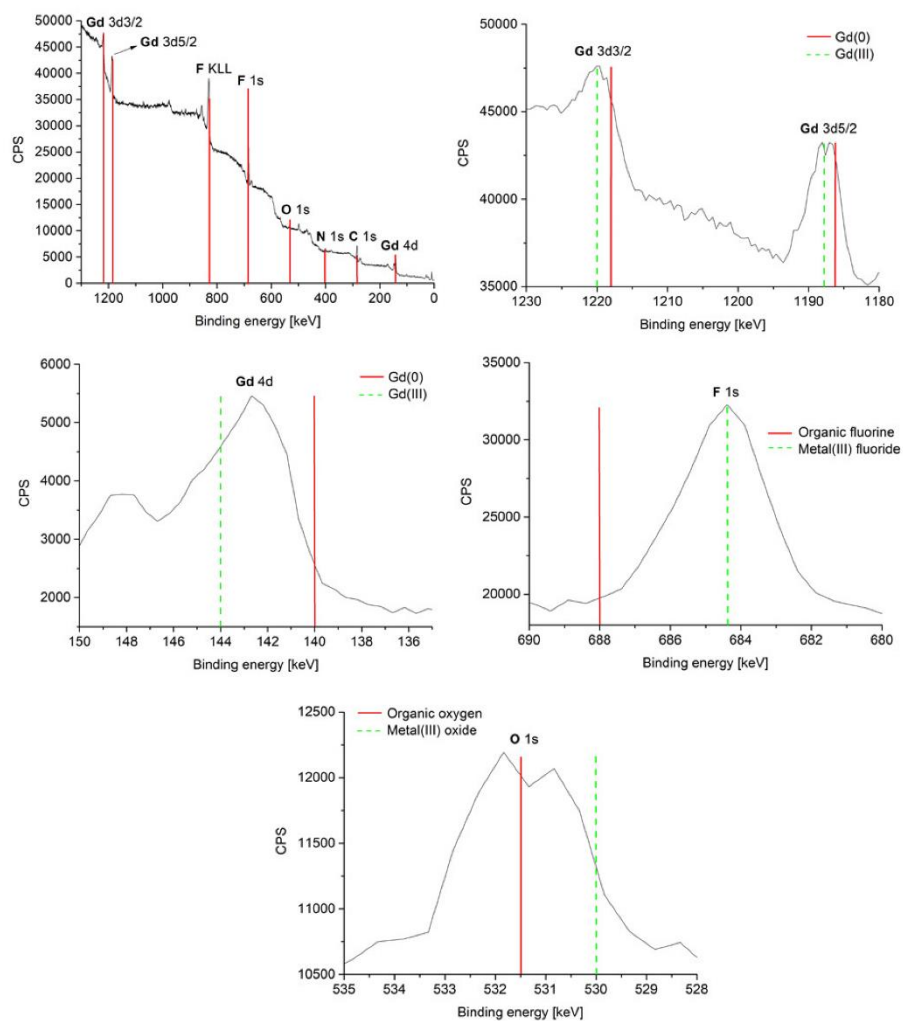


Figure S6d: Overview and HR-XPS of 1.0 wt % GdF_3 -NPs in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ from $\text{Gd}(\text{amd})_3$. The red and green bars are a guide to the eye on the binding-energy axis.

TEM images, particle size histogram, SAED, EDX and XPS of Er-NPs in [BMIm][NTf₂]

Er-NPs in [BMIm][NTf₂]

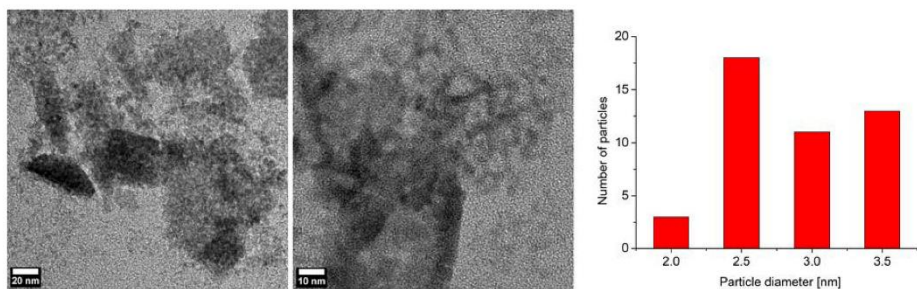


Figure S7a: TEM images and particle size histogram of 1.0 wt % Er-NPs in [BMIm][NTf₂] from Er(amd)₃.

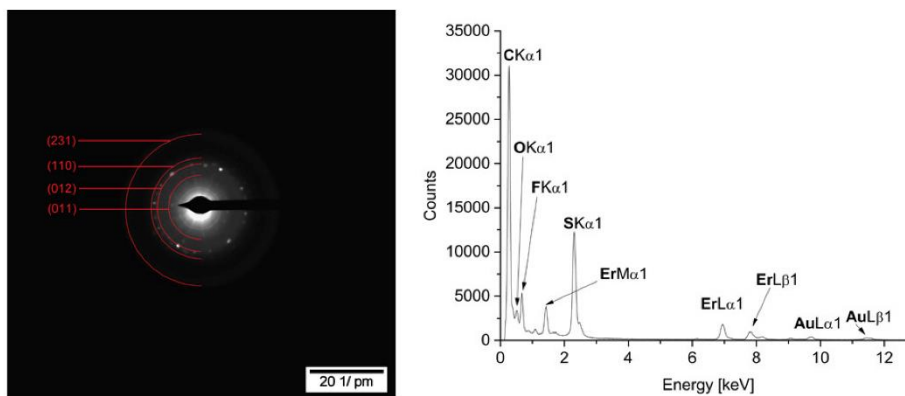


Figure S7b: SAED (Er reference peaks in red from COD 9008496, hexagonal with space group $P6_3/mcm$) and EDX of 1.0 wt % Er-NPs in [BMIm][NTf₂] from Er(amd)₃.

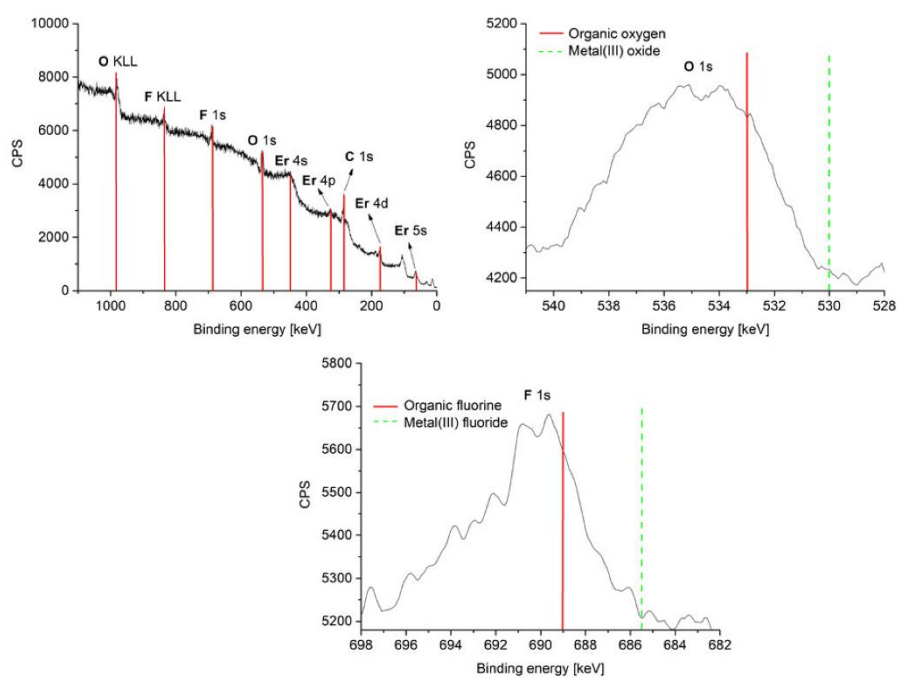


Figure S7c: Overview and HR-XPS of 1.0 wt % Er-NPs in [BMIm][NTf₂] from Er(amd)₃. The red and green bars are a guide to the eye on the binding-energy axis.

TEM images, particle size histogram, SAED, EDX and XPS of RE-NPs in PC

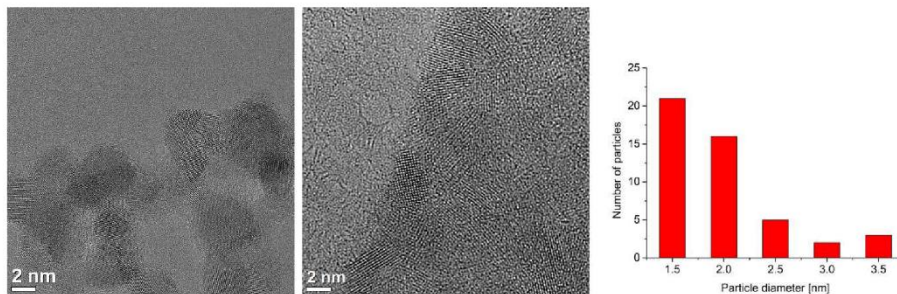
Pr-NPs in PC

Figure S8a: TEM images and particle size histogram of 1.0 wt % Pr-NPs in PC from $\text{Pr}(\text{amd})_3$.

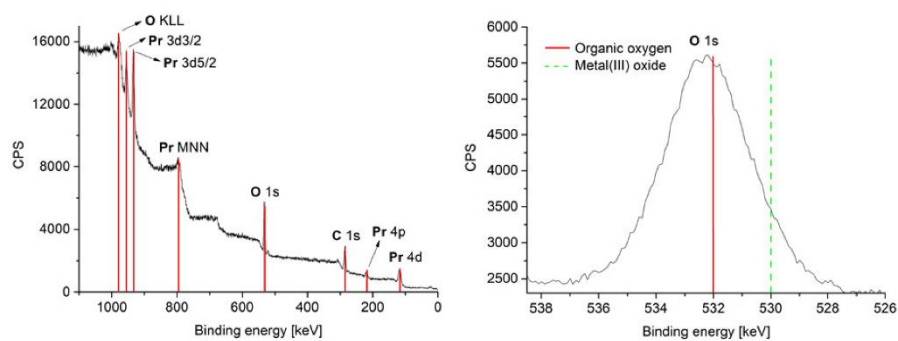


Figure S8b: Overview and HR-XPS of 1.0 wt % Pr-NPs in PC from $\text{Pr}(\text{amd})_3$. The red and green bars are a guide to the eye on the binding-energy axis.

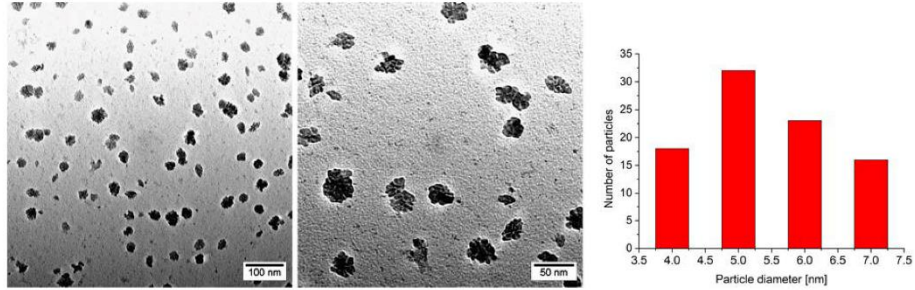
Er-NPs in PC

Figure S9a: TEM images and particle size histogram of 1.0 wt % Er-NPs in PC from $\text{Er}(\text{amd})_3$.

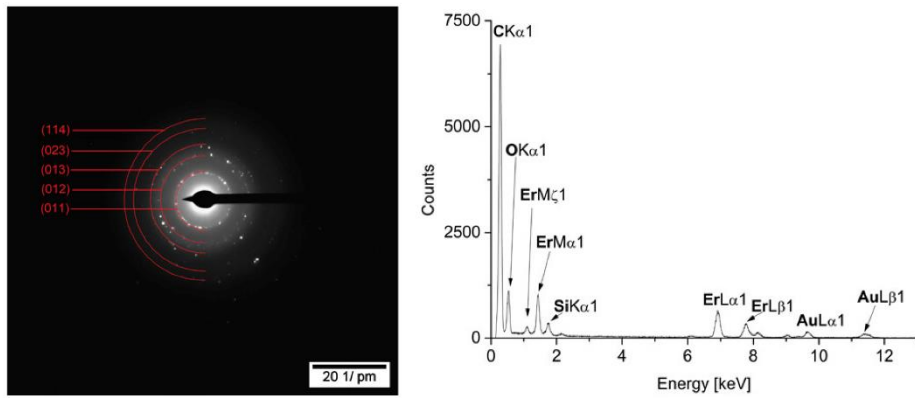


Figure S9b: SAED (Er reference peaks in red from COD 9008496, hexagonal with space group $P6_3/mcm$) and EDX of 1.0 wt % Er-NPs in PC from $\text{Er}(\text{amd})_3$.

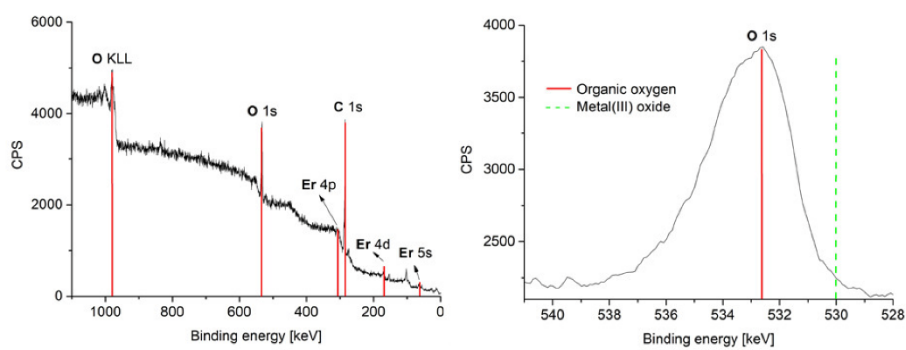


Figure S9c: Overview and HR-XPS of 1.0 wt % Er-NPs in PC from Er(amd)₃. The red and green bars are a guide to the eye on the binding-energy axis.

3.2. Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction

Marvin Siebels, Carsten Schlüsener, Jörg Thomas, Yu-Xuan Xiao, Xiao-Yu Yang, Christoph Janiak

J. Mater. Chem. A **2019**, accepted. DOI: 10.1039/c8ta12353e

Kurzfassung:

Metallnanopartikel (M-NPs) aus Ruthenium, Rhodium, Iridium und Platin wurden in Gegenwart des kovalenten triazinbasierten Netzwerks CTF-1 mittels Mikrowellenstrahlung aus den binären Metall(0)carbonylen (Metall = Ru, Rh, Ir) oder Platin(II)acetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) synthetisiert und gleichzeitig auf CTF-1 immobilisiert. Als Reaktionsmedium wurde die ionische Flüssigkeit (IL) 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$) sowie das organische Lösungsmittel Propylencarbonat (PC) verwendet. Hocho aufgelöste transmissionselektronenmikroskopische (HR-TEM) Aufnahmen bestätigten die Bildung und Immobilisierung der M-NPs auf CTF-1. Die durchschnittliche Größe der erhaltenen M-NPs betrug bspw. $3,0(\pm 0,5)$ nm für $\text{Ru}@CTF-1$, synthetisiert in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ und $2(\pm 1)$ nm für $\text{Rh}@CTF-1$, synthetisiert in PC. Zusätzlich wurde die Rh-NP Immobilisierung auf CTF-1 mittels rasterelektronenmikroskopischer, REM-Aufnahmen, in Kombination mit energiedispersiver röntgenspektroskopischer, EDX-Mapping Analysen bestätigt. Die Abwesenheit signifikanter Verunreinigungen und die kristallinen Phasen der M-NPs wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD) und Elektronenbeugung (SAED) im TEM verifiziert. Der Metallgehalt der $\text{M}@CTF-1$ Komposite wurde mittels Flammenatomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt. Alle $\text{M}@CTF-1$ Komposite wurden für die katalytische Hydrierung von Benzol beziehungsweise Cyclohexen zu Cyclohexan eingesetzt. $\text{Rh}@CTF-1$ erwies sich als hochaktiver (~ 31000 mol Cyclohexan $\cdot (\text{mol Rh})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) heterogener Katalysator für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan. Unter milden (10 bar H_2 , 70 °C) und lösungsmittelfreien Katalysebedingungen wurden Umsätze über 99 % erzielt. $\text{Rh}@CTF-1$ konnte für mindestens zehn aufeinanderfolgenden Hydrierungsreaktionen wiederverwendet werden. Des Weiteren erwies sich $\text{Rh}@CTF-1$ als aktiver Elektrokatalysator für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) mit einem Betriebspotential von -57 mV, während $\text{Pt}@CTF-1$ und der kommerziell erhältliche Katalysator Pt/C ein negativeres Betriebspotential von -111 mV und -77 mV zeigte. Auch das Anfangspotential von -31 mV war für $\text{Rh}@CTF-1$ positiver, als das von $\text{Pt}@CTF-1$ (-44 mV) und Pt/C (-38 mV). Diese Ergebnisse zeigen, dass $\text{Rh}@CTF-1$ eine höhere HER-Aktivität aufweist, als $\text{Pt}@CTF-1$ und kommerzielles Pt/C.

Eigenanteile des Autors an der Publikation:

- Synthese von CTF-1, Charakterisierung, Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, ^1H - und ^{13}C -NMR) der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] sowie Auswertung der Ergebnisse.
- Synthese der Kompositnanomaterialien Ru@CTF-1, Rh@CTF-1, Ir@CTF-1, Pt@CTF-1 und selbständige Charakterisierung ((HR-)TEM, TEM-EDX, SAED, P-XRD) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Eigenständige Auswertung und Verschriftlichung der AAS- und TGA Ergebnisse.
- Planung und Durchführung aller Katalysereaktionen sowie Charakterisierung, Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts und Durchführung weiterer Experimente, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisions Scheins.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn *Prof. Dr. Xiao-Yu Yang* und Herrn *Yu-Xuan Xiao* von der Wuhan University of Technology, China sowie Herrn *Jörg Thomas* vom Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH Düsseldorf.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „Journal of Materials Chemistry A“ und die Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn *Prof. Dr. Christoph Janiak*.



Cite this: DOI: 10.1039/c8ta12353e

Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction†

Marvin Siebels,^a Carsten Schlüsener,^a Jörg Thomas,^b Yu-Xuan Xiao,^c Xiao-Yu Yang^{id}^c and Christoph Janiak^{id}*^{ad}

Metal nanoparticles (M-NPs) of ruthenium, rhodium, iridium and platinum were synthesized and supported on covalent triazine-based framework from 1,4-dicyanobenzene (CTF-1) by rapid microwave induced decomposition of their binary metal(0) carbonyls for Ru, Rh and Ir or Pt(acac)₂ in the presence of CTF-1 in the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm][NTf₂]) or in propylene carbonate (PC). (High-resolution) transmission electron microscopy, (HR-)TEM showed the formation of M-NPs on CTF-1 with, e.g., size distributions of 3.0 (±0.5) nm for Ru@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] and 2 (±1) nm for Rh@CTF-1 synthesized in PC. The crystalline phases of the M-NPs and the absence of significant impurities were verified by powder X-ray diffraction (PXRD) and selected area electron diffraction (SAED). The metal content of the M@CTF-1 composites was determined by flame atomic absorption spectroscopy (AAS) to be between 3 and 12 wt%. The Rh@CTF-1 composite nanomaterial proved to be a highly active (~31 000 mol cyclohexane per (mol Rh) per h) heterogeneous catalyst for the hydrogenation of benzene to cyclohexane under mild (10 bar H₂, 70 °C) and solvent-free conditions with over 99% conversion. The catalyst could be re-used for at least ten consecutive hydrogenation reactions. Additionally, Rh@CTF-1 is an active electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction (HER) with an operating potential of -58 mV, while Pt@CTF-1 and commercial Pt/C shows a more negative operating potential of -111 and -77 mV. Also the onset potential of -31 mV for Rh@CTF-1 is much more positive than that of Pt@CTF-1 (-44 mV) and commercial Pt/C (-38 mV).

Received 22nd December 2018
Accepted 14th April 2019

DOI: 10.1039/c8ta12353e

rsc.li/materials-a

Introduction

The hydrogenation of benzene to cyclohexane has been studied extensively and is of great interest in the petroleum industry and for the industrial production of cyclohexane.^{1–4} In diesel fuel the aromatic content needs to be removed by hydrogenation to fulfil environmental regulations.⁵ Cyclohexane is important for the synthesis of fine chemicals⁶ and is used, for

example, as a precursor for the production of nylon-6 and nylon-66.⁷ In addition, cyclohexane is a very good solvent, with a lower toxicity than benzene.⁸

Ruthenium,^{9,10} rhodium^{10–12} and palladium^{13,14} are often used in catalytic reactions in nanoparticle form in order to enhance the metal-based catalytic activity by the exposed high surface area of the small particles.^{15–18} The abovementioned metals often show high catalytic activity under mild reaction conditions and are frequently recyclable.^{19–21} Especially, Rh-NPs are known for their very high catalytic activity in the hydrogenation of unsaturated compounds, in Fischer-Tropsch synthesis and for steam reforming processes in hydrocarbons.^{22–25}

Covalent triazine-based frameworks (CTFs) represent a class of highly stable microporous polymers first described in 2008 by Kuhn *et al.* (Scheme 1).^{26,27} In particular, CTFs feature a high specific surface area, high porosity, high degree of graphitization and are chemically and thermally stable.^{28,29} According to their physicochemical properties, easy access^{30,31} and chemical variability³² there is an increasing interest of CTFs in catalysis,^{33,34} gas storage/separation and extraction,^{30,35} as well as in energy storage.^{36,37}

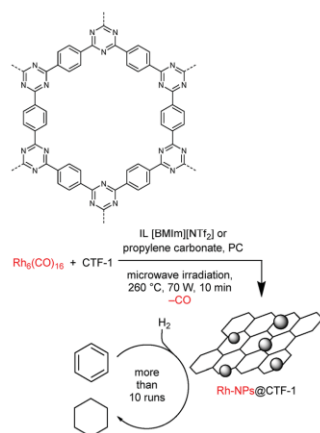
^aInstitut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. E-mail: janiak@uni-duesseldorf.de; Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286

^bDepartment Structure and Nano-Micromechanics of Materials, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany

^cState Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, 430070 Wuhan, China

^dHoffmann Institute of Advanced Materials, Shenzhen Polytechnic, 7098 Liuxian Blvd, Nanshan District, Shenzhen, China

† Electronic supplementary information (ESI) available: Synthesis and characterization of CTF-1, structural formula of the ionic liquid (IL) and propylene carbonate (PC), synthesis and characterization of the CTF-1-supported NPs, and hydrogenation of benzene and cyclohexane. See DOI: 10.1039/c8ta12353e



Scheme 1 Idealized structure of CTF-1 with triazine-rings and hexagonal openings in 2D network (top) and the synthesis of Rh@CTF-1 composite nanomaterial from $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ by microwave-assisted thermal decomposition in the presence of CTF-1 and catalytic hydrogenation reaction of benzene to cyclohexane (bottom).

The triazine rings, residual nitrile groups and other nitrogen groups formed during the reaction can function as anchor groups to support or coordinate catalytically active metal species.^{38,39} Schüth *et al.* synthesized a platinum-modified CTF (CTF-Pt) by subsequent platinum coordination.⁴⁰ The material was used for the catalytic methane oxidation to methanol and yield high catalytic activity.⁴⁰ Chen *et al.* used CTF-1 from 1,4-dicyanobenzene for the immobilization of Pd-NPs.⁴¹ In comparison to conventional catalysts, the resulting composite nanomaterial Pd/CTF proved to be very active for the hydrogenation of *N*-heterocycles.⁴¹ Palkovits *et al.* coordinated molecular rhodium complexes within different CTFs (Rh@CTF) and used the material for the solvent-free hydroformylation of 1-octene.⁴² The rhodium-CTF coordinated catalysts were not as active as conventional catalysts, however, their activity clearly exceeded comparable rhodium-on-carbon catalysts.⁴² To the best of our knowledge, there is no report of rhodium nanoparticles supported on CTF, moreover, there are only two reports of CTF-supported metal nanoparticles^{41,43} compared to coordinated metal complexes^{44–46} and metal oxide nanoparticles.^{47,48} Herein, we present a new and highly active Rh nanoparticle catalyst supported and stabilized on CTF-1 (Rh@CTF-1) for the hydrogenation of benzene to cyclohexane (Scheme 1) and for the hydrogen evolution reaction (HER).

Experimental section

Materials and methods

Hexarhodium(0) hexadecacarbonyl, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (98%) was obtained from ABCR, triruthenium dodecacarbonyl, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99%) from Acros Organics, tetrairidium dodecacarbonyl, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ (98%) and zinc chloride, ZnCl_2 (>98%) from Alfa

Aesar, platinum(II) acetylacetonate, $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (97%) from Sigma Aldrich, benzene (p.A.) from Merck and bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (99%) from ABCR and used without further purification. 1,4-Dicyanobenzene (98%) was purchased from Sigma Aldrich, purified by recrystallization in ethanol and then dried under high vacuum (10^{-3} mbar). Propylene carbonate (PC) was obtained from Sigma Aldrich (99.7%) and was dried under high vacuum for a few days. 1-Chlorobutane (>99%) and 1-methylimidazole (>99%) were obtained from Sigma Aldrich and purified by fractional distillation, then dried over 4 Å molecular sieves for several days.

Elemental (CNH) analyses were carried out with a Perkin-Elmer 2400 series 8 elemental analyser.

Flame atomic absorption spectroscopy (AAS) for metal analyses were performed on a Vario 6 from Analytik Jena.

Conversion of benzene to cyclohexane was determined by headspace gas chromatography (GC) (Perkin-Elmer 8500 HSB 6, equipped with a DB-5 film capillary column, 60 m \times 0.32 mm, film thickness 25 μm , oven temperature 33 °C, N_2 carrier flow 105 L min^{-1} , 180 °C injection temperature, 75 °C auxiliary gas temperature and a flame ionization detector (FID), 250 °C detector temperature).

Powder X-ray diffraction, PXRD data were measured at ambient temperature on a Bruker D2-Phaser using a flat sample holder and Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54182$ Å, 35 kV). Samples had been precipitated with acetonitrile from the NP/IL dispersion and washed several times with acetonitrile. PXRDs were measured for 1 h. Small shifts in PXRD patterns are not uncommon for nanoparticles. A number of effects can be considered for such shifts including range of stoichiometric composition, partly inhomogeneous element distribution, defects such as stacking and twin faults and nanosized crystalline domains being much smaller than the bulk reference material causing lattice contraction or expansion and strain.^{49–53}

Scanning electron microscopy (SEM) images were acquired on a JEOL JSM-6510 Advanced electron microscope (Jeol, Akishima, Japan) with a LaB₆ cathode at 5–20 keV. The microscope was equipped with a XFlash 410 (Bruker, Billerica, US) silicon drift detector.

Selected area electron diffraction (SAED) patterns have been recorded with an FEI Tecnai G2 F20 TEM,⁵⁴ operated at 200 kV accelerating voltage. The area selection was achieved with a round aperture placed in the first intermediate image plane with a corresponding diameter of 0.64 μm in the object plane. For each acquisition, a sample region with a significant amount of material was placed inside the aperture. The object was illuminated with wide-spread parallel beam obtaining focused diffraction patterns. The diffraction images were calibrated with Debye-Scherrer patterns recorded from a gold reference sample (S106, Plano GmbH, Wetzlar, Germany).

Surface areas (BET) were determined by nitrogen (purity 99.999%, 5.0) sorption experiments at 77 K using liquid nitrogen and approx. 20–50 mg of the sample, performed on a Quantachrome NOVA-4000e (Quantachrome, Odelzhausen, Germany) instrument within a partial pressure range of $P/P_0 = 10^{-3} - 1$ bar. Each sample was degassed under vacuum ($<10^{-2}$ mbar) at 120 °C for approx. 3 h prior to measurement. All the

surface areas (BET) were calculated from five adsorption points applying Roquerol plots ($r > 0.998$).

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a Netzsch TG209 F3 Tarsus (Netzsch, Selb, Germany) device under a nitrogen atmosphere, ramping at 5 K min^{-1} to $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Transmission electron microscopy, TEM was performed with a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope operated at 200 kV accelerating voltage.⁵⁴ Conventional TEM images were recorded with a Gatan UltraScan 1000P detector. TEM samples were prepared by drop-casting the diluted material on $200 \mu\text{m}$ carbon-coated copper grids or gold grids. The size distribution was determined manually or with the aid of the Gatan Digital Micrograph software from at least 50 individual particles. EDX spectra for composition analysis were recorded with the same instrument using an exposure time of 3 min.

High-resolution micrographs were recorded with an FEI Titan 80-300 transmission electron microscope⁵⁵ operated at 300 kV accelerating voltage. The instrument is equipped with a field emission gun and a corrector for the spherical aberration (CS) of the imaging lens system providing a spatial resolution of better than 0.1 nm , limited by chromatic aberration.⁵⁶ The images were acquired with a $2 \text{ k} \times 2 \text{ k}$ GATAN UltraScan 1000 CCD. By applying the NCSI technique with a small negative CS of $14 \mu\text{m}$ and a few nanometers overfocus a strong image contrast is obtained that is localized as much as possible at the atomic columns.⁵⁷ The residual lens aberrations of the microscope were measured by the Zemlin tableau method and minimized shortly before the image acquisition.⁵⁸ High-resolution (HR-) images of Rh-NPs could be obtained at the edge of the CTF-1 flakes. Only in this region the contrast allowed to obtain such HR-TEM images.

Synthesis of CTF-1

Covalent triazine-based framework from 1,4-dicyanobenzene (CTF-1) was synthesized according to the literature procedure.⁵⁹ Anhydrous zinc chloride (1.63 g , 0.012 mol , 5 eq.) and 1,4-dicyanobenzene (0.308 g , $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 1 eq.) were mixed under inert conditions in a glass ampoule. The ampoule was evacuated, sealed and heated at $400 \text{ }^\circ\text{C}$ for 48 h. The black product was removed from the vial, mortared and stirred with 250 mL ultrapure water for 96 h. The product was isolated by filtration and stirred with 200 mL of dilute hydrochloric acid (2 mol L^{-1}) for 24 h. The resulting black powder was further washed with de-ionized water ($3 \times 75 \text{ mL}$), THF ($3 \times 75 \text{ mL}$), acetone ($3 \times 75 \text{ mL}$) and dried under ultra-high vacuum (10^{-7} mbar) at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for 72 h.

Synthesis of [BMIm][NTf₂]

The ionic liquid (IL), 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm][NTf₂]) were synthesized by reacting 1-methylimidazole with 1-chlorobutane to yield [BMIm][Cl]. The [BMIm][Cl] reacted with LiNTf₂ to give [BMIm][NTf₂].⁶⁰ The IL was dried under ultra-high vacuum (10^{-7} mbar) at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ for several days. The characterization was carried out by ¹H- and ¹³C-NMR. Quantitative anion exchange and, thus, IL purity was assessed by ion chromatography (Dionex ICS-1100, with

IonPac® AS22, $4 \times 250 \text{ mm}$ column) to be $>99\%$ for the IL. The water content by coulometric Karl Fischer titration was less than 10 ppm .

Synthesis of Rh@CTF-1 nanoparticles in [BMIm][NTf₂] or PC

Rh₆(CO)₁₆ (8.6 mg , $8.1 \times 10^{-3} \text{ mmol}$) together with 10 mg of CTF-1 (1 wt% related to 1 g of IL or PC) were dispersed in the dried IL or in PC at room temperature with magnetic stirring for 24 h in a microwave reaction vial under argon atmosphere. Mass of the metal was set for a 0.5 wt\% Rh-NP in IL or PC dispersion. The mixture was placed in a microwave (CEM, Discover) and irradiated for 10 min at a power of 70 W to a temperature of $260 \text{ }^\circ\text{C}$. The volatiles (CO) were removed under vacuum and the black dispersion washed with acetonitrile ($4 \times 5 \text{ mL}$) and centrifuged. Finally, the Rh@CTF-1 nanomaterials were dried under vacuum for several hours (yield 13.1 mg , 87.5% for Rh@CTF-1/IL and 12.6 mg , 84% for Rh@CTF-1/PC). From a mass balance of the used starting materials (8.6 mg of the Rh-carbonyl compound and 10 mg CTF) in combination with the AAS determination of the Rh content in Rh@CTF-1 it is evident that only a small part of the available Rh metal is deposited on CTF-1. Further, the yield of the Rh@CTF-1 products (13.1 mg in IL and 12.6 mg in PC) is higher than expected from the 10 mg CTF-1 amount of the starting material with only $\sim 5 \text{ wt\%}$ Rh. The excess weight can be assigned to IL or PC within the Rh@CTF-1 material. We know from TEM investigations that even after the extensive washing process of the Rh@CTF-1 material, a small amount or residual IL/PC layer adheres to the NPs and inside the remaining pores of CTF-1.

Hydrogenation reactions

All catalytic processes were done using stainless-steel autoclaves under inert atmosphere. Each autoclave was equipped with a glass inlay to avoid any effect of the steel in the reaction. The desired amount of catalyst (Rh@CTF-1 from [BMIm][NTf₂], 4 mg containing 4.4 wt\% Rh, $1.73 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ Rh; Rh@CTF-1 from PC, 3 mg containing 6.1 wt\% Rh, $1.73 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ Rh) together with the substrate (benzene, 1 mL , 0.87 g , 11.14 mmol) were loaded in the autoclave. The autoclave was purged three times with H₂ and heated to $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Once the set temperature was achieved, the autoclave was charged with 10 bars of H₂ and the mixture was stirred (800 rpm). H₂-uptake measurements were followed with a Büchi bpc pressflow controller. After catalytic reactions the autoclave was cooled down and depressurized. The volatile organic content was isolated by evaporation and condensation under vacuum in a cold trap. Conversion of benzene to cyclohexane was determined by GC. The catalyst could be recovered and re-used for at least 10 times. All procedures were repeated at least twice to evaluate the reproducibility of the process.

Hydrogen evolution reaction

The electrochemical measurement was tested on an Autolab working station from Metrohm, Switzerland. A three-electrode cell was used to conduct the electrochemical measurements. A platinum mesh was used as a counter electrode and a Ag/AgCl

electrode was used as a reference electrode. The working electrode was a glassy-carbon Rotating Disk Electrode (RDE, diameter: 5 mm, area: 0.196 cm²). The Pt loading in the commercial Pt/C material is 20%. Both mass loading of Rh and Pt for Rh@CTF-1, Pt@CTF-1 and Pt/C on glassy-carbon were 3.0 µg. Polarization curves were collected in 0.5 M H₂SO₄ solutions at a rotation rate of 1600 rpm with a sweep rate of 20 mV s⁻¹.

Results and discussion

Synthesis and characterization of Rh@CTF-1

The synthesis and characterization of the covalent triazine-based framework CTF-1 from 1,4-dicyanobenzene was carried out according to ionothermal literature procedures (400 °C in ZnCl₂; see Scheme S1, Fig. S2, Table S3, Fig. S4 and S5 in ESI† for details).⁵⁹

Rhodium nanoparticles (Rh-NPs) were synthesized and supported simultaneously on CTF-1 by microwave irradiation (260 °C, 70 W, 10 min) of hexarhodium(0) hexadecacarbonyl, Rh₆(CO)₁₆ in the presence of CTF-1 (Scheme 1). As reaction media we used the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm][NTf₂]) or the organic solvent propylene carbonate (PC) (Fig. S7 in ESI†).

In the last decades, ILs are increasingly used in the synthetic of inorganic materials.^{61,62} The liquids salts are used within M-NPs synthesis mostly as reaction media and stabilizing reagents,^{63,64} seldom also as fluorine- or selenium-containing reactants for metal fluoride or metal selenide nanoparticle syntheses.^{65,66} In contrast to coordinating stabilizers, such as capping ligands, surfactants or donor-atom containing polymers, ILs stabilize M-NPs through electrostatic and steric interactions. The weakly coordinating cations and anions of the IL should only little alter the surface properties of the particles.⁶⁷

Propylene carbonate, PC is an aprotic and strongly dipolar solvent with low viscosity, low flammability and low toxicity.⁶⁸ PC is used, for example, as a solvent for lithium ion batteries, as a solubilizer and co-solvent in cosmetics and lacquer.⁶⁹ PC is also known as a solvent and stabilizing reagent for M-NPs synthesis.⁷⁰

The size regimes of the achieved Rh-NPs were determined by (high-resolution) transmission electron microscopy, (HR-)TEM to values of 1–4 nm giving average diameters of 3 (±1) nm for Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] (Fig. 1) and 2 (±1) nm for Rh@CTF-1 synthesized in PC (Fig. S9 in ESI†). The TEM images also verify the successful and even deposition of the nanoparticles on CTF-1.

The even Rh-NP immobilization on CTF-1 is also shown through scanning electron microscopy (SEM) in combination with energy-dispersive X-ray spectroscopic (EDX) elemental mapping analysis (Fig. 2 and S11 in ESI†).

The Rh metal content of the Rh@CTF-1 composites material was determined by flame atomic absorption spectroscopy (AAS) to 4.4 wt% for Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] and to 6.1 wt% for Rh@CTF-1 synthesized in PC.

The crystallinity of the Rh-NPs was confirmed by powder X-ray diffraction (PXRD) and the crystal phase positively

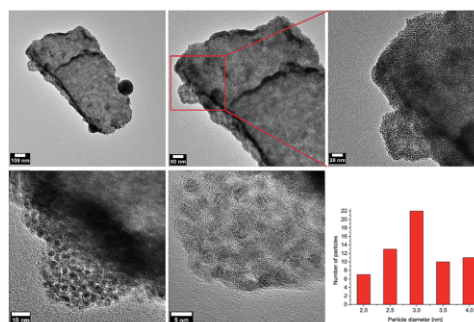


Fig. 1 TEM (upper row) and HR-TEM (lower row) images and particle size histogram from 53 particles of Rh@CTF-1 composite synthesized in [BMIm][NTf₂] using microwave irradiation. TEM and HR-TEM images were taken on different positions on the TEM grid of the same sample. For the EDX analysis in combination with TEM see Fig. S10 in ESI†

matched to as cubic Rh metal (Fig. 3 and S12 in ESI†). The diameters of the Rh-NPs were also derived from evaluation of as many reflections as possible in the PXRD by using the Scherrer equation to values of 5–6 nm for Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] and 3–5 nm for Rh@CTF-1 synthesized in PC. Additionally, the crystalline phase of Rh metal was also verified by selected area electron diffraction (SAED) (Fig. 3 and S12 in ESI†). In addition, close-up HR-TEM images show interference patterns for Rh-NPs@CTF-1, which also indicate crystallinity of the samples (Fig. 1 and S9 in ESI†).

Similar experiments with triruthenium(0) dodecacarbonyl, Ru₃(CO)₁₂, tetrairidium(0) dodecacarbonyl, Ir₄(CO)₁₂ and platinum(0) acetylacetonate in the ILs 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF₄]), [BMIm][NTf₂] or in PC gave Ru@CTF-1, Ir@CTF-1 and Pt@CTF-1, respectively (Scheme S8 in ESI†). TEM in combination with EDX analysis, SAED and PXRD measurements (see Fig. S13–S17 in ESI† for details) also yield small nanoparticles (<10 nm), which are supported on CTF-1. However, the catalytic hydrogenation of these supported Ru, Ir and Pt nanoparticles was not as active and reproducible as with Rh@CTF-1 (see below).

Hydrogenation of benzene

All M@CTF-1 probes were tested as catalysts in the hydrogenation of benzene (Tables 1 and S19 in ESI†) as well as

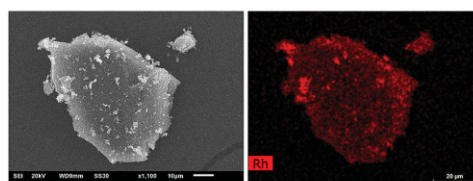


Fig. 2 SEM image (left) and Rh EDX mapping analysis (right) of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in [BMIm][NTf₂].

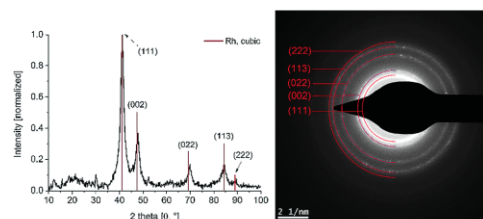


Fig. 3 PXRD and SAED (Rh reference peaks in red from COD 9008482, cubic structure) of Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂]. From the PXRD the Rh-NP diameter was calculated with the Scherrer equation to 5–6 nm (Scherrer factor = 0.9; anisotropic defects were not considered; a range is given for diameter values derived from different reflections).

cyclohexene (Table S20 in ESI[†]). Ru@CTF-1 gave near quantitative conversion in at least 127 min and yielded TOF values up to ~3000 h⁻¹ (Table S19 in ESI[†]) whereas Rh@CTF-1 even

Table 1 Catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexane with Rh@CTF-1 composite nanomaterials^a

| Catalyst ^b | Run ^a | Conversion [%] ^c | Time [min] ^d | TOF [h ⁻¹] ^e |
|--------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Rh@CTF-1/IL ^f | 1 | >99 | 27 | 14 489 |
| | 2 | >99 | 31 | 12 636 |
| | 3 | >99 | 33 | 11 855 |
| | 4 | >99 | 34 | 11 643 |
| | 5 | >99 | 37 | 10 585 |
| | 6 | >99 | 36 | 10 867 |
| | 7 | >99 | 43 | 9106 |
| | 8 | >99 | 41 | 9546 |
| | 9 | >99 | 44 | 8931 |
| | 10 | >99 | 45 | 8964 |
| Rh@CTF-1/PC ^g | 1 | >99 | 13 | 31 049 |
| | 2 | >99 | 15 | 26 081 |
| | 3 | >99 | 16 | 25 078 |
| | 4 | >99 | 14 | 28 349 |
| | 5 | >99 | 15 | 26 081 |
| | 6 | >99 | 16 | 25 078 |
| | 7 | >99 | 19 | 21 033 |
| | 8 | >99 | 22 | 18 112 |
| | 9 | >99 | 23 | 17 159 |
| | 10 | 96 | 23 | 16 472 |

^a Each catalyst re-use sequence with 10 runs was repeated at least twice to ensure the reproducibility of the recycling process. The other run sequence deviated less than 10 min in IL and less than 2 min in PC for the time needed to achieve >99% conversion. This led to TOF values within 22% to each other. ^b Hydrogenation with Rh@CTF-1, (containing 1.73×10^{-3} mmol Rh) at a benzene/rhodium ratio of 6436, 70 °C, 10 bars H₂. ^c Calculation based on cyclohexane yield determined by headspace GC together with an H₂-uptake of 757 mL (33.4 mmol) corresponding to quantitative conversion of benzene (1.0 mL, 0.87 g, 11.14 mmol). ^d Time needed for the given conversion. ^e Turnover frequency (TOF) = activity as (mol cyclohexane) per (mol Rh) per h; with total quantity of Rh metal present in the nanomaterial. The turnover number (TON) = activity as (mol cyclohexane) per (mol Rh); with total quantity of Rh metal present in the nanomaterial was 6520 for each run. ^f Rh@CTF-1 catalyst synthesized in [BMIm][NTf₂], 4 mg containing 4.4 wt% Rh, 1.73×10^{-3} mmol Rh. ^g Rh@CTF-1 catalyst synthesized in PC, 3 mg containing 6.1 wt% Rh, 1.73×10^{-3} mmol Rh.

reached near quantitative conversion in about 13 min with TOF values up to ~31 000 h⁻¹ (Table 1) for the hydrogenation of benzene to cyclohexane. After at least 3 hours, no hydrogen uptake was detected for the hydrogenation of benzene with Ir@CTF-1 and Pt@CTF-1 (Table S19 in ESI[†]). However, Ru@CTF-1, Ir@CTF-1 and Pt@CTF-1 showed high catalytic activity for the hydrogenation of cyclohexene to cyclohexane (Table S20 in ESI[†]).

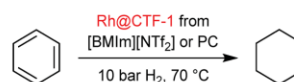
Subsequently, the most active Rh@CTF-1 composite nanomaterial was tested in more detail as a recyclable heterogeneous catalyst for the industrially relevant hydrogenation reaction of benzene to cyclohexane under mild and solvent-free conditions (Scheme 2).

Before catalytic reactions of benzene with Rh@CTF-1 as heterogeneous catalyst (Scheme 2), control experiments were performed under same conditions with the precursor Rh₆(CO)₁₆, CTF-1, [BMIm][NTf₂] and PC, albeit without giving any activity.

In a typical hydrogenation reaction Rh@CTF-1 powder and the benzene substrate were loaded in an autoclave. Once the set temperature of 70 °C (oil bath temperature) was achieved, the autoclave was charged with 10 bars of H₂. The H₂-uptake was monitored over time by a Büchi bpc press-flow controller. Once the H₂-uptake over time reached a plateau, the catalytic reaction was stopped and the volatile organic content was removed from the solid catalyst under vacuum into a cold trap. The catalytic activity of Rh@CTF-1 in the conversion of benzene to cyclohexane was evaluated by H₂-uptake over time (Table 1, Fig. 4 and S21 in ESI[†]) and by the calculated turnover frequency (TOF) (Table 1) and turnover number (TON). Quantitative conversion of benzene to cyclohexane and the absence of cyclohexene was verified by headspace gas chromatography (GC). Catalyst recycling was carried out by the above noted removal of the volatile organic content through the gas phase in vacuum and charging the autoclave with fresh benzene substrate under inert conditions. The catalyst Rh@CTF-1 can be recycled for at least ten times, with relatively little loss of activity (Table 1).

For the catalyst Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] (Rh@CTF-1/IL) or synthesized in PC (Rh@CTF-1/PC), it could be observed that the activity in the first runs are the highest with a more-or-less steady decrease generating a TOF maximum of ~31 000 h⁻¹ near quantitative conversion in about 13 min for Rh@CTF-1/PC (Table 1, Fig. 4 and S21 in ESI[†]). However, the last runs of the catalytic hydrogenation still resulted to considerable TOF values up to ~9000 h⁻¹ for Rh@CTF-1/IL and ~16 500 for Rh@CTF-1/PC.

For all the catalysis reactions, conversion rates above 99% were reached with TON of ~6500. For the evaluation of the catalytic activity as TOF and TON, the total quantity of rhodium



Scheme 2 Reaction scheme of the hydrogenation reaction of benzene to cyclohexane with Rh@CTF-1 as heterogeneous catalyst.

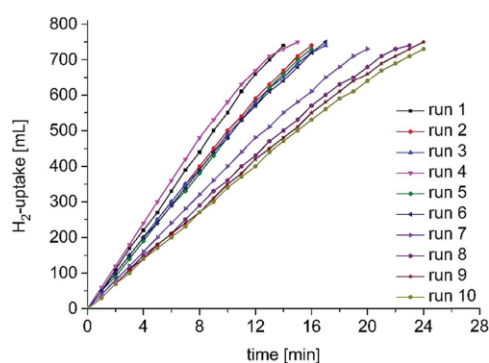


Fig. 4 H₂-uptake over time for the hydrogenation of benzene to cyclohexane with Rh@CTF-1 synthesized in PC.

atoms present in the composite nanomaterial was considered for calculation. We note that only surface atoms can be catalytically active with only a fraction of the surface atoms, such as corners or edges then being the active sites.⁷¹

For the hydrogenation of benzene to cyclohexane (Scheme 2), the catalyst Rh@CTF-1/IL reached a maximum conversion of >99% after 27 min, whereas the catalyst Rh@CTF-1/PC achieved a maximum conversion of >99% within 13 min (Table 1). The maximum TOF values for Rh@CTF-1/PC is 2.1-fold higher than the maximum TOF value for Rh@CTF-1/IL. This order of activity could be reproduced in two independent run sequences. We note that even after the washing process of the catalyst powder and IL, a small amount or residual IL layer remains around the nanoparticles. Brennecke *et al.* and Sahimi *et al.* investigated the solubility and diffusivity of H₂ in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [BMIm][PF₆].^{72,73} They found that hydrogen had very low solubilities and very low diffusivity in the IL.^{72,73} We assume that the layer of [BMIm][NTf₂] around the nanoparticles in Rh@CTF-1/IL presents a diffusion barrier for the hydrogen substrate. This IL diffusion barrier slows down the catalytic reaction for Rh@CTF-1/IL when compared to Rh@CTF-1/PC.^{9,10} The catalytic activity of nanomaterials depends, among other things, on their size and shape.^{74,75} In comparison with Rh@CTF-1/IL, we obtained smaller Rh-NPs in the sample prepared in PC (3 ± 1 nm vs. 2.0 ± 0.5 nm). We note that the small particle size (more catalytic active surface atoms) of the Rh-NPs in Rh@CTF-1/PC leads to higher catalytic activity compared to Rh@CTF-1/IL (*cf.* Table 1).

The effect of the smaller particle size and, thus higher fraction of surface atoms was tried to take into account by estimating the number and fraction of surface atoms (see ESI†) and normalizing the TOF value to this fraction (TOF: fraction of surface atoms = TOF_{surf}). Taking the fraction of surface atoms into consideration yields TOF_{surf} values up to 34 498 h⁻¹ for the IL and 58 583 h⁻¹ for the PC material. Hence, the PC-derived material is still more active but on a relative scale it decreases to 1.7-fold (down from 2.1-fold when the total metal content was considered).

In addition, another two Rh@CTF-1 composite materials with higher amounts of Rh metal (8.6 wt% synthesized in [BMIm][NTf₂] (Fig. S22 in ESI†) and 15.9 wt% synthesized in PC (Fig. S23 in ESI†)) were prepared, characterized and tested for the hydrogenation of benzene to cyclohexane under same conditions (Table S24 and Fig. S25 in ESI†). The PXRD crystal phase was again positively matched to cubic Rh metal (Fig. S22 and S23, bottom right in ESI†). Particle size and dispersion was 3.0 (±0.5) nm in IL and 2.0 (±0.5) nm in PC. TEM images (Fig. S22 and S23, top in ESI†), for Rh@CTF-1/IL (8.6 wt%) and Rh@CTF-1/PC (15.9 wt%) showed densely loaded with Rh-NPs. It could be observed that the composite materials with about twice the metal content still proved to be highly active (TOF max. ~ 11 000 h⁻¹) with quantitative conversion after 35 min but not as active as the Rh@CTF-1 composite (TOF max. ~ 31 000 h⁻¹) with Rh metal loadings of 4.4 and 6.1 wt% (*cf.* Tables 1 and S24, ESI†). We rationalize the lower activity for the higher metal content by the dense loading which may restrict the access to the catalytic sites.

The hydrogenation of benzene to cyclohexane with nanoparticle catalysts has been extensively explored (Table S26 in ESI†). The focus is on the synthesis of nanoparticles supported on different materials such as silicon dioxide,⁷⁶ thermally reduced graphite oxide (TRGO),¹⁰ metal-organic frameworks (MOFs),⁷⁷ polymers,⁷⁸ *etc.* Sánchez *et al.* reported the immobilization of Rh-NPs on magnesium oxide (Rh@MgO) applied for benzene hydrogenation, achieving a very high TOF of 81 000 h⁻¹ under relatively mild conditions (100 °C, 10 bars H₂).⁷⁹ Bououdina *et al.* recently published a Rh nanoparticle catalyst deposited on iron oxide (Rh@Fe₃O₄) that show activities up to ~300 h⁻¹.⁸⁰ Akbayrak recently published Rh-NPs supported on ceria (Rh@CeO₂) as a catalyst for benzene hydrogenation at room temperature.⁸¹ Hydrogenation reactions with over 99% conversion were achieved under mild (3 bar H₂) and solvent-free conditions with TOF values up to 495 h⁻¹.⁸¹ Trzeciak *et al.* prepared Rh-NPs stabilized by polyvinylpyrrolidone (PVP) (Rh/PVP-K30) that were catalytically active in hydrogenation of benzene in water under relatively mild conditions (80 °C, 20 bar H₂), yielding TOF values of 440 h⁻¹.⁷⁸ Xing *et al.* synthesized highly efficient Ru@SiO₂ nanocatalysts using a “porous” ionic liquid-water mixture.⁷⁶ The Ru@SiO₂ composite nanomaterial proved to be highly active (TOF 5000 h⁻¹) catalyst for benzene hydrogenation under relatively mild (100 °C, 20 bar H₂) and solvent-free conditions.⁷⁶ Furthermore, we investigated the catalytic activity of a commercial catalyst, where Rh was supported on activated charcoal (Rh@C), for benzene hydrogenation. Rh@C was a low active (~800 h⁻¹) catalyst for the hydrogenation of benzene compared to our Rh@CTF-1 composite nanomaterial (*cf.* Table S26 in ESI†). Of course, a true comparison of the catalysts is very difficult since the evaluation of the catalytic activity depends on many parameters (temperature, pressure, time, medium, *etc.*). TRGO supported metal nanoparticles were already investigated for the hydrogenation of benzene in our group for Ru,⁹ Rh,¹⁰ Ir,¹⁵ and yield activities of 310 h⁻¹ for Rh@TRGO, ~10 000 h⁻¹ for Ir@TRGO and ~34 000 h⁻¹ for Ru@TRGO (Table S26 in ESI†). In comparison with the literature, Rh@CTF-1

seems to be a very efficient and highly active catalyst with TOF values up to $\sim 31\,000\text{ h}^{-1}$ for the hydrogenation of benzene.

After ten consecutive hydrogenation runs, the catalyst Rh@CTF-1 was investigated by TEM (Fig. S27 in ESI† and Fig. 5), AAS measurements (Table 2), SEM-EDX elemental mapping analysis (Fig. S29 and S30 in ESI†), and SAED (Fig. S31 in ESI†). After the ten consecutive hydrogenation runs with Rh@CTF-1, there is a detectable aggregation or growth of the nanoparticles and a leaching effect which explains the reduction of the catalytic activity through the decrease of surface area and/or loss of metal (Table 1). The TEM images (Fig. S27 in ESI† and Fig. 5) show the enlargement of the Rh-NPs after catalysis from $3 (\pm 1)$ to $6 (\pm 3)$ nm for Rh@CTF-1/IL and $2 (\pm 1)$ to $2.5 (\pm 1)$ nm for Rh@CTF-1/PC (Table 2). The leaching was evident from AAS measurements. The metal content of rhodium in Rh@CTF-1 composite nanomaterial decreased from 4.4 to 3.5 wt% Rh for Rh@CTF-1/IL and from 6.1 to 4.9 wt% Rh for Rh@CTF-1/PC (Table 2). As any component removal is done through the gas phase and there are no liquid washing steps to the catalyst, we note that the decrease of the metal content from Rh@CTF-1 can also be caused by abrasion on the reactor walls or onto the stirring bar during catalysis.

From the SEM-EDX elemental mapping analysis of Rh@CTF-1 after catalysis the shard-like structure of the CTF-1 has remained unchanged and the rhodium metal is still rather evenly distributed on CTF-1 (Fig. S29 and S30 in ESI†).

According to SAED (Fig. S31 in ESI†), the crystalline phase of the Rh-NPs in Rh@CTF-1 after catalysis was again identified as cubic rhodium metal, albeit with significantly reduced crystallinity (cf. Fig. 3 and S12 in ESI†).

We assume that most of the immobilized Rh-NPs@CTF-1 with average diameters of 3 ± 1 nm for Rh@CTF-1/IL and 2.0 ± 0.5 nm for Rh@CTF-1/PC are adsorbed at the outer surface of the CTF flakes and not inside the porous network (pore diameter < 2 nm) of CTF-1. Evidence for this outer-surface adsorption was provided by (HR-)TEM images (Fig. 1 and S9, ESI†). Further, we reason the loss in catalytic activity by the particle aggregation and leaching because of this adsorption on the outer surface.

In order to prevent agglomeration- and leaching effects of Rh-NPs, it was further investigated whether the $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ precursor could move into the pores of CTF-1 during an even longer dispersion time in IL/PC. The standard dispersion time before microwave-heating-induced precursor decomposition was 24 h. Therefore, we allowed the solid CTF-1 to interact with the $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ precursor in IL or in PC for 7 days before

Table 2 Average diameter and Rh metal content of the Rh@CTF-1 composite nanomaterial before- and after ten consecutive runs in the hydrogenation of benzene to cyclohexane

| Catalyst | Before catalysis | | After catalysis ^a | |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| | \varnothing [nm] ^b | Loading [wt%] ^c | \varnothing [nm] ^b | Loading [wt%] ^c |
| Rh@CTF-1/IL ^d | $3 (\pm 1)$ | 4.4 | $6 (\pm 3)$ | 3.5 |
| Rh@CTF-1/PC ^e | $2 (\pm 1)$ | 6.1 | $2.5 (\pm 1)$ | 4.9 |

^a Measurements were taken after ten consecutive runs in the hydrogenation of benzene to cyclohexane with Rh@CTF-1 as heterogeneous catalyst. ^b Average diameter determined by using TEM images (Fig. S27 and S6 in ESI). ^c Rh metal content of the Rh@CTF-1 composite material determined with AAS measurements. ^d Rh@CTF-1 catalyst synthesized in [BMIm][NTf₂]. ^e Rh@CTF-1 catalyst synthesized in PC.

microwave irradiation. The decomposition was carried out under the same conditions (260 °C, 70 W, 10 min). After the microwave decomposition, the nanoparticle size regimes of the achieved Rh-NPs were investigated by (HR-)TEM giving again average diameters of 3 ± 1 nm for Rh@CTF-1/IL (see Fig. S32 in ESI†) and 2.0 ± 0.5 nm Rh@CTF-1/PC (see Fig. S33 in ESI†). Even with a longer dispersion time of 7 days, the Rh-NPs@CTF-1 do not become smaller. Thus, most of the Rh-NPs are still adsorbed on the outer surface of the CTF-1 flakes. Thereby, we also note that ideally CTF-1 would have a 2D layer structure. During formation of the Rh-NPs by microwave heating the IL and PC do not only stabilize the NPs but can also exfoliate the CTF layers. The good contrast in the TEM images of the Rh@CTF-1 samples indicates that the CTF-1 flakes are around 10 nm (100 Å) thick. As a consequence of the exfoliation the BET porosity of bulk CTF-1 will no longer be available to the same extent and the outer surface area should increase strongly. Still, in comparison with the probe dispersed in IL for (only) 24 h, after the 7 days dispersion, the Rh-NPs of Rh@CTF-1/IL are more evenly distributed on the CTF-1 flakes as shown by TEM images (Fig. S32 in ESI†).

Often, NP suspensions are suspected to act as a reservoir for metal atoms/ions or molecular clusters that leach into solution where they can act as homogeneous catalysts.^{82,83} To determine if the Rh@CTF-1 catalyst is indeed a heterogeneous system or if soluble, homogeneous Rh atoms/clusters which were set free from the Rh-NPs, were the active species, we added the rhodium catalyst poison CS₂ to the substrate according to a method described before.^{84–86} As already mentioned, in a heterogeneous catalyst only the surface atoms and, thus, a small fraction of the metal content can be catalytically active (see ESI†).⁷¹ Hence, for a heterogeneous catalyst it is possible to poison the catalyst completely with much less than 1 equiv. of CS₂.^{84,87} For a homogeneous catalyst based on molecular species more than 1 equiv. of CS₂ should be needed to poison the catalyst. For Rh@CTF-1/IL or PC 0.42 or 0.53 equiv. CS₂ with respect to total Rh metal (corresponding to 1 equiv. CS₂ with respect to the surface atoms, see ESI† for the estimation of surface atoms) were added to the reaction mixture. Even after 3 hours no H₂-uptake was detected for the benzene hydrogenation.

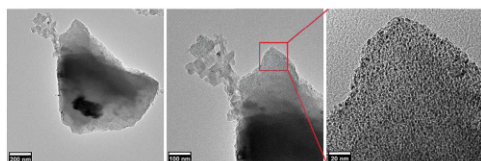


Fig. 5 TEM images of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in PC after 10 hydrogenation runs. For additional TEM images after catalysis see Fig. S28 in ESI†.

To confirm additionally that Rh@CTF-1 catalyst is indeed a heterogeneous system and does not serve as a reservoir of a homogeneous catalyst based on molecular species, a filtration test was carried out with Rh@CTF-1/PC with 15.9 wt% Rh metal loading (Fig. S34 in ESI†). After stopping the catalysis at 14 min with 270 mL H₂-uptake (see Fig. S34, black line in ESI†), we separated the catalyst from the substrate by filtration (through a 0.2 μm syringe filter). Afterwards, we continued the hydrogenation reaction under same reaction conditions (10 bar H₂, 70 °C) with just the filtrate. As shown in Fig. S34,† after filtration and with one additional hour no further H₂-uptake was detected for the benzene hydrogenation. The CS₂ poisoning experiments and the filtration test provide compelling evidence that Rh@CTF-1 nanomaterial is a truly heterogeneous catalyst which does not seem to act as a reservoir of soluble metal atom or cluster catalysts.

Hydrogen evolution reaction

There is an increasing interest of advanced materials for sustainable hydrogen production from water splitting since hydrogen qualifies as future energy carrier.^{88,89} The most effective catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) are Pt group metals.⁹⁰ Therefore, we compared Rh@CTF-1 with commercial Pt/C as electrocatalysts for the HER.

Fig. 6a shows the HER polarization curves of Rh@CTF-1 and Pt@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] and commercial Pt/C. To gain insights into the mechanism of the catalytic activity of Rh@CTF-1, Pt@CTF-1 and commercial Pt/C for HER, reaction kinetics were evaluated from the Tafel plots. The Tafel slope of Rh@CTF-1 was calculated to be 37 mV dec⁻¹, which is much lower than that of Pt@CTF-1 (88 mV dec⁻¹; Fig. 6b) and commercial Pt/C (58 mV dec⁻¹; Fig. 6b). The low Tafel slope of Rh@CTF-1 reveals that the rate-limiting step in HER is the Tafel recombination process, *i.e.*, the Volmer-Tafel mechanism. Moreover, at a current density of 10 mA cm⁻², the operating potential is measured to be -57 mV for Rh@CTF-1, while Pt@CTF-1 and commercial Pt/C show more negative operating potentials of -111 mV and -77 mV, respectively (Fig. 6c). In addition, Rh@CTF-1 displays an onset potential of -31 mV, which is much more positive than that of Pt@CTF-1 (-44 mV; Fig. 6d) and commercial Pt/C (-38 mV; Fig. 6d). These results demonstrate that Rh@CTF-1 displays a superior HER activity compared to Pt@CTF-1 and commercial Pt/C.

Conclusions

We describe an easy and rapid method for the synthesis of ruthenium, rhodium, iridium and platinum metal nanoparticles (M-NPs) supported on covalent triazine-based framework, CTF-1 in the ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm][NTf₂]) or in propylene carbonate (PC). In both of the reaction media [BMIm][NTf₂] and PC, very small M-NPs were achieved which are supported on CTF-1 with, *e.g.*, size distributions of 3.0 (±0.5) nm for Ru@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] and 2 (±1) nm for Rh@CTF-1 synthesized in PC.

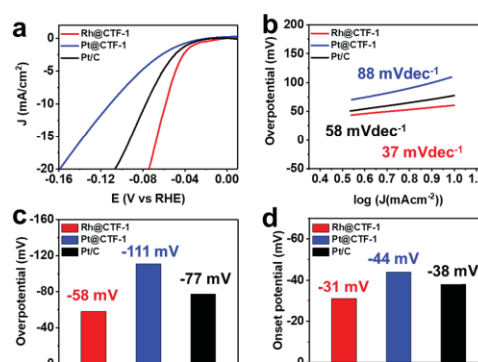


Fig. 6 (a) Polarization curves of Rh@CTF-1, Pt@CTF-1 and commercial Pt/C for HER in 0.5 M H₂SO₄ with a potential scan rate of 20 mV s⁻¹. (b) Corresponding Tafel plots for the data presented in (a). (c) Overpotentials (at current density of 10.0 mA cm⁻²) of Rh@CTF-1, Pt@CTF-1 and commercial Pt/C. (d) Onset potentials and polarization curves (at current density of 1.0 mA cm⁻²) of Rh@CTF-1, Pt@CTF-1 and commercial Pt/C. HER experiments with Rh@CTF-1 and Pt@CTF-1 as electrocatalysts was repeated twice to ensure the reproducibility. For repeated HER tests of Rh@CTF-1 and Pt@CTF-1 see Fig. S35 in ESI.†

We see the use of weakly coordinating IL or PC as reaction medium and the non-use of stabilizing capping ligands for the M-NPs as a key to the successful deposition of M-NPs on the CTF. The available, “naked” M-NP surface can thereby interact with coordination sites on the CTF layer. In addition, the IL and PC can exfoliate the CTF layers.

The Rh@CTF-1 composite nanomaterial proved to be a highly active and recyclable heterogeneous catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexane. Benzene hydrogenation reactions with over 99% conversion were achieved under mild (10 bar H₂, 70 °C) and solvent-free conditions with turnover frequencies (TOF) up to ~31 000 h⁻¹. It could be observed that the catalytic efficiency in the first runs are the highest with a more-or-less steady decrease. However, the last runs of the catalytic hydrogenation still resulted to considerable TOF values. The Rh@CTF-1/PC catalyst show higher catalytic activity (~31 000 h⁻¹) in comparison with the catalyst synthesized in [BMIm][NTf₂] (~14 500 h⁻¹). After ten consecutive hydrogenation runs with Rh@CTF-1 as catalyst, there is a leaching effect observed, a growth of the supported Rh-NPs and a reduction of crystallinity of the particles which explain the decrease of the catalytic efficiency evaluated by TOF. In particular, we are aiming to support metal nanoparticles (M-NPs) on different CTFs with stronger anchor groups to avoid leaching effects after catalysis.

Additionally, Rh@CTF-1 is an active electrocatalyst for the industrial relevant hydrogen evolution reaction (HER) with an operating potential of -58 mV and an onset potential of -31 mV for Rh@CTF-1. Compared to Pt@CTF-1 and commercial Pt/C, the results demonstrate that Rh@CTF-1 displays a superior HER activity.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Authors are thankful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support in the priority project SPP 1708 through grant Ja466/31-1/2 and acknowledge a joint DFG-NSFC (National Natural Science Foundation of China) project (DFG JA466/39-1, NSFC grant 5181101338). We thank the Ernst Ruska-Centre (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany) for access to the TEM and technical support under project number ER-C A-060. The authors also gratefully acknowledge technical assistance by the Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf for TEM measurements. We thank Wuhan University of Technology for HER and Mrs Annette Ricken for AAS measurements.

Notes and references

- H. Bi, X. Tan, R. Dou, Y. Pei, M. Qiao, B. Sun and B. Zong, *Green Chem.*, 2016, **18**, 2216–2221.
- Y. Wan, C. Chen, W. Xiao, L. Jian and N. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **171**, 9–13.
- K. B. Sidhpuria, H. A. Patel, P. A. Parikh, P. Bahadur, H. C. Bajaj and R. V. Jasra, *Appl. Clay Sci.*, 2009, **42**, 386–390.
- E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner and J. Dupont, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 3734–3740.
- A. Stanislaus and B. H. Cooper, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 1994, **36**, 75–123.
- K. Weissermel and H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- J.-F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts*, Technip, Paris, France, 1987.
- J. Zhang and M. H. Liu, *Chem. Ind. Eng. Prog.*, 2009, **28**, 634–638.
- R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Mülhaupt and C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **2**, 28–34.
- D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel and C. Janiak, *Carbon*, 2011, **49**, 1326–1332.
- Y. Xiao, Y. Wang, W. Zhou and X. H. Peng, *Chem. J. Chin. Univ.*, 2016, **37**, 786–792.
- L. O. Nindakova, N. M. Badyrova, V. V. Smirnov and S. S. Kolesnikov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2016, **420**, 149–158.
- X. Yang, L. P. Wu, L. L. Ma, X. J. Li, T. J. Wang and S. J. Liao, *Catal. Commun.*, 2015, **59**, 184–188.
- E. A. Karakhanov, A. L. Maksimov, E. M. Zakharian, Y. S. Kardasheva, S. V. Savilov, N. I. Truhmanova, A. O. Ivanov and V. A. Vinokurov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2015, **397**, 1–18.
- R. Marcos Esteban, K. Schütte, P. Brandt, D. Marquardt, H. Meyer, F. Beckert, R. Mülhaupt, H. Kölling and C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **2**, 11–18.
- P. Cao, Y. Q. Ni, R. Zou, L. Q. Zhang and D. M. Yue, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 3417–3424.
- D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7852–7872.
- J. A. Widegren and R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **191**, 187–207.
- R. Zou, C. Li, L. Q. Zhang and D. M. Yue, *Catal. Commun.*, 2016, **81**, 4–9.
- R. Zou, S. P. Wen, L. Q. Zhang, L. Liu and D. M. Yue, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 99884–99891.
- A. Roucoux, J. Schulz and H. Patin, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3757–3778.
- F. Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, Elsevier Publication, The Netherlands, 1st edn, 2006.
- F. Robert, G. Oehme, I. Grassert and D. Sinou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **156**, 127–132.
- R. Quyoum, V. Berdini, M. L. Turner, H. C. Long and P. M. Maitlis, *J. Catal.*, 1998, **173**, 355–365.
- O. A. Ferretti, C. Lucas, J. P. Candy, J. M. Bassot, B. Didillon and F. Le Peltier, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, **103**, 125–132.
- P. Kuhn, M. Antonietti and A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3450–3453.
- P. Kuhn, A. Thomas and M. Antonietti, *Macromolecules*, 2009, **42**, 319–326.
- X. M. Liu, H. Li, Y. W. Zhang, B. Xu, A. Sigen, H. Xia and Y. Mu, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 2445–2448.
- A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Müller, R. Schlögl and J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4893–4908.
- A. Bhunia, D. Esquivel, S. Dey, R. Fernández-Terán, Y. Goto, S. Inagaki, P. van der Voort and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 13450–13457.
- A. Bhunia, I. Boldog and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 14990–14999.
- P. Katekomol, J. Roeser, M. Bojdys, J. Weber and A. Thomas, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 1542–1548.
- Z. Wang, C. Liu, Y. Huang, Y. Hu and B. Zhang, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 2960–2963.
- A. V. Bavykina, E. Rozhko, M. G. Goesten, T. Wezendonk, B. Seoane, F. Kapteijn, M. Makkee and J. Gascon, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 2217–2221.
- S. Hug, M. B. Mesch, H. Oh, N. Popp, M. Hirscher, J. Senker and B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 5928–5936.
- R. Kamai, K. Kamiya, K. Hashimoto and S. Nakanishi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 13184–13188.
- E. Troschke, S. Grätz, L. Borchardt, D. Haubold, I. Senkowska, A. Eychmüller and S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **239**, 190–194.
- M. Soorholtz, R. J. White, T. Zimmermann, M.-M. Titirici, M. Antonietti, R. Palkovits and F. Schüth, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 240–242.
- J. Artz and R. Palkovits, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3832–3838.

- 40 R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas and F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 6909–6912.
- 41 T. He, L. Liu, G. Wua and P. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 16235–16241.
- 42 J. Artz, S. Mallmann and R. Palkovits, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 672–679.
- 43 C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. Su, A. Thomas and L. Prati, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 537–541.
- 44 M. Pilaski, J. Artz, H.-U. Islam, A. M. Beale and R. Palkovits, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **227**, 219–227.
- 45 M. Soorholtz, L. C. Jones, D. Samuelis, C. Weidenthaler, R. J. White, M.-M. Titirici, D. A. Cullen, T. Zimmermann, M. Antonietti, J. Maier, R. Palkovits, B. F. Chmelka and F. Schüth, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 2332–2340.
- 46 K. Kamiya, R. Kamai, K. Hashimoto and S. Nakanishi, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5040.
- 47 S. Chen, Y. Zhu, D. Xu, W. Peng, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang and X. Fan, *ChemElectroChem*, 2018, **5**, 717–721.
- 48 K. Leus, K. Folens, N. R. Nicomel, J. P. H. Perez, M. Filippousi, M. Meledina, M. M. Dirtu, S. Turner, G. Van Tendeloo, Y. Garcia, G. Laing and P. Van Der Voort, *J. Hazard. Mater.*, 2018, **353**, 312–319.
- 49 J. D. Makinson, J. S. Lee, S. H. Magner, R. J. de Angelis, W. N. Weins and A. S. Hieronymus, *Adv. X-Ray Anal.*, 2000, **42**, 407–411.
- 50 M. Kurian and C. Kunjachan, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **1**, 15–23.
- 51 F. Zhang, S.-W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson and I. P. Herman, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 127–129.
- 52 K. M. Reddy, S. V. Manorama and A. R. Reddy, *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **78**, 239–245.
- 53 M. Manhas, V. Kumar, V. Sharma, O. M. Ntwaeaborwa and H. C. Swart, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2015, **3**, 9–16.
- 54 Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons, *Journal of Large-Scale Research Facilities*, 2017, **2**, A77.
- 55 A. Thust, J. Barthel and K. Tillmann, *Journal of Large-Scale Research Facilities*, 2016, **2**, A41.
- 56 J. Barthel and A. Thust, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 200801.
- 57 C. L. Jia, L. Houben, A. Thust and J. Barthel, *Ultramicroscopy*, 2010, **110**, 500–505.
- 58 F. Zemlin, K. Weiss, P. Schiske, W. Kunath and K. H. Herrmann, *Ultramicroscopy*, 1978, **3**, 49–60.
- 59 A. Bhunia, S. Dey, M. Bous, C. Zhang, W. von Rybinski and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 484–486.
- 60 J. Zhou, D. Zhang, X. Zhang, H. Song and X. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 21223–21229.
- 61 S. Wolf, W. Klopffer and C. Feldmann, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 1217–1220.
- 62 S. Santner, S. Yogendra, J. J. Weigand and S. Dehnen, *Chem.–Eur. J.*, 2017, **23**, 1999–2004.
- 63 M. F. Groh, U. Müller, E. Ahmed, A. Rothenberger and M. Ruck, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 2013, **68**, 1108–1122.
- 64 R. Elfgen, O. Hollóczki and B. Kirchner, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 2949–2957.
- 65 M. Siebels, L. Mai, L. Schmolke, K. Schütte, J. Barthel, J. Yue, J. Thomas, B. M. Smarsly, A. Devi, R. A. Fischer and C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2018, **9**, 1881–1894.
- 66 K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klopotoski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 5083–5097.
- 67 C. Janiak, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, 2013, **68**, 1059–1089.
- 68 B. Schäffner, S. P. Verevkin and A. Börner, *Chem. Unserer Zeit*, 2009, **43**, 12–21.
- 69 B. Schäffner, F. Schäffner, S. P. Verevkin and A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554–4581.
- 70 K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. Smarsly, J. Yue and C. Janiak, *ChemistryOpen*, 2017, **6**, 137–148.
- 71 A. P. Umpierre, E. de Jesffls and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1413–1418.
- 72 J. L. Anthony, E. J. Maginn and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7315–7320.
- 73 S. H. Barghi, T. T. Tsotsis and M. Sahimi, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **40**, 8713–8720.
- 74 G. A. Somorjai and J. Y. Park, *Top. Catal.*, 2008, **49**, 126–135.
- 75 X. Zhou, W. Xu, G. Liu, D. Panda and P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 138–146.
- 76 X. Kang, J. Zhang, W. Shang, T. Wu, P. Zhang, B. Han, Z. Wu, G. Mo and X. Xing, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 3768–3771.
- 77 H. Liu, R. Fang, Z. Li and Y. Li, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **122**, 350–359.
- 78 W. Alsalahi, W. Tylus and A. M. Trzeciak, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 2051–2058.
- 79 A. Sánchez, M. Fang, A. Ahmed and R. A. Sánchez-Delgado, *Appl. Catal., A*, 2014, **477**, 117–124.
- 80 M. N. Shaikh, M. A. Aziz, A. N. Kalanthoden, A. Helal, A. S. Hakeem and M. Bououdina, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 4709–4717.
- 81 S. Akbayrak, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, **530**, 459–464.
- 82 C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre and C. Janiak, *Chem.–Eur. J.*, 2010, **16**, 3849–3858.
- 83 L. Durán Pachón and G. Rothenberg, *Appl. Organomet. Chem.*, 2008, **22**, 288–299.
- 84 C. M. Hagen, J. A. Widegren, P. M. Maitlis and R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4423–4432.
- 85 B. J. Hornstein, J. D. Aikon III and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1625–1638.
- 86 Y. Lin and R. G. Finke, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4891–4910.
- 87 J. A. Widegren, M. A. Bennett and R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10301–10310.
- 88 M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori and N. S. Lewis, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6446–6473.
- 89 M. S. Dresselhaus and I. L. Thomas, *Nature*, 2001, **414**, 332–337.
- 90 S. Trasatti, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, 1992, **2**, 1–86.

Electronic Supplementary Information (ESI)

Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based framework as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction

Marvin Siebels,^a Carsten Schlüsener,^a Jörg Thomas,^b Yu-Xuan Xiao,^c Xiao-Yu Yang^c and Christoph Janiak^{*a,d}

Address: ^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany. Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286.

Email: janiak@uni-duesseldorf.de

^b Department Structure and Nano- / Micromechanics of Materials, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany.

^c State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, 430070 Wuhan, China.

^d Hoffmann Institute of Advanced Materials, Shenzhen Polytechnic, 7098 Liuxian Blvd, Nanshan District, Shenzhen, China.

* Corresponding author

Additional emails:

marvin.siebels@uni-duesseldorf.de; carsten.schluesener@uni-duesseldorf.de;
j.thomas@mpie.de; yxxiao@whut.edu.cn; xyyang@whut.edu.cn

Content:

Synthesis and characterization of CTF-1

Structural formula of the ionic liquid (IL) and propylene carbonate (PC)

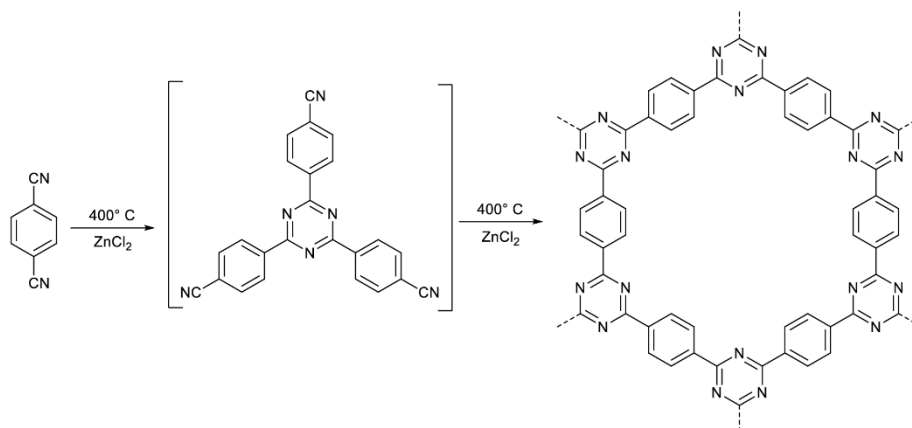
Synthesis and characterization of the CTF-1-supported NPs

Hydrogenation of benzene and cyclohexene

Synthesis and characterization of CTF-1

There is an increasing interest of CTFs in current research and science in the recent years.^{1,2} CTFs are insoluble in many solvents and thermally stable due to their covalent bounded structure.^{3,4} Additionally, CTFs usually feature a high surface area and high degree of graphitization.⁵⁻⁷ Because of these physiochemical properties, CTFs are applied for numerous applications such as for catalysis and energy storage.⁸⁻¹¹

In the ionothermal synthesis strategy, the reaction temperature and monomer/ ZnCl_2 ratio are critically important for the CTF structures. In order to prevent elimination of nitrogen and unnecessary carbonization, a reaction temperature of 400 °C was selected in most CTF synthesis experiments.¹² The ionothermal synthesis of CTF-1 was first described by Kuhn *et al.* in 2008 by using monomer/ ZnCl_2 ratios of 1:1 and 1:10.^{13,14} A high amount of ZnCl_2 yields highly porous and amorphous materials with high surface areas.¹³ However, the use of a large amount of ZnCl_2 is disadvantageous due to the difficult removal of the salt.¹² Bhunia *et al.*¹⁵ synthesized CTF-1 at 400 °C and Prati *et al.*¹⁶ synthesized CTF-1 at 600 °C with a monomer/ ZnCl_2 ratio of 1:5 achieving a highly porous material with a high surface area. In this work, we synthesized CTF-1 referring to Bhunia *et al.* by ionothermal reaction of 1,4-dicyanobenzene at 400 °C using molten zinc chloride (monomer/ ZnCl_2 ratio of 1:5) under inert conditions (Scheme S1).¹⁵



Scheme S1 Reaction scheme of ionothermal synthesis of 1,4-dicyanobenzene to CTF-1 at 400 °C using molten ZnCl_2 .

The shard-like morphology and slight impurities of silicon, chlorine and zinc of CTF-1 were determined by scanning electron microscopy (SEM) in combination with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) (Fig. S2).

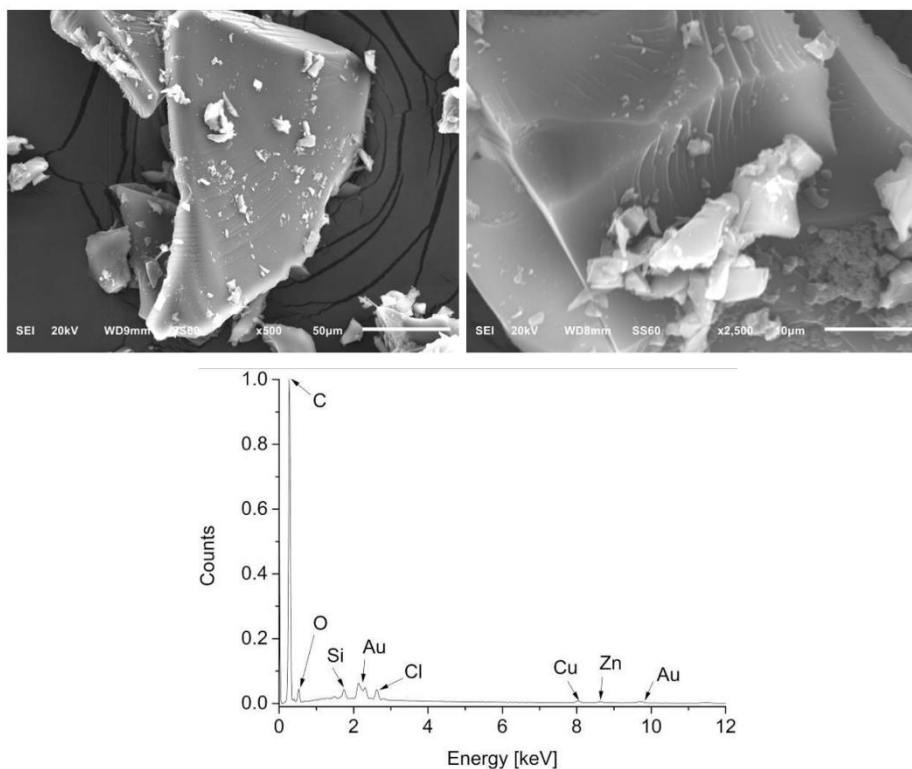


Fig. S2 SEM images and EDX analysis of CTF-1.

The elemental (CHN) analysis agree very well with the literature,^{13,15} but differs to the theoretical values (Table S3) based on the idealized structure of CTF-1 (Scheme S1). The low nitrogen content of CTF-1 is well known in literature and indicates nitrogen elimination during the polymerization reaction as a common problem of many ionothermally synthesized CTFs with reaction temperatures of 400 °C and above.^{12,17}

Table S3
Elemental (CHN) analysis of CTF-1

| Figures in [wt.-%] | C | N | H | atom C/H | atom C/N | Rest |
|-------------------------|-------|-------|------|----------|----------|------|
| calculated ^a | 74.99 | 21.86 | 3.15 | 2 | 4 | / |
| CTF-1 | 75.35 | 13.66 | 2.75 | 2.3 | 6.4 | 8.24 |

| Literature | C | N | H | atom C/H | atom C/N | Rest |
|------------------------------------|-------|-------|------|----------|----------|-------|
| Kuhn <i>et al.</i> ¹³ | 72.03 | 13.82 | 2.96 | 2.2 | 6 | 11.19 |
| Bhunia <i>et al.</i> ¹⁵ | 66.97 | 12.90 | 2.53 | 2 | 6 | 17.60 |

^a Calculation based on idealized structure of CTF-1 (Scheme S1).

For further analysis, nitrogen sorption and desorption measurements (Fig. S4) were carried out and yield high BET surface area of 963 m²/g with a total pore volume of 0.53 cm³/g and a micro pore volume of 0.29 cm³/g. The total pore volume is close to those found for CTF-1 ionothermal synthesized by Kuhn *et al.* (cf. 0.40 cm³/g) whereas the BET surface area is higher (cf. 791 m²/g).¹³

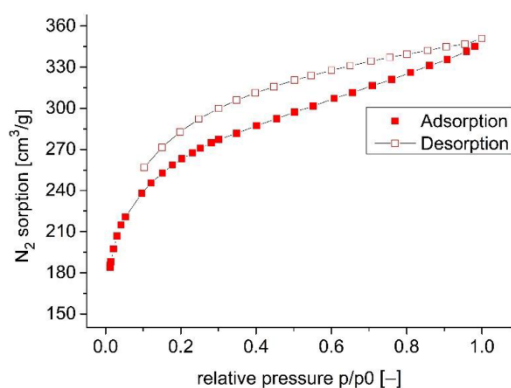


Fig. S4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of CTF-1. Calculated BET surface area (963 m²/g) from N₂ sorption isotherm over the pressure range 0.02–0.1 p/p₀.

Additionally, the obtained black powder was analysed by powder X-ray diffraction (PXRD) and showed, as expected, low crystallinity (Fig. S5, left). In the work by Kuhn *et al.* with a monomer/ ZnCl_2 ratio of 1:1,¹³ the broad peak at $2\theta = 26.1^\circ$ was assigned to the (001) reflection from which the interlayer distance can be derived to 3.4 Å. In comparison, the broad (001) reflection of CTF-1 (Fig. S5, left) has its maximum slightly shifted to $2\theta = 24.2^\circ$. The shift indicates an increase of the layer distance between the triazine sheets to 3.7 Å.¹⁵ Thermogravimetric analysis (TGA) revealed decomposition of the thermally stable CTF-1 compound at a temperature of 440 °C (Fig. S5, right).

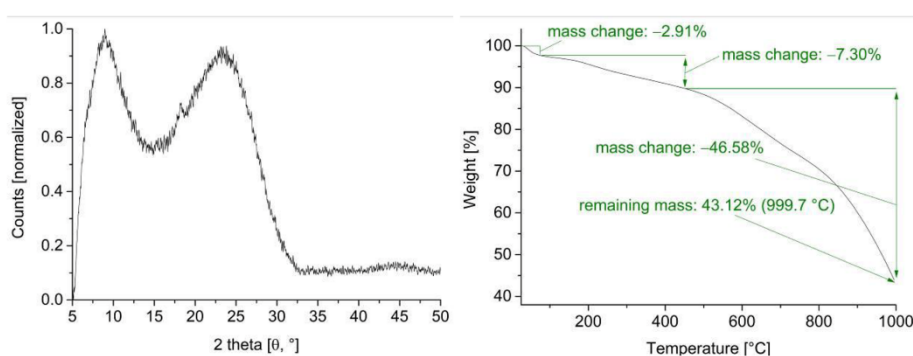


Fig. S5 PXRD pattern (left) and TGA (right) of CTF-1 in temperature range of 25 to 1000 °C at the heating rate of 5 °C/min under N_2 atmosphere.

It was further investigated whether smaller CTF-1 particles could be obtained with additional treatment by means of a ball-mill. In fact, the treatment with a ball-mill (1h, frequency: 20 s^{-1}) of CTF-1 results in a total reduction in particle size compared to mortar-ground CTF-1 (cf. Fig. S6). However, SEM images of CTF-1 (Fig. S6, right) clearly show that larger CTF-1 particles (up to $\sim 50 \mu\text{m}$) are still present even after the additional treatment. We note again that IL and PC also exfoliate the CTF layers during the microwave treatment. Thus, the initial big blocks of bulk CTF-1 will be transformed into layers of about 10 nm thickness as indicated by the contrast in the TEM images of the Rh@CTF-1 samples.

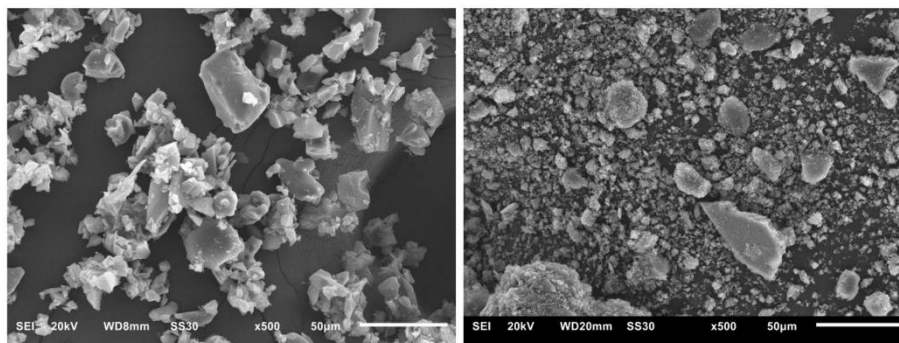


Fig. S6 SEM images of mortar-ground CTF-1 (left) and CTF-1 after treatment by means of a ball-mill (1h, frequency: 20 s^{-1} , right).

Structural formula of the ionic liquid (IL) and propylene carbonate (PC)

Ionic liquids (ILs) gain increasing importance in modern chemistry^{18,19} and are applied, for example, as solvents and stabilizing reagents for M-NPs synthesis²⁰⁻²³ or as reactants.²⁴ Compared with coordinating stabilizers, ILs stabilize M-NPs through electrostatic and steric interactions.²⁵⁻²⁸ ILs are highly thermal stable and have a negligible vapor pressure.²⁹

Organic carbonates are used as solvents in industrial applications such as cleaning, gas treating, textile dyeing and as solvents in electrochemistry.^{30,31} Propylene carbonate, PC (Fig. S7) is an aprotic highly dipolar solvent like dimethyl sulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF), with a very low toxicity.³²⁻³⁴ PC is used as a solvent in lithium ion batteries,³⁵⁻³⁸ in the FLUOR process,³⁹ in the copper wire-coating process⁴⁰ and for M-NPs synthesis as stabilizing reagent.^{41,42}

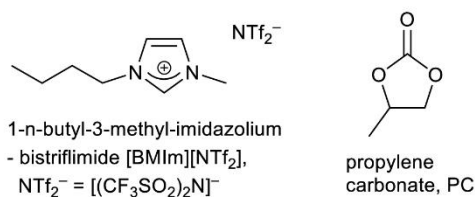
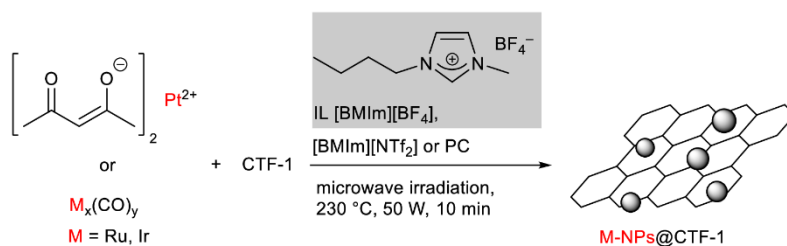


Fig. S7 Ionic liquid (IL) and propylene carbonate (PC) used as reaction media and stabilizer for NP syntheses.

Synthesis and characterization of the CTF-1-supported NPs

The synthesis details for Rh@CTF-1 are described in the main manuscript.

Ruthenium, Iridium and Platinum nanoparticles (Ru-, Ir- and Pt-NPs) were synthesized and supported simultaneously on CTF-1 by microwave irradiation (230 °C, 50 W, 10 min) in the presence of CTF-1 (Scheme S8). As reaction media we used the ILs 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF₄]) (Scheme S8), [BMIm][NTf₂] and PC (Fig. S7).



Scheme S8 Reaction scheme of M-NPs@CTF-1 composite nanomaterial for M = Ru, Ir and Pt synthesized from Ru₃(CO)₁₂, Ir₄(CO)₁₂ and platinum(II) acetylacetonate in the ILs 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF₄]), [BMIm][NTf₂] or in PC by microwave irradiation.

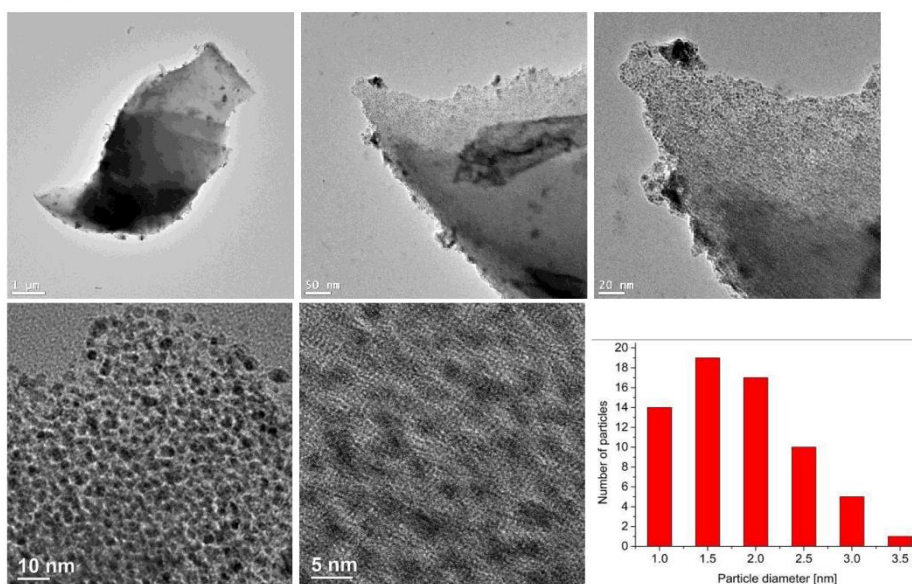
- Rh@CTF-1

Fig. S9 TEM (upper row) and HR-TEM (lower row) images and particle size histogram from 66 particles of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in PC using microwave irradiation (6.1 wt.-% Rh in Rh/CTF-1). TEM and HR-TEM images were taken from different positions on the TEM grid of the same sample. For the EDX analysis in combination with TEM see Fig. S10.

The presence of rhodium in the Rh@CTF-1 composite nanomaterial was supported by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX, in combination with TEM) for qualitative element composition. EDX spectroscopy (Fig. S10) show the expected signals for Rh besides the bands for carbon and copper of the CTF-1 and the carbon-coated copper grid. The small oxygen peak can largely be attributed to air contamination when the sample was introduced into the TEM device.

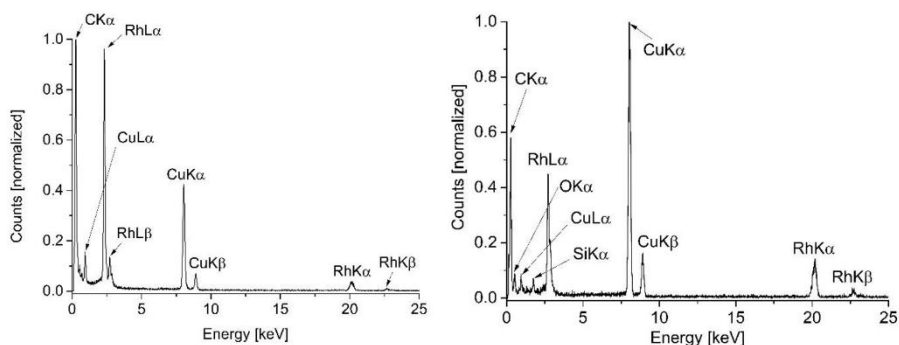


Fig. S10 EDX analysis (in combination with TEM) of Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] (left) or in PC (right).

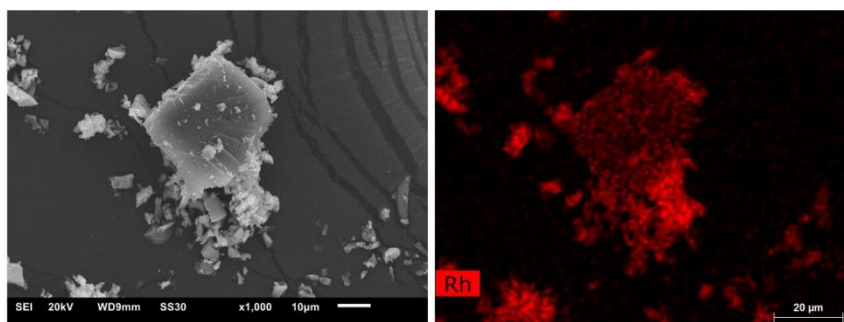


Fig. S11 SEM image (left) and Rh EDX mapping analysis (right) of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in PC.

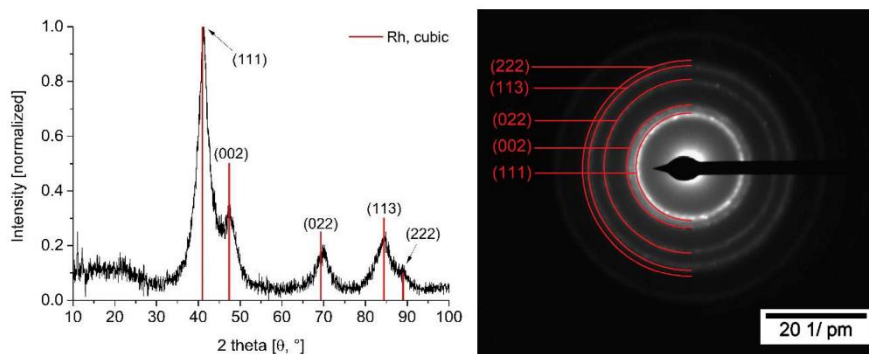


Fig. S12 PXR and SAED (Rh reference peaks in red from COD 9008482, cubic structure) of Rh@CTF-1 synthesized in PC. From the PXR the Rh-NP diameter was calculated with the Scherrer equation to 3–5 nm (Scherrer factor = 0.9; anisotropic defects were not considered; a range is given for diameter values derived from different reflections).

- Ru@CTF-1

The size regimes of the Ru-NPs were determined by transmission electron microscopy (TEM) to average diameters of $3.0(\pm 0.5)$ nm for Ru@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] (Fig. S13, top) and $4(\pm 2)$ nm for Ru@CTF-1 synthesized in PC (Fig. S15, top). An exact evaluation of the particle size of Ru@CTF-1 synthesized in [BMIm][BF₄] was not possible, because the TEM device reached its resolution limit at higher magnifications (Fig. S14, top).

The TEM images in combination with EDX analysis verify the successful deposition of ruthenium nanoparticles on CTF-1 for Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] (Fig. S13, middle right) and PC (Fig. S15, middle left).

The deposition of ruthenium particles is not easy to see in the TEM images of Ru@CTF-1 synthesized in [BMIm][BF₄] (Fig. S14, top), but is confirmed by SAED measurements on the CTF-1 particle yielded crystalline Ru metal (Fig. S14, bottom).

The Ru@CTF-1 nanomaterial synthesized in IL and PC showed low crystallinity by PXRD due to the small particle size and amorphous character of CTF-1 (Fig. S13, bottom left and Fig. S14, S15, middle right). But, the crystalline hexagonal phase of Ru metal was clearly verified by SAED for Ru@CTF-1 synthesized in IL (Fig. S13, bottom right and S14, bottom).

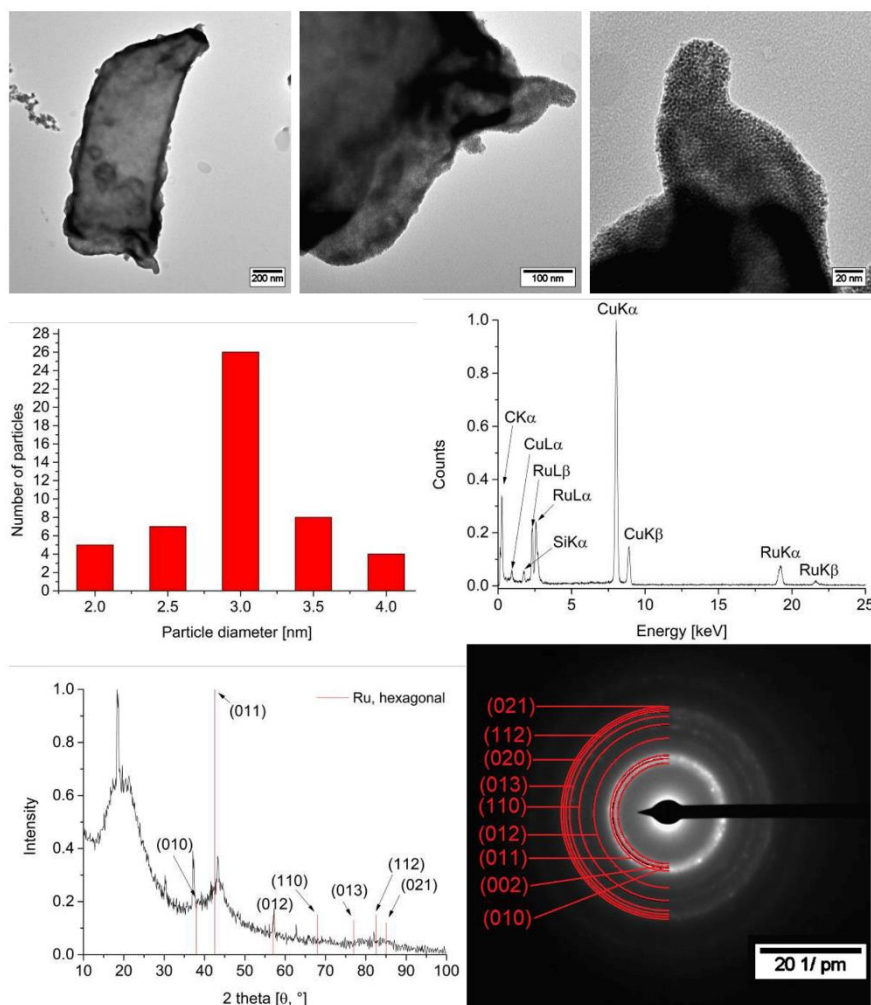


Fig. S13 TEM images (top), particle size histogram from 50 particles (middle, left) EDX analysis in combination with TEM (middle, right), PXRD (bottom, left) and SAED (bottom, right) of Ru@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in [BMIm][NTf₂] using microwave irradiation. Ru reference peaks in red from COD 1539052, hexagonal structure.

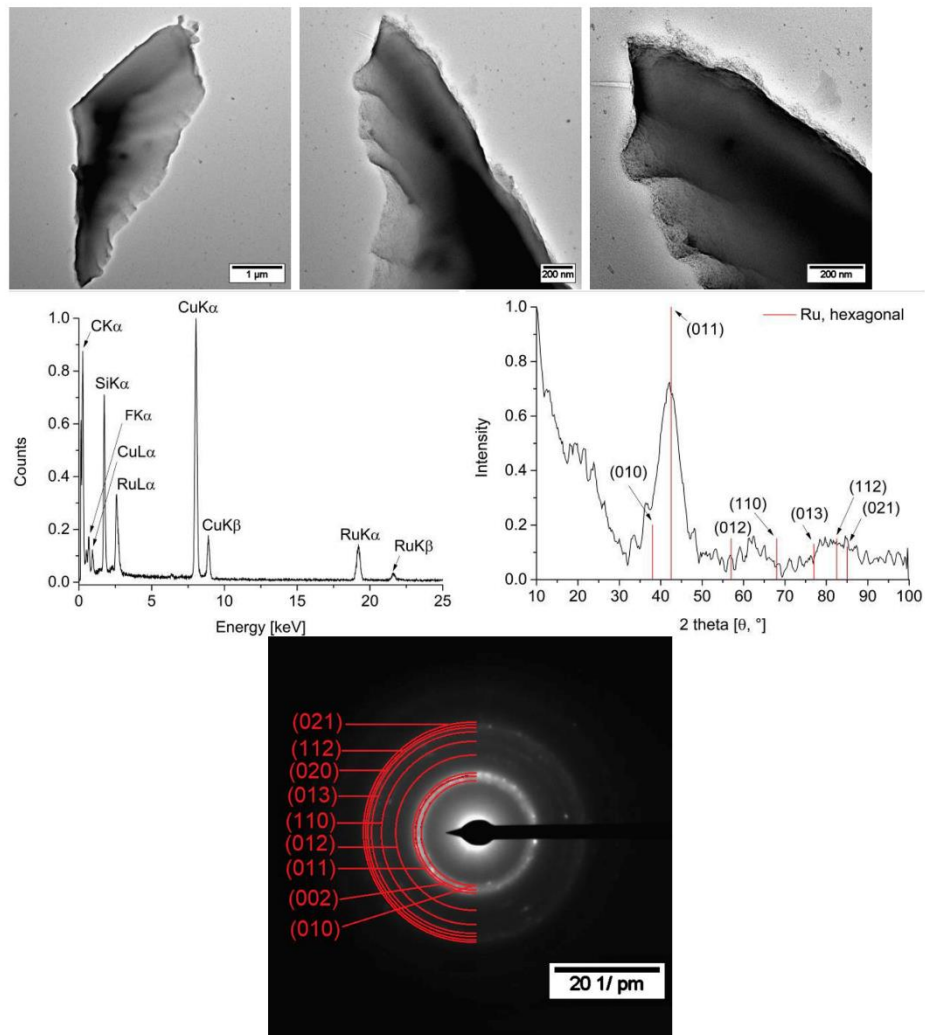


Fig. S14 TEM images (top), EDX analysis in combination with TEM (middle, left), PXRD (middle, right) and SAED (bottom) of Ru@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in [BMIm][BF₄] using microwave irradiation. Ru reference peaks in red from COD 1539052, hexagonal structure.

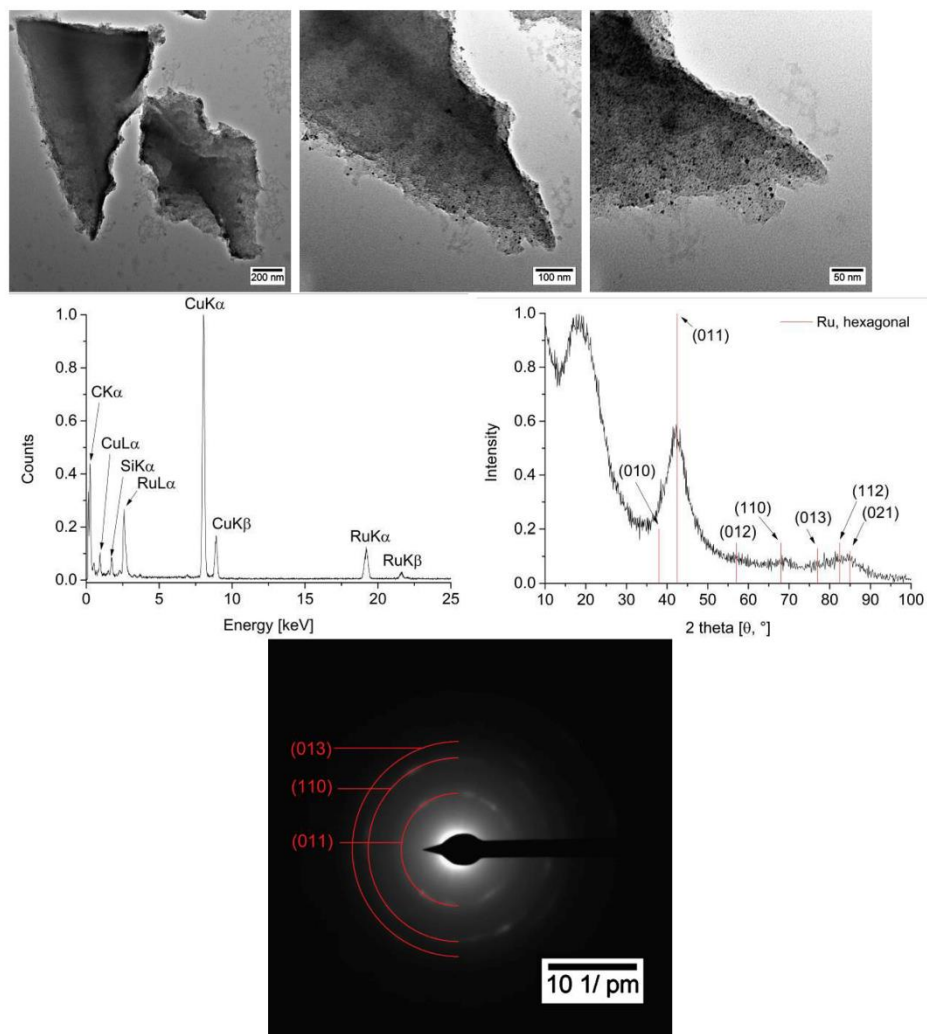


Fig. S15 TEM images (top), EDX analysis in combination with TEM (middle, left), PXRD (middle, right) and SAED (bottom) of Ru@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in PC using microwave irradiation. Ru reference peaks in red from COD 1539052, hexagonal structure.

- Ir@CTF-1

An exact evaluation of the particle sizes of Ir@CTF-1 was not possible due to the very small size of the Ir-NPs and the superimposed amorphous CTF-1, where the TEM device reached its resolution limit. Thus, we can only confirm a particle size diameter of less than 10 nm (Fig. S16, top left and middle). The crystallinity and the orthorhombic phase of Ir metal was verified by SAED and PXRD measurements, the latter albeit with low crystallinity (Fig. S16, top right and bottom right).

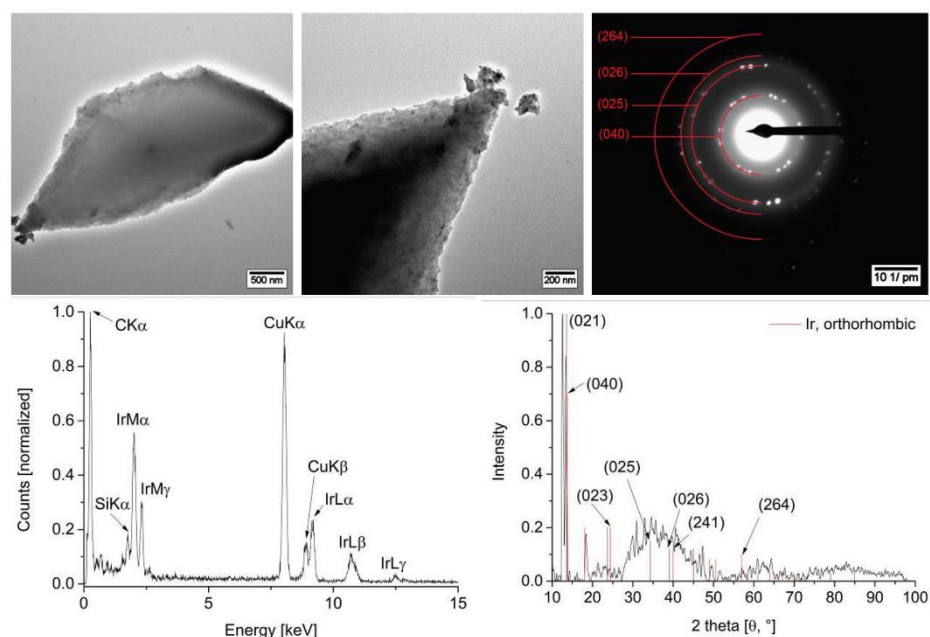


Fig. S16 TEM images (left, middle), SAED (top, right), EDX analysis in combination with TEM (bottom, left) and PXRD (bottom, right) of Ir@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in [BMIm][NTf₂] using microwave irradiation. Ir reference peaks in red from COD 4124455, orthorhombic structure.

- Pt@CTF-1

The (high-resolution, HR-) TEM images of Pt@CTF-1 show large deposits of spherically-shaped Pt islands (Fig. S17). A closer view reveals that these Pt islands are aggregates of smaller primary particles with an average diameter of $3(\pm 1)$ nm for Pt@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] (Fig. S17, top right and bottom). TEM-EDX analysis (Fig. S18, top left) and PXRD verify the formation of metallic platinum. The PXRD crystal phase was positively matched to cubic Pt metal (Fig. S18, top right). The SAED showed relatively low crystallinity (Fig. S18, bottom).

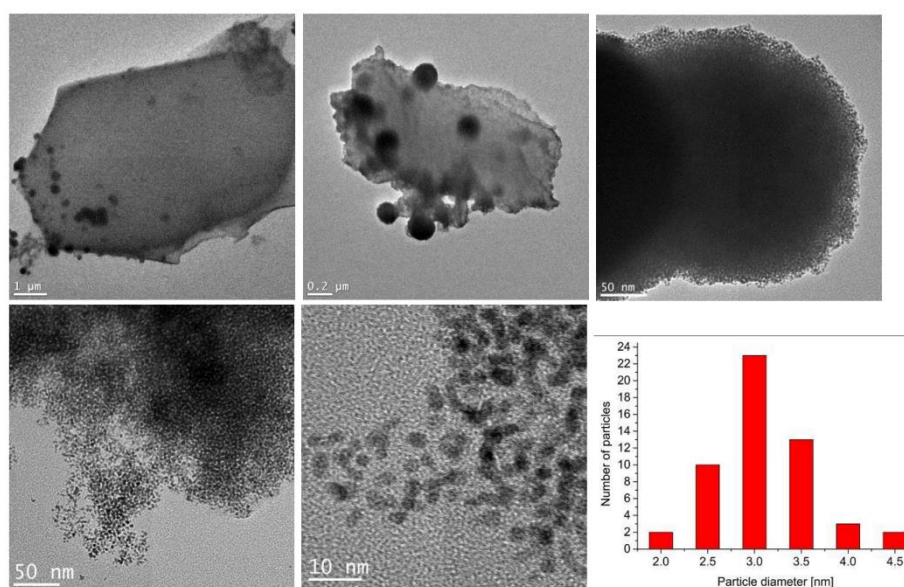


Fig. S17 (HR-)TEM images and particle size histogram from 53 particles of Pt-CTF-1 composite nanomaterials synthesized in [BMIm][NTf₂] using microwave irradiation. Images were taken from different positions on the TEM grid.

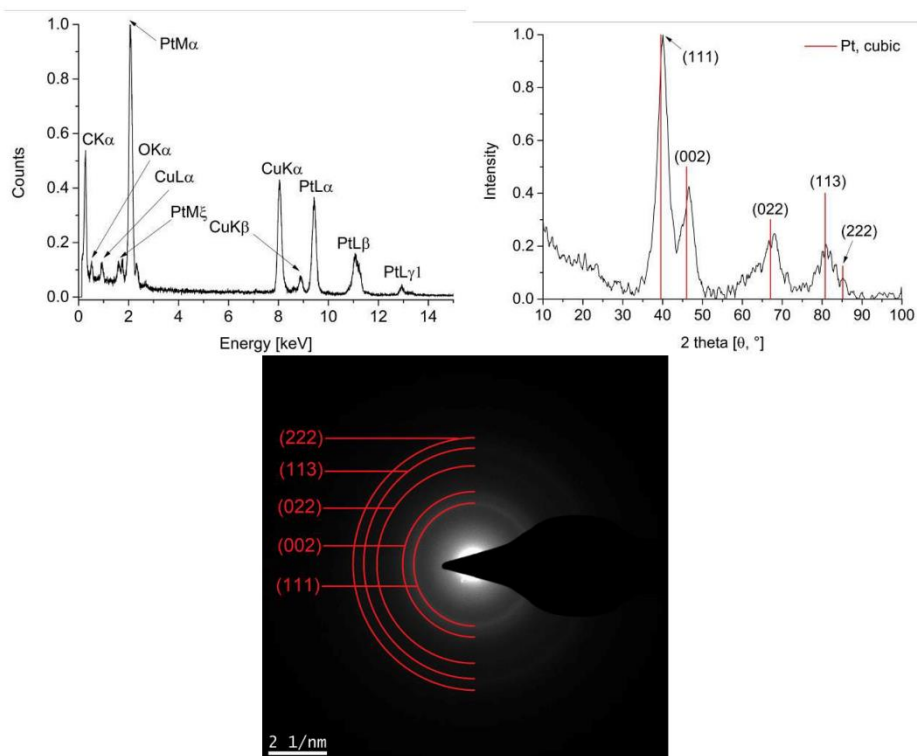


Fig. S18 EDX analysis in combination with TEM (top, left), PXRD (top, right) and SAED (bottom) of Pt-CTF-1 synthesized in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Pt reference peaks in red from COD 1011103, cubic structure.

Hydrogenation of benzene and cyclohexene

Table S19

Catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexane with Ru@CTF-1, Ir@CTF-1 and Pt@CTF-1 composite nanomaterials

| Catalyst ^a | Solvent ^b | Loading [%] ^c | Conversion [%] ^d | Time [min] ^e | TOF [h ⁻¹] ^f |
|-----------------------|--|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Ru@CTF-1 | [BMIm][BF ₄] ^g | 5.0 | 63 | 180 | 1348 |
| | [BMIm][BF ₄] ^h | 11.6 | >99 | 127 | 3076 |
| | [BMIm][NTf ₂] ^g | 8.3 | 16 | 180 | 1043 |
| | PC ^g | 9.0 | 15 | 180 | 326 |
| Ir@CTF-1 | [BMIm][NTf ₂] ^g | 5.4 | X ⁱ | X ⁱ | X ⁱ |
| Pt@CTF-1 | [BMIm][NTf ₂] ^g | 2.7 | X ⁱ | X ⁱ | X ⁱ |

^a Hydrogenation with M@CTF-1 (M = Ru, Ir, Pt), (containing 1.73×10^{-3} mmol M) at a benzene/ metal ratio of 6436, 70 °C, 10 bars H₂. ^b Catalyst synthesized in the ILs [BMIm][NTf₂], [BMIm][BF₄] or in PC. ^c Metal content of the M@CTF-1 composites material was determined by AAS. ^d Calculation based on cyclohexane yield determined by headspace GC corresponding to quantitative conversion of benzene (1.0 mL, 0.87 g, 11.14 mmol). ^e Time needed for the given conversion. ^f Turnover frequency (TOF) = activity as (mol cyclohexane) x (mol M)⁻¹ x h⁻¹; with total quantity of metal present in the nanomaterial. ^g 0.5 wt.-% M-NPs related to 1 g IL or PC. ^h 1 wt.-% M-NPs related to 1 g IL. ⁱ No conversion after at least 3 hours.

Table S20

Catalytic hydrogenation of cyclohexene to cyclohexane with Ru@CTF-1, Ir@CTF-1 and Pt@CTF-1 composite nanomaterials

| Catalyst ^a | Solvent ^b | Loading [%] ^c | Conversion [%] ^d | Time [min] ^e | TOF [h ⁻¹] ^f |
|-----------------------|--|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Ru@CTF-1 | [BMIm][BF ₄] ^g | 5.0 | >99 | 180 | 35694 |
| | [BMIm][BF ₄] ^h | 11.6 | >99 | 127 | 17306 |
| Ir@CTF-1 | [BMIm][NTf ₂] ^g | 5.4 | >99 | 6 | 57110 |
| Pt@CTF-1 | [BMIm][NTf ₂] ^g | 4.7 | >99 | 20 | 26589 |

^a Hydrogenation with M@CTF-1 (M = Ru, Ir, Pt), (containing 1.73×10^{-3} mmol M) at a cyclohexene/ metal ratio of 5699, 70 °C, 10 bars H₂. ^b Catalyst synthesized in the ILs [BMIm][NTf₂], [BMIm][BF₄] or in PC. ^c Metal content of the M@CTF-1 composites material was determined by AAS. ^d Calculation based on cyclohexane yield determined by headspace GC corresponding to quantitative conversion of cyclohexene (1.0 mL, 0.81 g, 9.86 mmol). ^e Time needed for the given conversion. ^f Turnover frequency (TOF) = activity as (mol cyclohexane) x (mol M)⁻¹ x h⁻¹; with total quantity of metal present in the nanomaterial. ^g 0.5 wt.-% M-NPs related to 1 g IL or PC. ^h 1 wt.-% M-NPs related to 1 g IL.

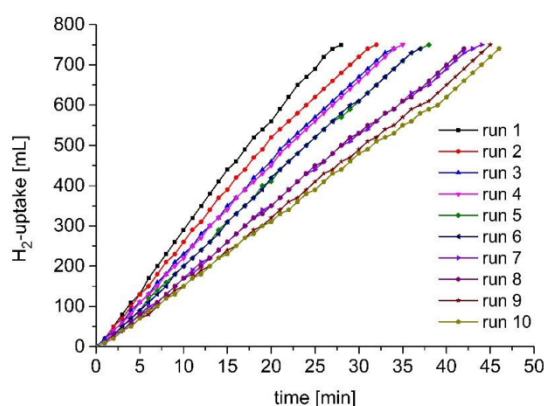


Fig. S21 H₂-uptake over time for the hydrogenation of benzene to cyclohexane with Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂].

Estimate on the number of Rh surface atoms: From TEM, we obtained an average Rh-NPs diameter of 3 nm for Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] (Rh@CTF-1/IL) and 2 nm for Rh@CTF-1 synthesized in PC (Rh@CTF-1/PC). From these average diameters *D* the total number of metal atoms (*N_T*) in the nanocrystal can be calculated according to equation (1)⁴³⁻⁴⁶

$$N_T = \frac{N_A \rho V}{A_r} \text{ and } V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2}\right)^3 \quad (1)$$

with N_A =Avogadro's number ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), ρ = rhodium density ($\rho = 12.38 \text{ g x cm}^{-3}$) and A_r = relative atom mass ($A_r = 102.91 \text{ g x mol}^{-1}$), equation (1) gives $N_T = 1024$ atoms for Rh@CTF-1/IL and $N_T = 303$ atoms for Rh@CTF-1/PC.

The total average atom number $N_T = 1024$ is between the total atom number of $N_m = 923$ for an icosahedron or cuboctahedron with $m = 7$ shells and $N_m = 1415$ for an icosahedron or cuboctahedron with $m = 8$ shells according to $N_m = (1/3)(2m-1)(5m^2-5m+3)$.⁴⁷

The number of shells (m) can be used to finally calculate the number of surface atoms (N_s) according to equation (2):⁴⁷

$$N_s = 10m^2 - 20m + 12 \quad (2)$$

The number of surface atoms for a seven-shell icosahedron or cuboctahedron is $N_s = 362$ and for an eight-shell icosahedron or cuboctahedron $N_s = 492$. In our approximation, we take here an average of $N_s = 427$ for the number of surface atoms for $N_T = 1024$ (for Rh@CTF-1/IL). This gives a fraction of exposed or surface atoms $N_s/N_T \approx 427/1024 = 0.42$ or 42% on average. Thus, calculations by regarding only the surface rhodium atoms yield TOF values up to 34498 h^{-1} for Rh@CTF-1/IL.

The total average atom number $N_T = 303$ (for Rh@CTF-1/PC) is close to the total atom number of $N_m = 309$ for an icosahedron or cuboctahedron with $m = 5$ shells. The number of surface atoms for a five-shell icosahedron or cuboctahedron is $N_s = 162$ for the number of surface atoms for $N_T = 303$. This gives a fraction of exposed or surface atoms $N_s/N_T \approx 162/303 = 0.53$ or 53% on average. Thus, calculations by regarding only the surface rhodium atoms yield TOF values up to 58583 h^{-1} for Rh@CTF-1/PC.

Another Rh@CTF-1 composite materials with different amounts of Rh metal were synthesized. The Rh metal content was determined by AAS to 8.6 wt.-% for Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂], Rh@CTF-1/IL(8.6) and 15.9 wt.-% synthesized in PC, Rh@CTF-1/PC(15.9). The size regimes of the Rh-NPs were determined by (HR-)TEM to average diameters of 3.0 (\pm 0.5) nm for Rh@CTF-1/IL(8.6) (Fig. S22, top) and 2.0 (\pm 0.5) nm for Rh@CTF-1/PC(15.9) (Fig. S23, top). The PXRD crystal phase was positively matched to cubic Rh metal (Fig. S22 and Fig. S23, bottom right). For comparison, the compounds were tested for the hydrogenation of benzene to cyclohexane under the same conditions (Table S24 and Fig. S25). The Rh@CTF-1 composite materials with about twice the metal content seems to be highly active (TOF \sim 11000 h⁻¹) with quantitative conversion after 49 min for Rh@CTF-1/IL(8.6) and 35 min for Rh@CTF-1/PC(15.9) (Table S24). The catalyst Rh@CTF-1/IL(8.6) and Rh@CTF-1/PC(15.9) can be recycled for at least five times, with slightly loss of activity in the first four runs (Table S24 and Fig. S25). It could be observed that the composite materials with about twice the metal content are not as active as Rh@CTF-1 composite with Rh metal loadings of 4.4 and 6.1 wt.-% (cf. Table 1 in the main manuscript). Catalytic reactions are complex and depend on many factors. Here we just note that the catalytic activity is dependent on the degree of metal loading of the composite material. As supported by TEM images (Fig. S22 and Fig. 23, top), for Rh@CTF-1/IL(8.6) and Rh@CTF-1/PC(15.9) the CTF-1 is clearly more densely loaded with Rh-NPs, apparently resulting in a reduction of the catalytically active surface sites.

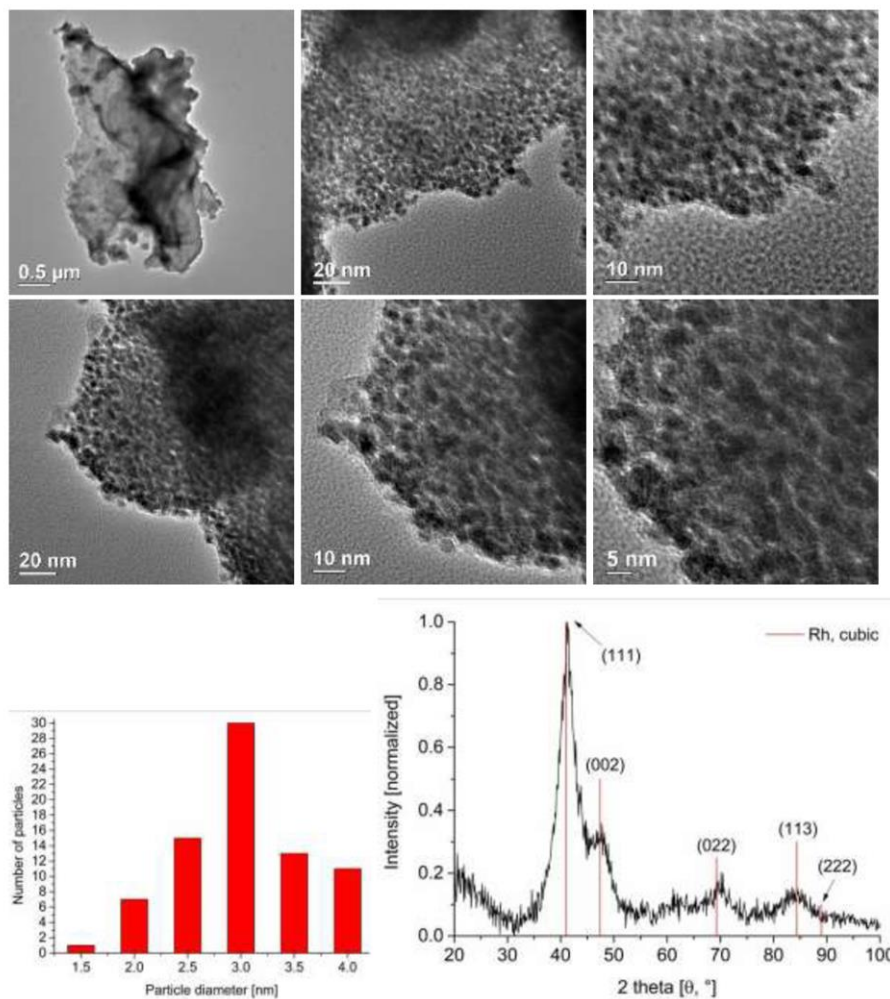


Fig. S22 (HR-)TEM images (top rows), particle size histogram from 77 particles (bottom, left) and PXRD (bottom, right) of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in [BMIm][NTf₂], Rh@CTF-1/IL with 8.6 wt.-% Rh (synthesized from 1.0 wt.-% Rh-NPs and 1.0 wt.-% CTF-1 related to 1 g IL). Images were taken at different positions on the TEM grid. Rh reference peaks in red from COD 9008482, cubic structure. Compare to Fig. 1 for the TEM images of Rh@CTF-1/IL with 4.4 wt.-% Rh.

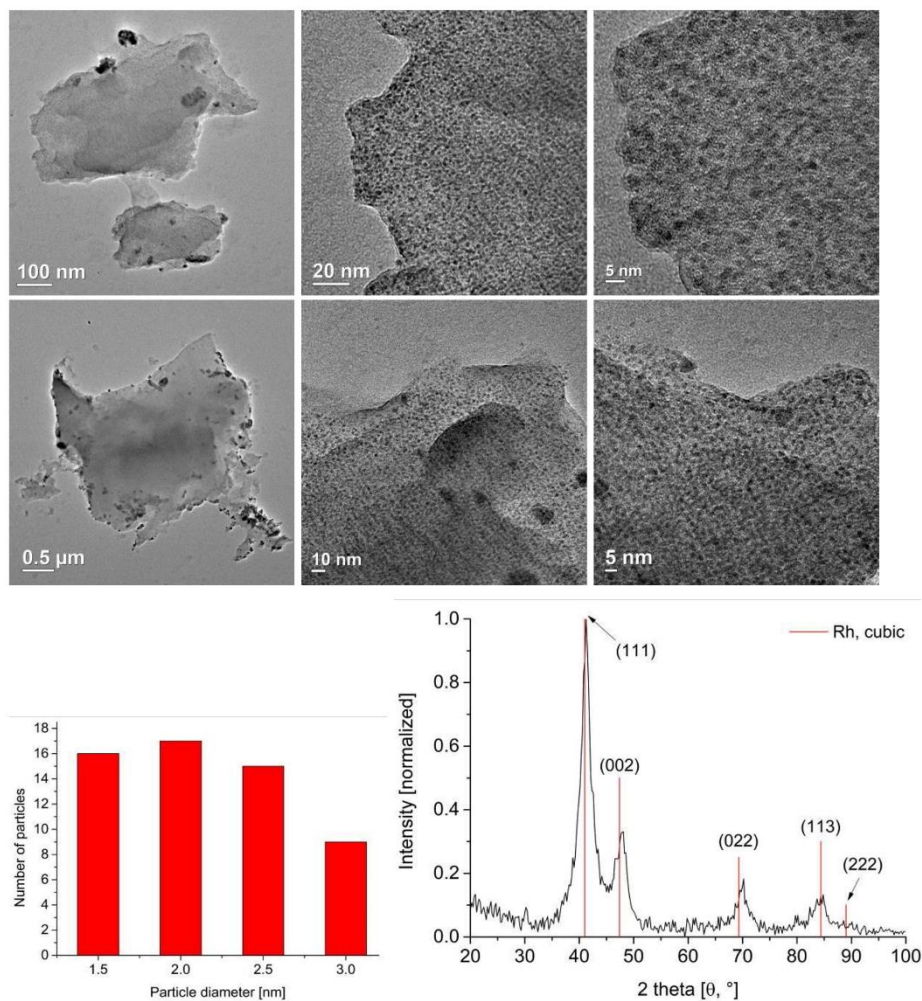


Fig. S23 (HR-)TEM images (top rows), particle size histogram from 60 particles (bottom, left) and PXRD (bottom, right) of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in PC, Rh@CTF-1/PC with 15.9 wt.-% (synthesized from 1.0 wt.-% Rh-NPs and 1.0 wt.-% CTF-1 related to 1 g PC). Images were taken at different positions on the TEM grid. Rh reference peaks in red from COD 9008482, cubic structure. Compare to Fig. S9 for the TEM images of Rh@CTF-1/PC with 6.1 wt.-% Rh.

Table S24

Catalytic hydrogenation of benzene to cyclohexane with Rh@CTF-1 composite nanomaterials with different amount of Rh metal

| Catalyst ^a | Run | Conversion [%] ^b | Time [min] ^c | TOF [h ⁻¹] ^d |
|--------------------------------|-----|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Rh@CTF-1/IL(8.6) ^e | 1 | >99 | 49 | 8050 |
| | 2 | >99 | 55 | 7165 |
| | 3 | >99 | 59 | 6653 |
| | 4 | >99 | 61 | 6456 |
| | 5 | >99 | 88 | 4466 |
| Rh@CTF-1/PC(15.9) ^f | 1 | >99 | 35 | 11242 |
| | 2 | >99 | 39 | 10031 |
| | 3 | >99 | 45 | 8694 |
| | 4 | >99 | 52 | 7582 |
| | 5 | >99 | 78 | 5015 |

^a Hydrogenation with Rh@CTF-1, (containing 1.73×10^{-3} mmol Rh) at a benzene/metal ratio of 6436, 70 °C, 10 bars H₂. ^b Calculation based on cyclohexane yield determined by an H₂-uptake of 757 mL (33.4 mmol) corresponding to quantitative conversion of benzene (1.0 mL, 0.87 g, 11.14 mmol). ^c Time needed for the given conversion. ^d Turnover frequency (TOF) = activity as (mol cyclohexane) x (mol M)⁻¹ x h⁻¹; with total quantity of metal present in the nanomaterial. ^e Catalyst synthesized in the IL [BMIm][NTf₂], 1.0 wt.-% M-NPs and 1.0 wt.-% CTF-1 related to 1 g IL. Metal content of the Rh@CTF-1 composites material was determined by AAS to 8.6 wt.-% Rh. ^f Catalyst synthesized in PC, 1.0 wt.-% M-NPs and 1.0 wt.-% CTF-1 related to 1 g IL. Metal content of the Rh@CTF-1 composites material was determined by AAS to 15.9 wt.-% Rh.

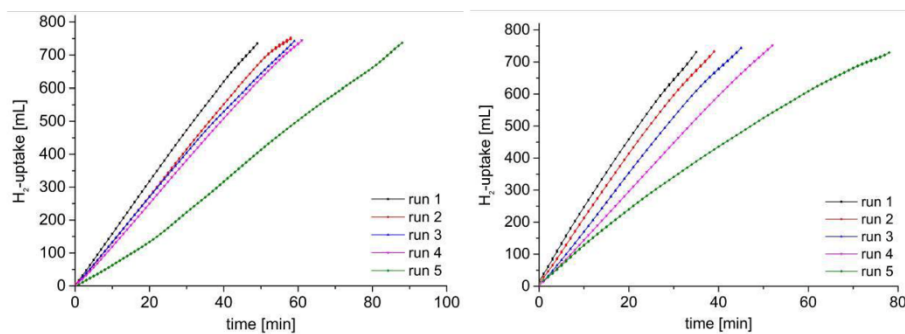


Fig. S25 H₂-uptake over time for the hydrogenation of benzene to cyclohexane with Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂], Rh@CTF-1/IL(8.6) (left) and Rh@CTF-1 synthesized in PC, Rh@CTF-1/PC(15.9) (right).

Table S26

Hydrogenation reactions of benzene to cyclohexane by different materials

| Nanoparticle catalyst | T [°C]/ pH ₂ [bar] | Conversion [%] | TOF [h ⁻¹] ^a | Ref. |
|-----------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------------|-----------|
| Rh@CTF-1/IL ^b | 70/10 | >99 | 14489 | This work |
| Rh@CTF-1/PC ^c | 70/10 | >99 | 31049 | This work |
| Rh@C ^d | 70/10 | >99 | 803 | This work |
| Rh@CeO ₂ | 25/3 | >99 | 495 | 48 |
| Rh@Fe ₃ O ₄ | 100/30 | >99 | 297 | 49 |
| Rh@MgO | 100/10 | 100 | 83000 | 50 |
| Rh/PVP-K30 | 80/20 | 88 | 440 | 51 |
| Rh@TRGO/IL ^e | 50/4 | 98.8 | 310 | 52 |
| Rh-NPs/IL ^e | 75/40 | 100 | 250 | 53 |
| Rh@AlO(OH) | 75/4 | 100 | 1700 | 54 |
| Ru-Pt@MIL-101 | 60/10 | >99 | 2557 | 55 |
| Ru@TRGO/PC ^c | 100/10 | 98.5 | 34331 | 41 |
| Ru@Graphene/IL ^f | 110/80 | >99.9 | 6060 | 56 |
| Ru@SiO ₂ | 100/20 | >99 | 5000 | 57 |
| Ru-IL-Graphen ^f | 110/8 | >99.9 | 6000 | 56 |
| Ru-NPs/IL ^f | 40/6 | 100 | 555 | 58 |
| Ir@TRGO/IL ^e | 100/10 | 89.8 | 10280 | 59 |

^a Turnover frequency (TOF) = activity as (mol cyclohexane) x (mol metal)⁻¹ x h⁻¹; with total quantity of metal present in the nanomaterial. ^b catalyst synthesized in [BMIm][NTf₂]. ^c catalyst synthesized in PC. ^d purchased from Sigma Aldrich; Rh loading in the commercial Rh@C material is 5 %. ^e catalyst synthesized in [BMIm][BF₄]. ^f catalyst synthesized in 1-butyl-3-methylimidazolium cholate.

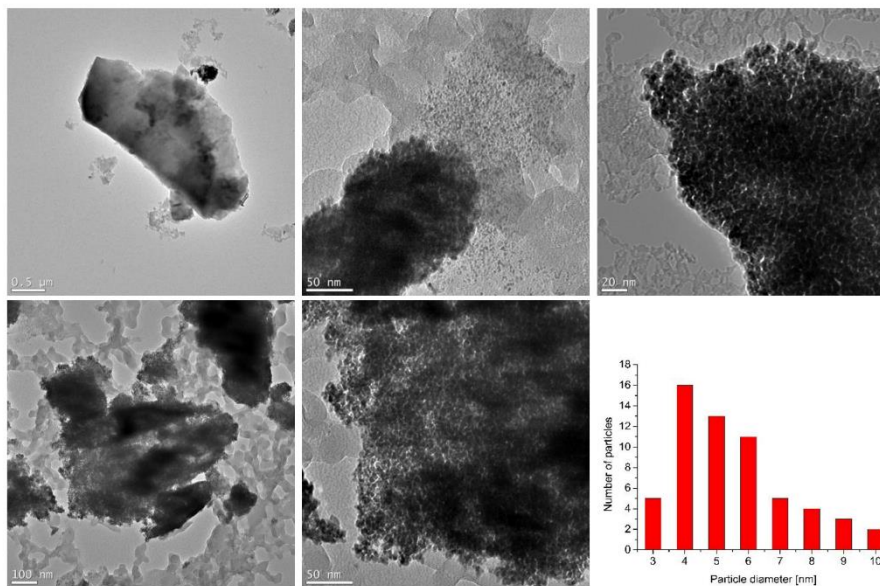


Fig. S27 TEM images and particle size histogram from 59 of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in [BMIm][NTf₂] after 10 hydrogenation runs. Images were taken at different positions on the TEM grid.

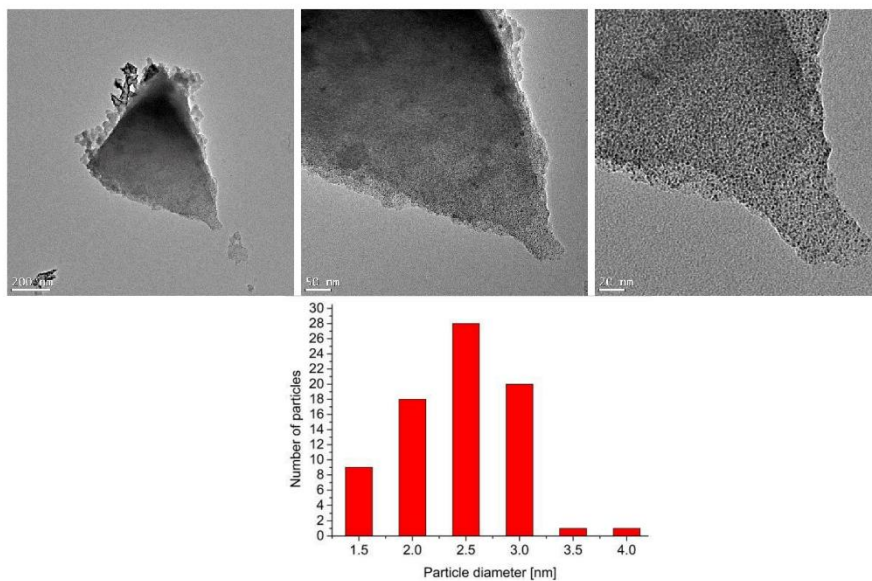


Fig. S28 Additional TEM images and particle size histogram from 77 of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in PC after 10 hydrogenation runs.

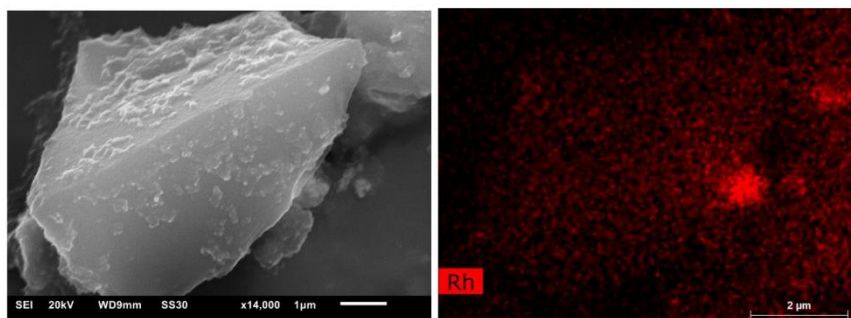


Fig. S29 SEM image (left) and Rh EDX mapping analysis (right) of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in [BMIm][NTf₂] after 10 hydrogenation runs.

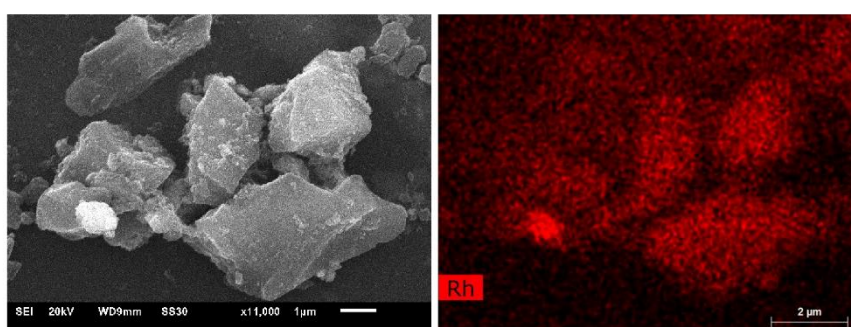


Fig. S30 SEM image (left) and Rh EDX mapping analysis (right) of Rh@CTF-1 composite nanomaterials synthesized in PC after 10 hydrogenation runs.

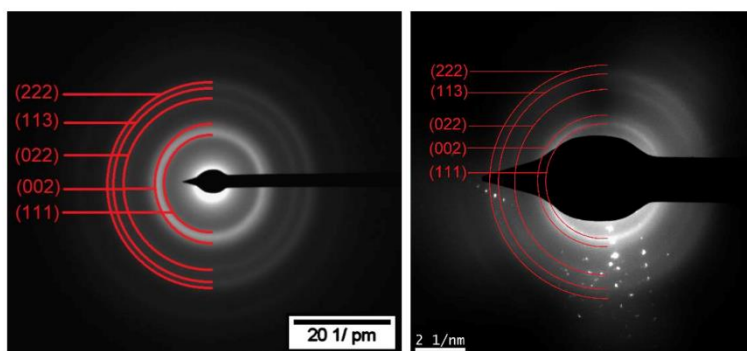


Fig. S31 SAED (Rh reference in red from COD 9008482, cubic structure) of Rh@CTF-1 synthesized in [BMIm][NTf₂] (left) and in PC (right) after 10 hydrogenation runs.

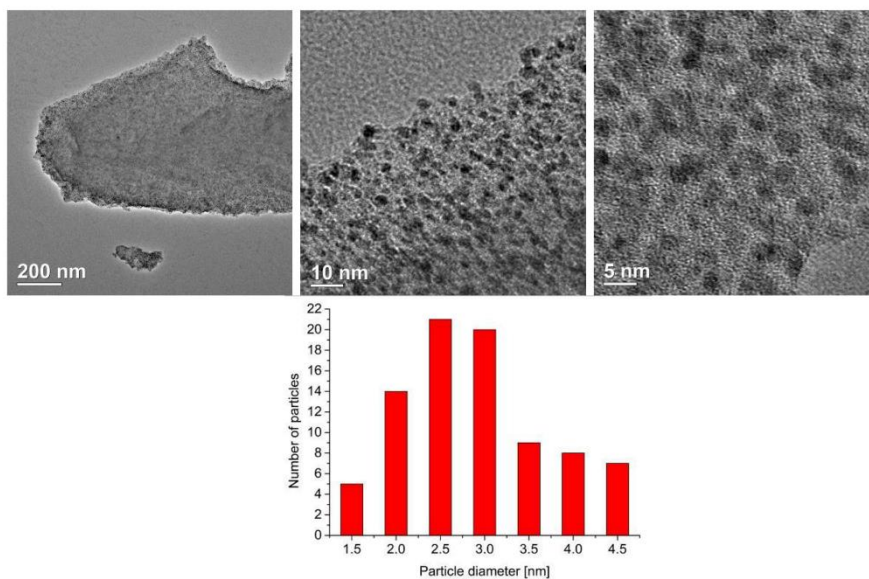


Fig. S32 (HR-)TEM images (top) and particle size histogram from 84 particles (bottom) of Rh@CTF-1 composite synthesized from $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ and CTF-1 in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ with a dispersion time of 7 days.

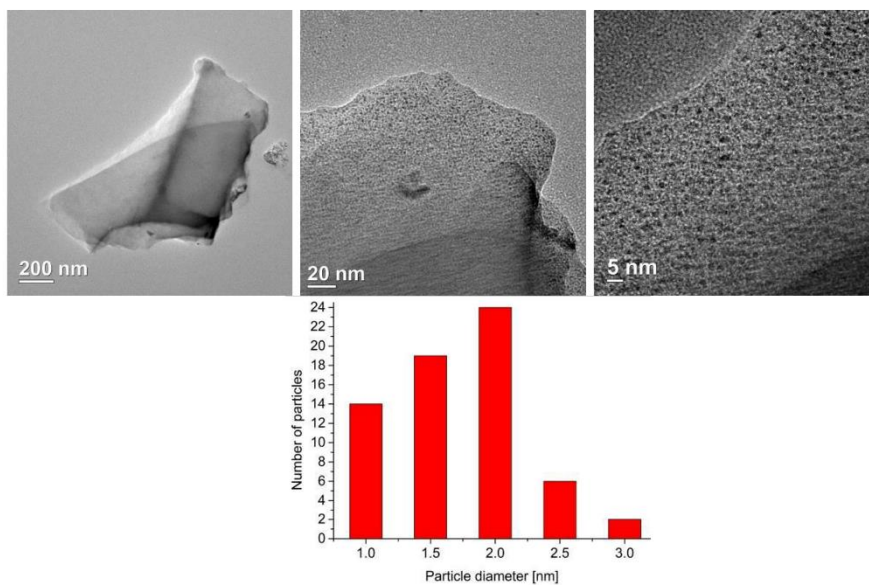


Fig. S33 TEM images (top) and particle size histogram from 63 particles (bottom) of Rh@CTF-1 composite synthesized from $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ and CTF-1 in PC with a dispersion time of 7 days.

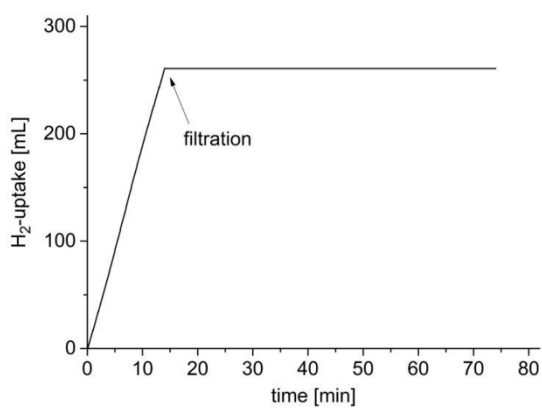


Fig. S34 H₂-uptake over time for the hydrogenation of benzene to cyclohexane with Rh@CTF-1/PC catalyst with 15.9 wt.-% Rh metal, before and after catalyst separation by filtration (marked by arrow) (through 0.2 μm syringe filter).

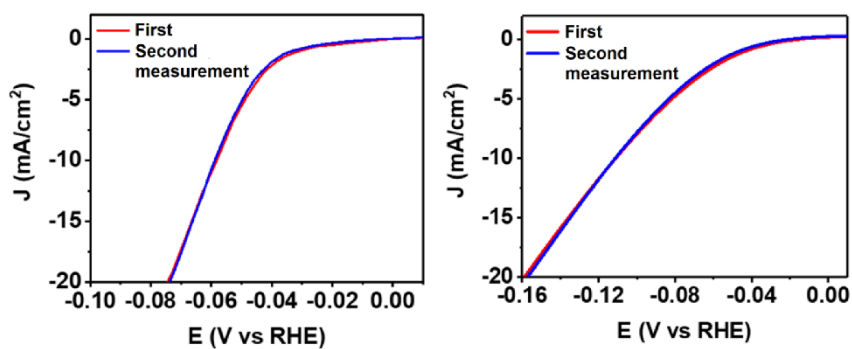


Fig. S35 Repeated HER test of Rh@CTF-1 (left) and Pt@CTF-1 (right).

References

- 1 S. Yamaguchi, K. Kamiya, K. Hashimoto and S. Nakanishi, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 10437–10440.
- 2 K. Ghosha, R. A. Mollaa, A. Iqubalb, S. Islama and M. Islam, *Appl. Catal. A: General*, 2016, **520**, 44–52.
- 3 C. E. Chan-Thaw, A. Villa, G. M. Veith, K. Kailasam, L. A. Adamczyk, R. R. Unocic, L. Prati and A. Thomas, *Chem. Asian J.*, 2012, **7**, 387–393.
- 4 J. Roeser, K. Kailasam and A. Thomas, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 1793–1799.
- 5 J. L. Liu, E. M. Zong, H. Y. Fu, S. R. Zheng, Z. Y. Xu and D. Q. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **372**, 99–107.
- 6 X. W. Chen, F. Yuan, Q. F. Gu and X. B. Yu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11705–11710.
- 7 A. Modak, J. Mondal, M. Sasidharan and A. Bhaumik, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1317–1331.
- 8 J. Liu, Y. Hu and J. Cao, *Catal. Commun.*, 2015, **66**, 91–94.
- 9 L. Liu, P.-Z. Li, L. Zhu, R. Zou and Y. Zhao, *Polymer*, 2013, **54**, 596–600.
- 10 R. Rohan, K. Pareek, W. Cai, Y. Zhang, G. Xu, Z. Chen, Z. Gao, Z. Dan and H. Cheng, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 5132–5139.
- 11 M. Pilaski, J. Artz, H.-U. Islam, A. M. Beale and R. Palkovits, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2016, **227**, 219–227.
- 12 M. Liu, L. Guo, S. Jin and B. Tan, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 5153–5172.
- 13 P. Kuhn and M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 3450–3453.
- 14 P. Kuhn, A. Thomas and M. Antonietti, *Macromolecules*, 2009, **42**, 319–326.
- 15 A. Bhunia, S. Dey, M. Bous, C. Zhang, W. von Rybinski and C. Janiak, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 484–486.
- 16 C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. Su, A. Thomas and L. Prati, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 537–541.
- 17 S. Dey, A. Bhunia, D. Esquivel and C. Janiak, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 6259–6263.
- 18 D. H. Weiß, F. Schröder and M. Köckerling, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 345–351.
- 19 A. Efimova, L. Pfützner and P. Schmidt, *Thermochim. Acta*, 2015, **604**, 129–136.
- 20 P. S. Campbell, M. H. G. Precht, C. C. Santini and P.-H. Haumesser, *Curr. Org. Chem.*, 2013, **17**, 414–429.
- 21 D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff and C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 11050–11060.
- 22 E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh and M. Ruck, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 4874–4885.
- 23 E. Ahmed and M. Ruck, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 9347–9357.
- 24 K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. Smarsly, J. Yue and C. Janiak, *ChemistryOpen*, 2017, **6**, 137–148.
- 25 D. Marquardt and C. Janiak, *Nachr. Chem.*, 2013, **61**, 754–757.
- 26 G. Schmid, *Nanoparticles*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- 27 M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarly and Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 4988–4922.
- 28 H. Kaper, F. Endres, I. Djerdj, M. Antonietti, B. M. Smarsly, J. Maier and Y.-S. Hu, *Small*, 2007, **3**, 1753–1763.
- 29 P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 3772–3789.

- 30 J. H. Clements, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 663–674.
- 31 A.-A. G. Shaikh and S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951–976.
- 32 J. Bayardon, J. Holz, B. Schöffner, V. Andrushko, S. P. Verevkin, A. Preetz and A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 5971–5974.
- 33 S. P. Verevkin, V. N. Emel'yanenko, A. V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schöffner and A. J. Börner, *J. Chem. Thermodyn.*, 2008, **40**, 1428–1432.
- 34 B. Schöffner, F. Schöffner, S. P. Verevkin and A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554–4581.
- 35 R. Jasinski, *J. Electroanal. Chem.*, 1967, **15**, 89–91.
- 36 K. K. D. Ehinon, S. Naille, R. Dedryvère, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas and D. Gonbeau, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 5388–5398.
- 37 R. Jasinski, *J. Electroanal. Chem.*, 1967, **15**, 89.
- 38 R. F. Nelson and R. N. J. Adam, *Electroanal. Chem.*, 1967, **15**, 184.
- 39 A. L. Kohl and P. A. Buckingham, *Oil Gas J.*, 1960, **58**, 146.
- 40 S. Schmidt, *Chem. Abstr.*, 2004, **142**, 375279.
- 41 R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Mülhaupt and C. Janiak, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2015, **2**, 28–34.
- 42 J. Demel, J. Čejka, S. Bakardjieva and P. Štěpnička, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, **263**, 259–265.
- 43 A. P. Umpierre, E. de Jesffls and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1413–1418.
- 44 O. M. Wilson, M. R. Knecht, J. C. Garcia-Martinez and R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4510–4511.
- 45 A. Borodzinski and M. Bonarowska, *Langmuir*, 1997, **13**, 5613–5620.
- 46 H. Hosseini-Monfared, H. Meyer and C. Janiak, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **372**, 72–78.
- 47 R. E. Benfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 1107–1110.
- 48 S. Akbayrak, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, **530**, 459–464.
- 49 M. N. Shaikh, Md. A. Aziz, A. N. Kalanthoden, A. Helal, A. S. Hakeem and M. Bououdina, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 4709–4717.
- 50 A. Sánchez, M. Fang, A. Ahmed and R. A. Sánchez-Delgado, *Appl. Catal. A: General*, 2014, **477**, 117–124.
- 51 W. Alsalahi, W. Tylus and A. M. Trzeciak, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 2051–2058.
- 52 D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel and C. Janiak, *Carbon*, 2011, **49**, 1326–1332.
- 53 X. D. Mu, J. Q. Meng, Z. C. Li and Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9694–9695.
- 54 I.-S. Park, M. S. Kwon, K. Y. Kang, J. S. Lee and J. Parka, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 2039–2047.
- 55 H. Liu, R. Fang, Z. Li and Y. Li, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **122**, 350–359.
- 56 W. Xiao, Z. Sun, S. Chen, H. Zhang, Y. Zhao, C. Huang and Z. Liu, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 8189–8193.
- 57 X. Kang, J. Zhang, W. Shang, T. Wu, P. Zhang, B. Han, Z. Wu, G. Mo and X. Xing, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 3768–3771.
- 58 S. D. Miao, Z. M. Liu, B. X. Han, J. Huang, Z. Y. Sun, J. L. Zhang and T. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 266–269.
- 59 R. Marcos Esteban, K. Schütte, P. Brandt, D. Marquardt, H. Meyer, F. Beckert, R. Mülhaupt, H. Kölling and C. Janiak, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2015, **2**, 11–18.

4. Unveröffentlichte Arbeit

4.1. Synthese und Charakterisierung von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700

In diesem **Abschnitt 4.1.** werden die unveröffentlichten Experimente und Analysen gezeigt, die im Rahmen der Kooperation mit Herrn *Dr. Asamanjoy Bhunia* von der DST-Inspire Faculty, Indien selbstständig durchgeführt wurden.

Die ionothermale Synthese von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 wurde in Anlehnung an die von Palkovits *et al.* publizierten Reaktionsbedingungen durchgeführt.^[133] Die Eduktverbindungen 2,6-Pyridindicarbonitril beziehungsweise 1,3-Benzoldicarbonitril wurden in fünffachem molaren Überschuss an Zinkchlorid in einer Quarzampulle inert vorgelegt, abgeschmolzen und in einem Röhrenofen zur Reaktion gebracht. Zunächst wurden die drei Ansätze jeweils für 18 Stunden bei 400 °C erhitzt. Anschließend wurde zur Synthese von CTF-Py-600, ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonitril die Reaktionsmischung für weitere 15 Stunden bei 600 °C erwärmt. Zur Synthese von CTF-Py-700, aus 2,6-Pyridindicarbonitril und CTF-700, aus 1,3-Benzoldicarbonitril, wurden die Ansätze für weitere 15 Stunden bei 700 °C zur Reaktion gebracht. **Abbildung 4.1.-1** zeigt die schematische Darstellung der Reaktion. Die exakten Synthesebedingungen und die durchgeführten Aufreinigungsschritte werden im **Kapitel 4.2. Experimentalteil** aufgeführt.

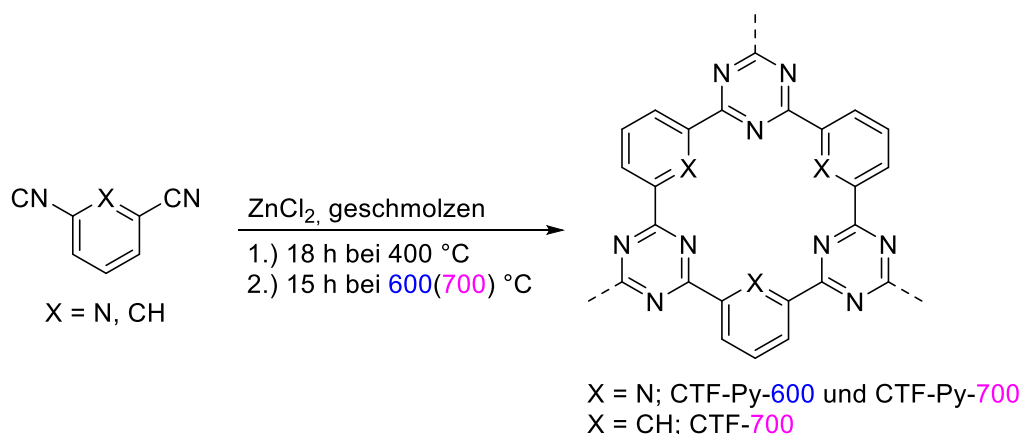


Abbildung 4.1.-1: Schematische Ionothermalsynthese und idealisierte Darstellung von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700, ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonitril oder 1,3-Benzoldicarbonitril, mit Zinkchlorid bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Die Charakterisierung von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 erfolgte mittels REM, Elementaranalyse, P-XRD, TGA und Stickstoffsorptionsmessungen und werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

Die in **Abbildung 4.1.-2** dargestellten REM-Aufnahmen zeigen die Partikel von CTF-Py-600 (a), CTF-Py-700 (b) und CTF-700 (c) bei unterschiedlicher Vergrößerung. Im Detail lassen sich zum einen größere Partikel ($>50\ \mu\text{m}$) und zum anderen sehr kleine ($>1\ \mu\text{m}$) erkennen, die auch auf den größeren Partikeln immobilisiert sind. Die Morphologie der Partikel lässt sich als scharfkantig beschreiben.

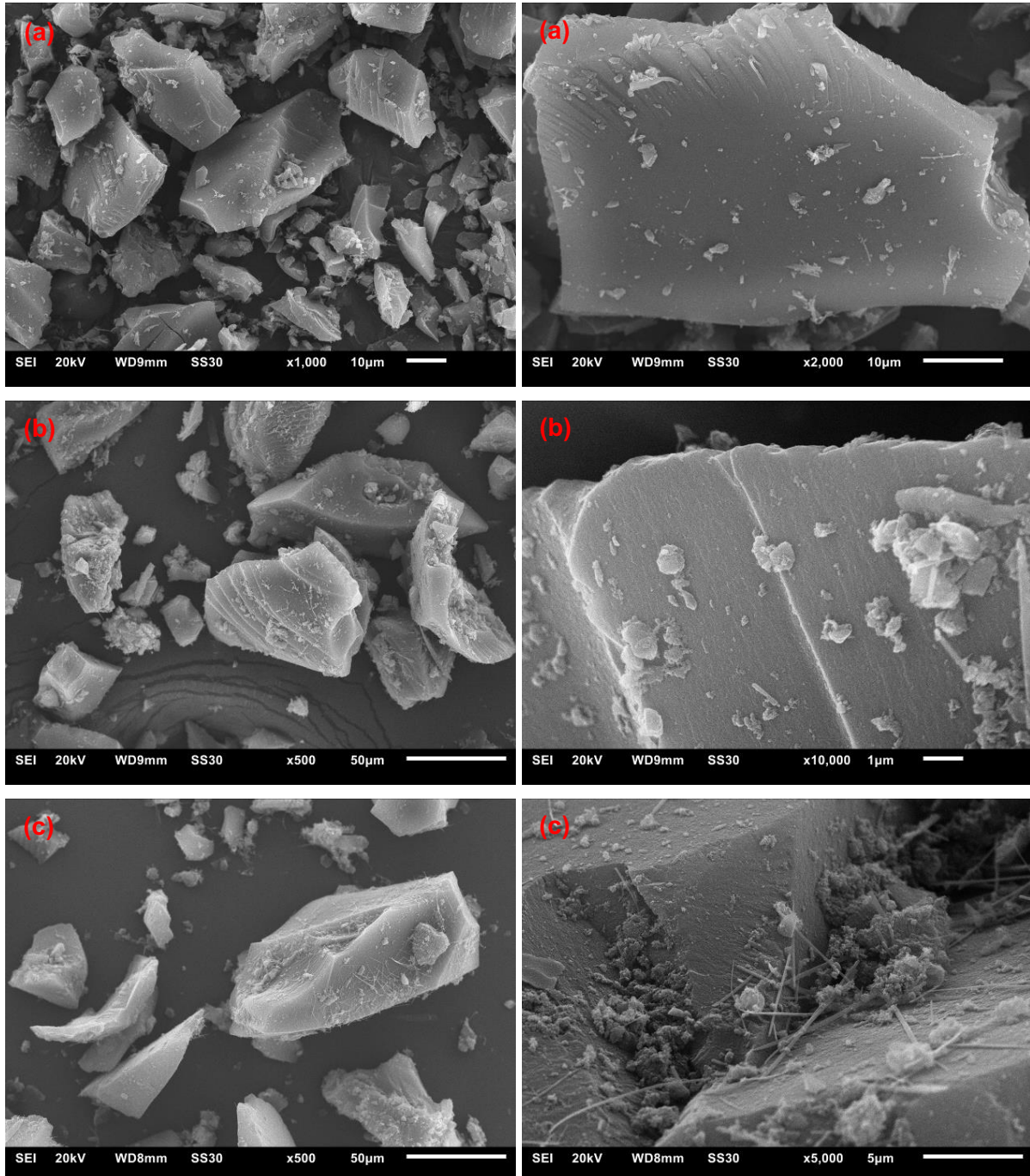


Abbildung 4.1.-2: REM-Aufnahmen von CTF-Py-600 (a), CTF-Py-700 (b) und CTF-700 (c).

In der folgenden **Tabelle 4.1.-1** sind die Ergebnisse der Elementaranalyse von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 tabellarisch gegenübergestellt. Neben den experimentell ermittelten Werten für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind die theoretisch berechneten Werte angegeben, die sich auf eine idealisierte Formeleinheit der CTF-Verbindungen (siehe dazu **Abbildung 4.1.-1**) beziehen. Ebenfalls angegeben sind die molaren Verhältnisse von Kohlenstoff zu Wasserstoff und Kohlenstoff zu Stickstoff. Der „Rest“ bezieht sich auf etwaige Verunreinigungen und Nebenprodukte, die keinen Schwefel enthalten. Des Weiteren wird der Stickstoffanteil, mit dem Stickstoffanteil der von Palkovits *et al.*^[133] synthetisierten CTF-Verbindungen verglichen. Palkovits *et al.* synthetisierten CTF-Py-600 (CTF-b), aus 2,6-Pyridindicarbonitril und CTF-600 (CTF-a), aus 1,3-Benzoldicarbonitril bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C für 10 Stunden und anschließende 600 °C für weitere 10 Stunden.^[133] Andere Synthesetemperaturen und Reaktionszeiten beeinflussen die Bildung und Verknüpfung der Triazineinheiten zu CTF maßgeblich.^[101] Der Literaturvergleich der Arbeit von Palkovits *et al.*^[133] mit den elementaranalytischen Werten (**Tabelle 4.1.-1**) und denen der Stickstoffsorptionsmessungen (siehe **Tabelle 4.1.-2**) dient daher zur Orientierung.

Tabelle 4.1.-1: Zusammenstellung und Auswertung der elementaranalytischen Ergebnisse von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 sowie Vergleich mit der Literatur.

| Angaben in [Gew.-%] | | C | H | N | C/H ^[a] | C/N ^[a] | Rest |
|---------------------|-----------------------------|------------------|------------------|------|--------------------|--------------------|------------------|
| CTF-Py-600 | Exp. Werte | 61,5 | 2,7 | 18,0 | 1,9 | 4 | 17,8 |
| | Theor. Werte ^[b] | 61,9 | 1,9 | 36,1 | 2,7 | 2 | / |
| | Lit. ^[133] | — ^[c] | — ^[c] | 17,2 | — ^[c] | — ^[c] | — ^[c] |
| CTF-Py-700 | Exp. Werte | 65,2 | 2,6 | 14,0 | 2,1 | 5,4 | 18,2 |
| | Theor. Werte ^[b] | 61,9 | 1,9 | 36,1 | 2,7 | 2 | / |
| | Lit. ^[133] | — ^[c] | — ^[c] | 17,2 | — ^[c] | — ^[c] | — ^[c] |
| CTF-700 | Exp. Werte | 76,7 | 2,3 | 7,4 | 2,8 | 12 | 13,5 |
| | Theor. Werte ^[b] | 70,1 | 2,6 | 27,3 | 2,3 | 3 | / |
| | Lit. ^[133] | — ^[c] | — ^[c] | 9,5 | — ^[c] | — ^[c] | — ^[c] |

[a] Molares Verhältnis. [b] Die Berechnung der theoretischen Werte beruht auf der idealisierten Struktur der CTF-Verbindungen (siehe dazu **Abbildung 4.1.-1**). [c] Keine Werte in der Literatur angegeben.

Die experimentell ermittelten Werte der Elementaranalyse von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werten für Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Werte für Stickstoff weichen stark von den theoretisch berechneten ab, die auf der idealisierten Struktur der CTFs basieren (siehe dazu **Abbildung 4.1.-1**). Der im Vergleich zu niedrige Stickstoffgehalt von CTFs, ist in der Literatur nicht unbekannt. Die Stickstoffeliminierung während der Polymerisationsreaktion der Triazineinheiten, ist ein häufig auftretendes Problem vieler CTFs, die ionothermal bei Reaktionstemperaturen von ≥ 400 °C synthetisiert werden.^[124]

Der Vergleich der experimentell bestimmten Werte von Stickstoff, mit dem in der Literatur angegebenen Stickstoffgehalt, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für CTF-Py-600.^[133] Der bestimmte Gehalt an Stickstoff für CTF-Py-600 liegt 0,8 Gew.-% über dem Stickstoffgehalt, der in der Literatur angegeben wird. Der Stickstoffgehalt von CTF-Py-700 und CTF-700 liegt 3,2 Gew.-% und 2,1 Gew.-% unter dem Wert der Literatur. Palkovits *et al.* synthetisierten die CTF-Verbindungen CTF-b und CTF-a bei einer Maximaltemperatur von 600 °C.^[133] CTF-Py-700 und CTF-700 wurden bei maximal 700 °C hergestellt. Der im Vergleich geringere Stickstoffanteil von CTF-Py-700 und CTF-700 bestätigt das bei höheren Temperaturen auftretende Problem der Stickstoffeliminierung.^[124]

Des Weiteren wurden CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 mittels P-XRD analysiert (**Abbildung 4.1.-3**). Die Pulverröntgendiffraktogramme weisen keine eindeutigen Reflexe auf, was auf Amorphizität der Proben hindeutet.

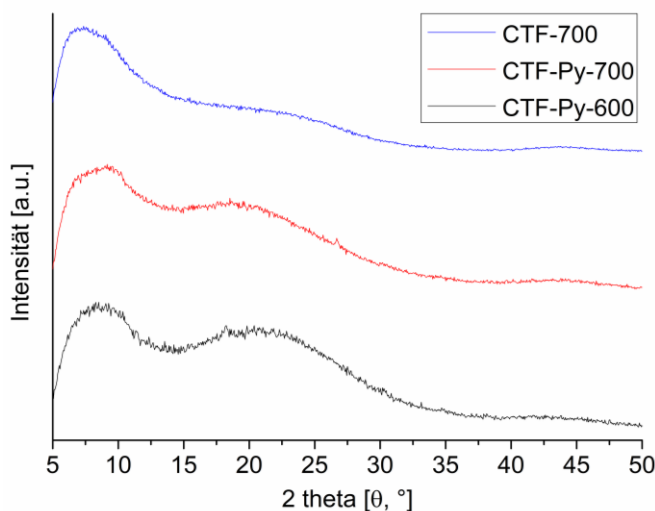


Abbildung 4.1.-3: Pulverdiffraktogramme von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700.

Die thermogravimetrischen Analysen von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 sind in **Abbildung 4.1.-4** dargestellt. Die erste Massenänderung von $-21,5\%$ (a), $-19,7\%$ (b) und $-13,5\%$ (c) wurde durch ausdampfendes Lösungsmittel und die Abspaltung niedermolekularer Spezies verursacht. CTF-Py-600 bleibt bis 758 °C , CTF-Py-700 bis 771 °C und CTF-700 bis 532 °C stabil. Bei CTF-Py-600 und CTF-Py-700 verblieb eine Restmasse von $46,6\%$ beziehungsweise $64,1\%$. Im Zuge der thermogravimetrischen Analyse von CTF-700 erfolgte nach der Massenänderung von $-72,3\%$, ein erneuter Massenanstieg um $13,3\%$. Der Anstieg kann entweder durch Geräte- und Messfehler, oder durch die Bildung stickstoffhaltiger Nebenprodukte erklärt werden.

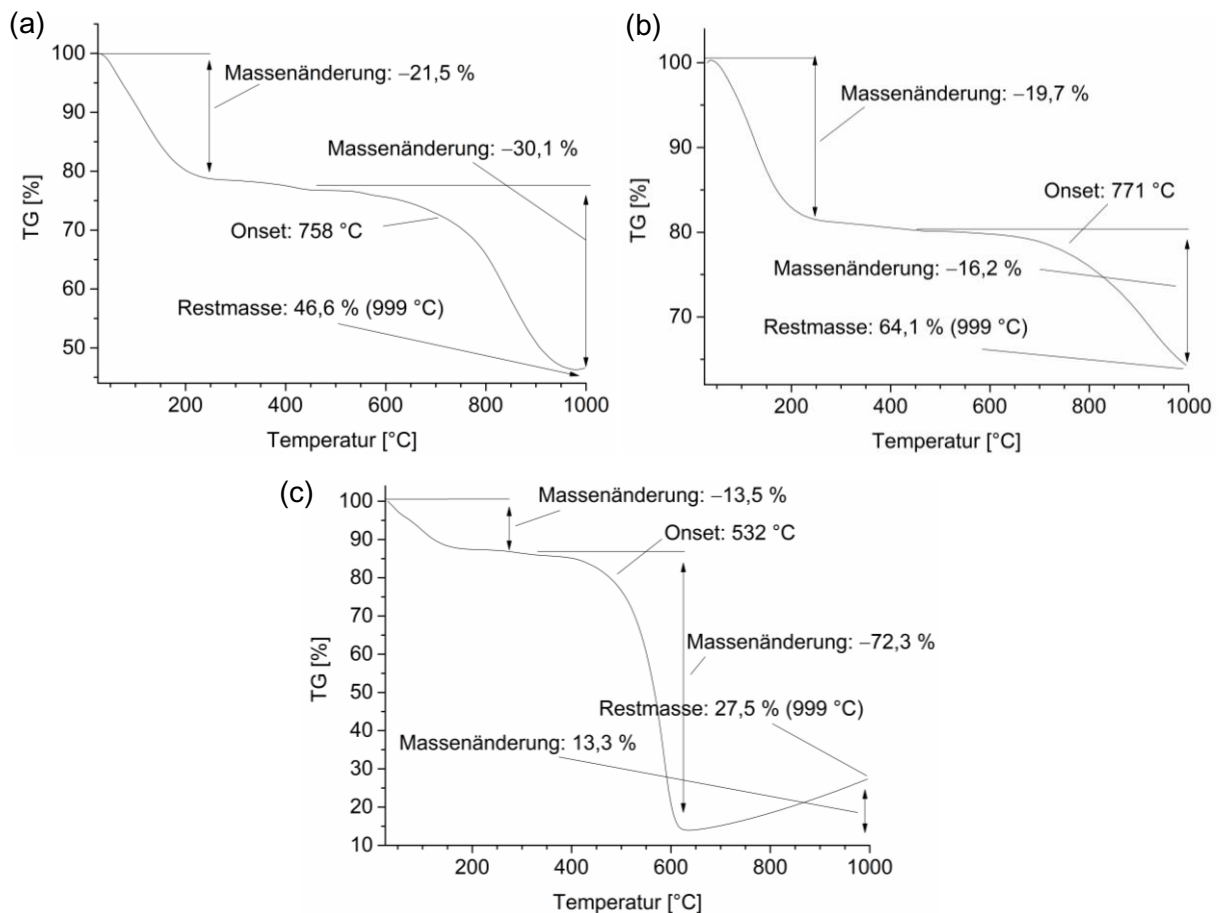


Abbildung 4.1.-4: Thermogravimetrische Analysen von CTF-Py-600 (a), CTF-Py-700 (b) und CTF-700 (c), Temperaturbereich von 25 bis 1000 °C , bei einer Heizrate von 5 °C/min , gemessen unter Stickstoff-Atmosphäre.

Zur Bestimmung der BET-Oberflächen und der dazugehörigen Porenvolumina wurden Stickstoffsorptionsmessungen von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 durchgeführt. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen der CTFs sind in **Abbildung 4.1.-5** dargestellt. Die berechnete BET-Oberfläche sowie das totale Porenvolumen sind in **Tabelle 4.1.-2**, den Werten von Palkovits *et al.*^[133] gegenübergestellt.

CTF-Py-700 zeigte, auch im Vergleich mit der Literatur eine sehr hohe BET-Oberfläche von $1999 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[133] Auch das totale Porenvolumen von CTF-Py-700 ist größer, als der vergleichbare Wert aus der Literatur. Die berechneten Werte der BET-Oberfläche und des totalen Porenvolumens von CTF-Py-600 liegen nahe den Literaturwerten. CTF-700 zeigt eine hohe BET-Oberfläche von $1619 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein großes totales Porenvolumen von $1,65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die Werte für CTF-700 weichen jedoch von den Literaturwerten ab.

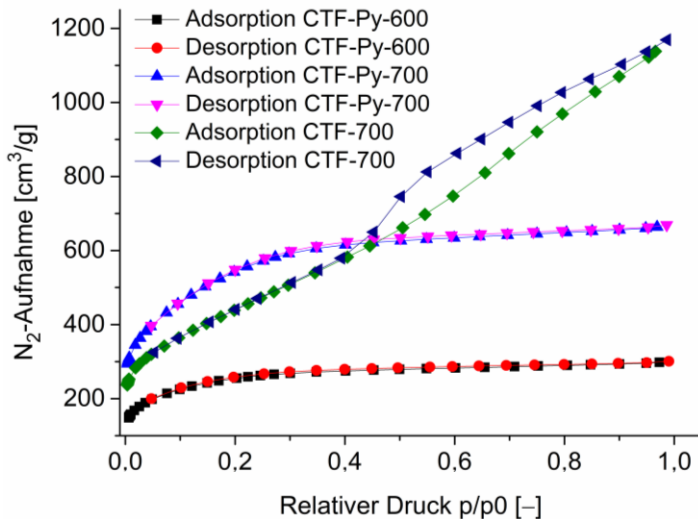


Abbildung 4.1.-5: Stickstoff Adsorptions- und Desorptionsisotherme von CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 bei 77 K.

Tabelle 4.1.-2: BET-Oberfläche, Druckbereich und totales Porenvolumen von CTF-Py-600, CTF-Py-700, CTF-700 und Vergleich mit der Literatur.

| | $O_{\text{BET}}^{[a]}$ [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$] | | Druckbereich ^[b] p/p_0 [-] | $V_{\text{P(Total)}}^{[c]}$ [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$] | |
|-------------------|---|-----------------------|--|---|-----------------------|
| | Exp. ^[d] | Lit. ^[133] | | Exp. ^[d] | Lit. ^[133] |
| CTF-Py-600 | 940 | 1179 | 0,04–0,12 | 0,44 | 0,64 |
| CTF-Py-700 | 1999 | 1179 | 0,07–0,17 | 0,93 | 0,64 |
| CTF-700 | 1619 | 2439 | 0,12–0,23 | 1,65 | 1,96 |

[a] BET-Oberfläche, bestimmt mittels der BET-Methode. [b] Der zur Berechnung der experimentell ermittelten BET-Oberfläche verwendete Druckbereich. [c] Totales Porenvolumen. [d] Experimentell ermittelte Werte.

4.2. Experimentalteil

4.2.1. Verwendete Chemikalien

Die in dem **Kapitel 4.1.** verwendeten Chemikalien sind in der nachstehenden Liste tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 4.2.1.-1: Chemikalienliste der für die im **Kapitel 4.1.** verwendeten Substanzen.

| Chemikalien | Hersteller | Reinheit [%] |
|--------------------------|-------------------|--------------|
| 1,3-Benzoldicarbonitril | Acros Organics | 98 |
| 2,6-Pyridindicarbonitril | Sigma-Aldrich | 97 |
| Tetrahydrofuran (THF) | Fischer Chemicals | HPLC grade |
| Zinkchlorid | Alfa Aesar | ≥98 |

4.2.2. Geräte und Messparameter

4.2.2.1. Elementaranalyse

Der Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt der CTF Proben wurde mit dem Gerät *vario MICRO cube* der Firma *elementar* gemessen.

4.2.2.2. Pulverröntgendiffraktometrie (P-XRD)

Die Pulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur mit dem Gerät *D2 Phaser* der Firma *Bruker*, unter Verwendung von Cu-K α Strahlung ($\lambda = 1,54182 \text{ \AA}$), mit einer Leistung von 300 W und einer Beschleunigungsspannung von 30 kV bei 10 mA, mit einem Flachprobenhalter mit Polymilchsäurekuppel ohne Strahlenteiler gemessen.

4.2.2.3. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Bilder wurden mit dem Gerät *JSM-6510LV* der Firma *Jeol* mit Wolfram- und LaB₆-Kathode aufgenommen.

4.2.2.4. Stickstoffsorptionsmessungen (N₂-Sorption)

Die N₂-Sorptionsmessungen wurden an dem Gerät *NOVA 400* von *Quantachrome* bei 77 K durchgeführt. Die BET-Oberfläche wurde durch einen Multi-BET-Plot mittels des Programms *NovaWin* basierend auf der Brunauer-Emett-Teller Theorie (BET-Theorie) in dem linearen Abschnitt der Adsorptionskurve bestimmt.

4.2.2.5. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrischen Analysen wurden an dem Gerät *TG 209 F3 Tarsus*, des Herstellers *Netzsch* durchgeführt.

4.2.3. Präparativer Teil

Im Folgenden werden die ionothermalen Synthesen und Aufreinigungsschritte zu CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 beschrieben, die analog zu Palkovits *et al.*^[133] durchgeführt wurden.

Zur Synthese von CTF-Py-600 wurden 0,626 g (4,85 mmol) 2,6-Pyridindicarbonitril und 3,305 g (24,25 mmol) Zinkchlorid in einer Quarzampulle inert vorgelegt und anschließend abgeschmolzen. Das Gemisch wurde für 18 Stunden bei 400 °C und für weitere 15 Stunden bei 600 °C im Röhrenofen thermisch erhitzt.

Zur Synthese von CTF-Py-700 wurden 0,626 g (4,85 mmol) 2,6-Pyridindicarbonitril und 3,305 g (24,25 mmol) Zinkchlorid in einer Quarzampulle inert vorgelegt und anschließend abgeschmolzen. Das Gemisch wurde für 18 Stunden bei 400 °C und für weitere 15 Stunden bei 700 °C im Röhrenofen thermisch erhitzt.

Zur Synthese von CTF-700 wurden 0,621 g (4,85 mmol) 1,3-Benzoldicarbonitril und 3,305 g (24,25 mmol) Zinkchlorid in einer Quarzampulle inert vorgelegt und anschließend abgeschmolzen. Das Gemisch wurde für 18 Stunden bei 400 °C und für weitere 15 Stunden bei 700 °C im Röhrenofen thermisch erhitzt.

Die erhaltenen Produkte CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 wurden folgenden Waschprozessen unterlegt:

Nach Abkühlung der Produkte, wurden die Ampullen mit einem Glasschneider vorsichtig geöffnet und die feste Masse mit einem Mörser klein gemahlen. Etwaige Verunreinigungen, wie Glassplitter der geöffneten Ampulle wurden vorher mit einer Pinzette entfernt. Anschließend wurden die jeweiligen Chargen mit 150 mL Millipore-Wasser (entnommen aus dem Aufbereitungssystem der Firma Merck Millipore, Typ Synergie®) versetzt und für 24 Stunden gerührt. Das Produkt wurde durch Filtration isoliert und mit 100 mL verdünnter Salzsäure (0,1 mol/L) für vier Stunden gerührt. Nach Filtration wurden die Produkte erneut mit einem Mörser gemahlen und nacheinander mit 150 mL Millipore-Wasser, 100 mL verdünnter Salzsäure (0,1 mol/L), 100 mL verdünnter Natronlauge (2 mol/L), 150 mL Millipore-Wasser und 100 mL THF für jeweils eine Stunde gewaschen. Nach sorgfältiger Filtration, wurden die Produkte für 12 Stunden im Hochvakuum (10^{-3} mbar) getrocknet.

5. Zusammenfassung

Das übergeordnete Ziel dieser Dissertation war die Synthese und Charakterisierung verschiedener Metall-Nanopartikel (M-NPs), Seltenerdmetallfluorid-Nanopartikel (engl. rare earth metal fluoride nanoparticles, REF₃-NPs) und Kompositnanomaterialien. Darüber hinaus sollten ausgewählte Kompositmaterialien und NPs hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden.

Das Hauptziel wurde in zwei Forschungsschwerpunkte unterteilt. Zum einen wurde die gezielte Synthese phasenreiner REF₃-NPs und nicht-oxidierter (und nicht-fluorierter) Seltenerdmetall-NPs (RE-NPs), unter nasschemischen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Im Zuge des zweiten Forschungsschwerpunkts wurden Kompositmaterialien, bestehend aus Edelmetall-NPs und des kovalenten triazinbasierten Netzwerks (engl. covalent triazine-based framework, CTF), CTF-1 hergestellt und für die katalytische Hydrierung von Benzol beziehungsweise Cyclohexen zu Cyclohexan eingesetzt. Im Folgenden werden die vorgestellten Forschungsschwerpunkte ausführlich zusammengefasst.

Seltenerdmetallfluorid-NPs werden aufgrund ihrer spezifischen physiochemischen Eigenschaften u. a. in Festkörperlasern und dreidimensionalen Flachbildschirmen eingesetzt. Darüber hinaus sind sie interessant für die Anwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien. Die Synthese phasenreiner Seltenerdmetallfluorid-NPs erwies sich jedoch oft als problematisch.^[72,71] Vor diesem Hintergrund lag die Motivation in der gezielten Synthese und vollständigen Charakterisierung phasenreiner PrF₃-, EuF₃-, GdF₃- und ErF₃-NPs. Es sollte untersucht werden, inwieweit der Einsatz fluoridhaltiger ILs zur Bildung von REF₃-NPs führt. Zusätzlich sollten, im Rahmen der Kooperation mit Herrn *Prof. Dr. Bernd Smarsly* von der Justus-Liebig-Universität Gießen ausgewählte Seltenerdmetallfluoridverbindungen elektrochemisch untersucht werden.

Seltenerdmetallhaltige Nanophasen besitzen besondere physiochemische Eigenschaften und werden bspw. als neuartiges Material im Zuge verschiedener Katalysereaktionen eingesetzt.^[68] Nach unserem besten Wissen, wurde die nasschemische Synthese reiner nicht-oxidierter (und nicht-fluorierter) Seltenerdmetall-NPs, ausgehend ihrer metallorganischen Präkursorverbindungen bis zur Veröffentlichung des Manuskripts: „Synthesis of rare-earth metal and rare-earth metal-fluoride nanoparticles in ionic liquids and propylene carbonate“^[90] in der Literatur nicht behandelt. Infolgedessen lag die weitere Motivation dieses Schwerpunkts in der gezielten Synthese reiner Praseodym-, Europium-, Gadolinium- und Erbium-NPs.

Im ersten Schritt wurden die ionischen Flüssigkeiten (ILs) 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat ([BMIm][BF₄]) und 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid

([BMIm][NTf₂]) synthetisiert und mittels ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie charakterisiert. Die Anionenreinheit der ILs wurde mittels Ionenchromatographie (IC) verifiziert und betrug >99 % für beide ILs. Der Wassergehalt wurde mithilfe der Karl-Fischer-Titration (KFT) bestimmt und betrug für [BMIm][NTf₂] <10 ppm und für [BMIm][BF₄] 30 ± 18 ppm. Der Wassergehalt von 30 ± 18 ppm erklärt sich, trotz tagelanger Trocknung an der Turbomolekularpumpe (10⁻⁷ mbar) durch die Hydrophilie und hygroskopischen Eigenschaften von [BMIm][BF₄]. Aufgrund des stark oxophilen Charakters der Seltenerdmetalle und die Motivation zur Synthese phasenreiner REF₃-NPs und RE-NPs, war die Herstellung möglichst wasserfreier und reiner ILs unumgänglich.

Ausgehend der Metallamidinate, Seltenerdmetall(III) Tris(*N,N'*-Diisopropylacetamidinat) Komplex (RE(amd)₃: RE = Pr(III), Gd(III), Er(III)) und Europium(III) Tris(2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dionat) (Eu(dpm)₃) wurden abhängig des eingesetzten Reaktionsmediums, phasenreine REF₃-NPs und nicht-oxidierte RE-NPs erhalten. Mittels mikrowelleninduzierter Zersetzung (50 W, 20 min, 230 °C) der Metallkomplexe wurden PrF₃⁻, EuF₃⁻, GdF₃⁻ und ErF₃⁻-NPs, in der fluoridhaltigen IL [BMIm][BF₄] sowie Pr⁰-, Gd⁰- und Er⁰-NPs, synthetisiert in [BMIm][NTf₂] oder PC erhalten. In **Abbildung 5.-1** ist die nasschemische Synthese der Seltenerdmetallverbindungen zusammenfassend dargestellt. Des Weiteren sind in der nachstehenden Abbildung exemplarisch transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen von ErF₃-NPs, synthetisiert in [BMIm][BF₄] und von Gd⁰-NPs, synthetisiert in [BMIm][NTf₂] gezeigt.

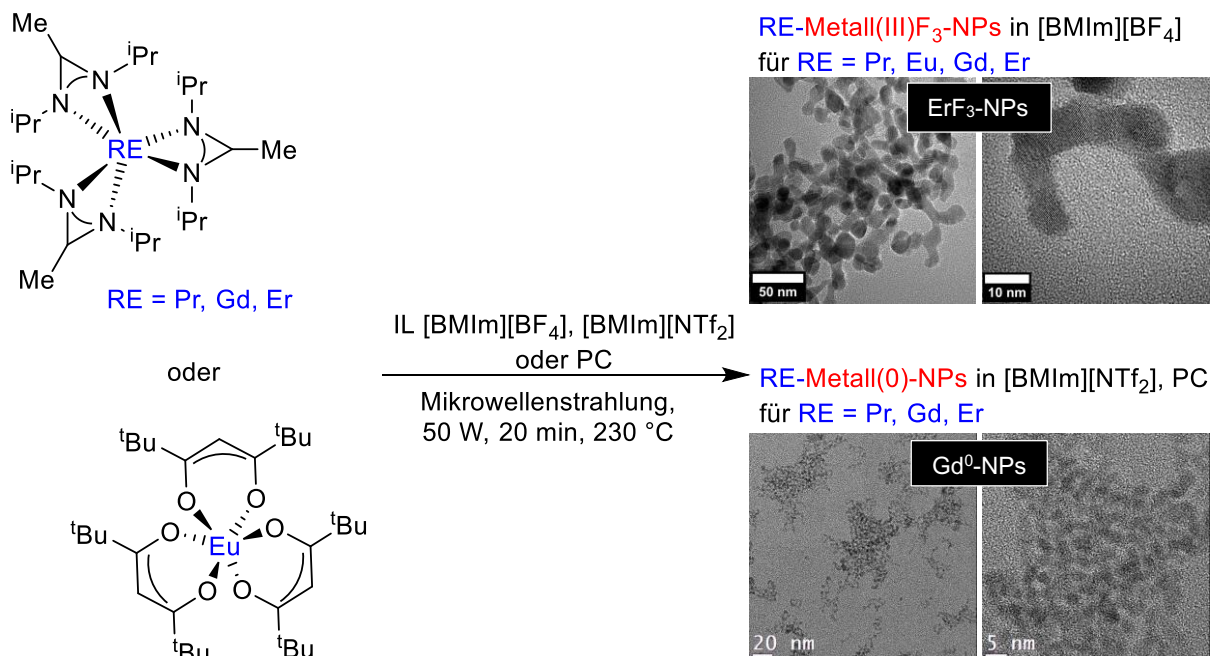


Abbildung 5.-1: Zusammenfassende Darstellung der Synthese von PrF₃⁻, EuF₃⁻, GdF₃⁻ und ErF₃⁻-NPs, synthetisiert in [BMIm][BF₄] sowie von Pr⁰-, Gd⁰-, Er⁰-NPs, synthetisiert in [BMIm][NTf₂] oder PC. TEM-Aufnahmen von ErF₃-NPs und Gd⁰-NPs, bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die Bildung der REF_3 -NPs ist auf das $[\text{BF}_4]^-$ Anion der IL $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ zurückzuführen. Das $[\text{BF}_4]^-$ Anion lässt sich leicht hydrolisieren oder zerfällt, mit den geringen Mengen an Restwasser in der IL (30 ± 18 ppm) zu Fluorid F^- , welches aus dem hydrophilen $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ nur schwer zu entfernen ist.^[70,139] In der Literatur ist auch bekannt, dass $[\text{BF}_4]^-$ Anionen bei höheren Temperaturen zu Fluorid zerfallen.^[140] Eine andere Fluoridquelle als das $[\text{BF}_4]^-$ Anion ist laut IC-Analyse ausgeschlossen, da die in IL enthaltene Menge an Fluorid weniger als 1 ppm beträgt.^[141]

Im Gegensatz zu der IL $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, die als Fluoridquelle fungiert, stellt die hydrophobe IL $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$, mit C–F kovalent gebundenem Fluor ein inerteles Reaktionsmedium dar. Weiterhin war es möglich, den Restwassergehalt der IL auf weniger als 10 ppm zu senken. Auch der Restwassergehalt des eingesetzten Reaktionsmediums PC betrug <10 ppm. Unter dem Einsatz dieser inerten Lösungsmittel und Stabilisierungsreagenzien, war die Synthese von reinen nicht-oxidierten (und nicht-fluorierten) Pr^0 -, Gd^0 - und Er^0 -NPs möglich.

Die Bestimmung der Größe und Größenverteilung der NPs erfolgte mittels TEM-Analyse. Mittels Pulverdiffraktometrie (P-XRD) und Elektronenbeugung (SAED) im TEM wurden die kristallinen Phasen der NPs identifiziert. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5.-1** zusammengefasst.

Tabelle 5.-1: Identifizierte Phasen sowie Größe und Größenverteilung der RE- und REF_3 -NPs.

| Präkursor | Phase der RE-/REF ₃ -NPs | TEM Ø (σ) [nm] ^[a] |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| [BMIm][BF₄] | | |
| Pr(amd)₃ | PrF_3 | 11(± 6) |
| Eu(dpm)₃ | EuF_3 | 23(± 7) |
| Gd(amd)₃ | GdF_3 | 38(± 17) |
| Er(amd)₃ | ErF_3 | 14(± 5) |
| [BMIm][NTf₂] | | |
| Pr(amd)₃ | – ^[b] | – ^[b] |
| Eu(dpm)₃ | – ^[b] | – ^[b] |
| Gd(amd)₃ | $\text{Gd}^{[c]}$ | 1,5(± 0,5) |
| Er(amd)₃ | $\text{Er}^{[c]}$ | 3,0(± 0,5) |
| PC | | |
| Pr(amd)₃ | $\text{Pr}^{[c]}$ | 2(± 1) |
| Eu(dpm)₃ | – ^[b] | – ^[b] |
| Gd(amd)₃ | $\text{Gd}^{[c]}$ | 1,5(± 0,5) |
| Er(amd)₃ | $\text{Er}^{[c]}$ | 5(± 1) |

[a] Mittlerer Durchmesser und Standardabweichung. [b] Keine separierten NPs im TEM. [c] Keine Reflexe im P-XRD.

Der Oxidationszustand und die Zusammensetzung der NPs erfolgte mithilfe Photoelektronenspektroskopie (XPS). Die Oxidationsstufe 3+ der PrF_3 -, EuF_3 -, GdF_3 - und ErF_3 -NPs wurde mittels hochaufgelöster XP-Spektroskopie (HR-XPS) bestätigt. Die gemessenen Bindungsenergien der Metall- und Fluorsignale passen gut mit den in der Literatur angegebenen Bindungsenergien der Metall(III)-Fluoride überein. Damit konnte die Bildung von Metall(0) und die Anwesenheit an organischem Fluorid, bei der RE_3F_3 -NPs Synthese in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ ausgeschlossen werden. Auch die Menge an RE(III)-Oxiden konnte ausgeschlossen werden, da die Bindungsenergien für Sauerstoff gut mit den Literaturwerten für organische Sauerstoffe übereinstimmen.

Der Oxidationszustand null der Pr^0 -, Gd^0 - und Er^0 -Metallnanopartikel wurde indirekt durch die gemessenen HR-XPS-Bindungsenergien von Sauerstoff und Fluor bestimmt. Eine Zuordnung der gemessenen Bindungsenergien von Pr, Gd und Er zu Metall(0) oder Metall(III) war nicht möglich, da die Bindungsenergien aufgrund der sehr geringen Größe der RE-NPs (siehe **Tabelle 5.-1**) stark verschoben waren. Die gemessenen HR-XPS-Bindungsenergien von Sauerstoff und Fluor stimmen gut mit den Literaturwerten von organischem Sauerstoff und organischem Fluor überein, was die Bildung einer RE(III)-Oxid oder RE(III)-Fluorid Spezies für Pr^0 , Gd^0 und Er^0 ausschloss. In **Abbildung 5.-2** sind exemplarisch hochaufgelöste XP-Spektren der Gd^0 -NPs gezeigt.

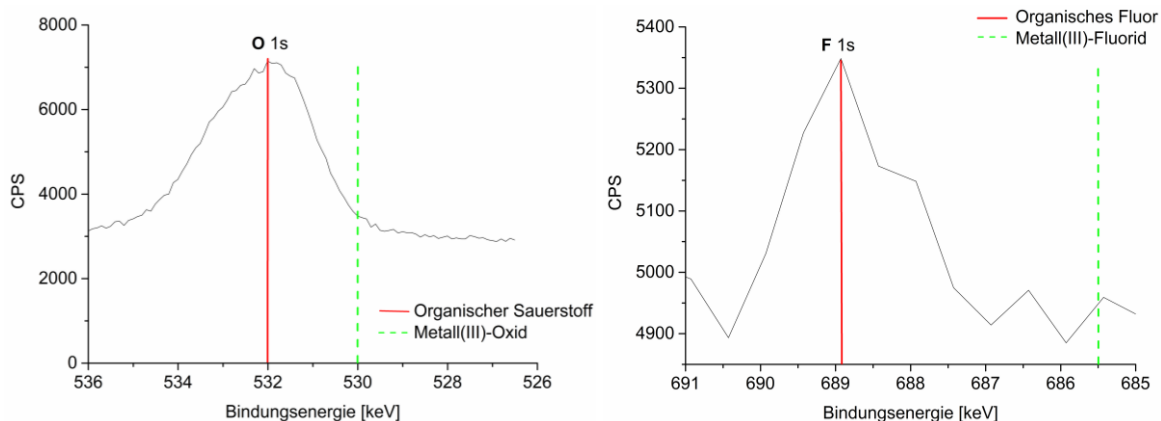


Abbildung 5.-2: Hochaufgelöste XP-Spektren der Gd^0 -NPs, synthetisiert in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Die roten und grünen Balken geben die in der Literatur angegebenen Bindungsenergien der organischen Sauerstoff- und Fluor- bzw. der Metall(III)-Oxid und -Fluorid Spezies wieder.

Der Zugang zu einer simplen, reproduzierbaren und skalierbaren Methode, um RE_3F_3 - und RE-NPs in Lösung zu erhalten, kann als Schlüssel zur Synthese von RE_3F_3 - sowie der Synthese von nicht-oxidierten (und nicht-fluorierten) Seltenerdmetall-NPs gesehen werden. Die Ergebnisse zur mikrowelleninduzierten Synthese, ausgehend der Metallamidinate $\text{RE}(\text{amd})_3$ und $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ können neue Anwendungsmöglichkeiten reiner Seltenerdmetall-NPs und Anwendungen elektrochemischer Natur eröffnen.

Im Rahmen des zweiten Forschungsschwerpunkts wurden Kompositnanomaterialien, bestehend aus Edelmetall-NPs und des mikroporösen Trägermaterials CTF-1 hergestellt, charakterisiert und hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht. Hydrierungsreaktionen nehmen eine wesentliche Rolle u. a. in der Erdölindustrie und Produktion von Cyclohexan ein.^[46-49] Dabei wird der Einsatz immobilisierter M-NPs in der Literatur immer öfter diskutiert.^[54,55] CTFs repräsentieren eine Klasse von hochstabilen stickstoffhaltigen Polymeren, die eine Immobilisierung katalytisch aktiver M-NPs ermöglichen.^[128,129] Nach unserem besten Wissen wurde bis zur Einreichung des Manuskripts: „Rhodium nanoparticles supported on covalent triazine-based frameworks as re-usable catalyst for benzene hydrogenation and hydrogen evolution reaction“ lediglich die Herstellung und Anwendung von Pd-NPs immobilisiert auf CTF-1 in der Literatur diskutiert.^[131,132] Eine Immobilisierung anderer (nicht-oxidierter) Metall-NPs auf CTF war bis dato nicht bekannt. In diesem Zusammenhang lag die Motivation dieses Forschungsschwerpunkts in der Synthese anderer Edelmetall-NPs@CTF-1 Kompositmaterialien (Edelmetall = Ruthenium, Rhodium, Iridium, Platin). Darüber hinaus sollten die hergestellten Materialien für die katalytische Hydrierung von Benzol beziehungsweise Cyclohexen zu Cyclohexan eingesetzt werden. Im Rahmen der Kooperation mit Herrn *Prof. Dr. Xiao-Yu Yang* von der Wuhan University of Technology, China sollten die katalytisch vielversprechendsten Kompositnanomaterialien für die Anwendung als Elektrokatalysator, im Zuge der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) getestet werden.

Im ersten Schritt wurde CTF-1, ausgehend von Benzol-1,4-dicarbonitril, in geschmolzenem Zinkchlorid ionothermal synthetisiert und mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), REM-EDX, Elementaranalyse, Stickstoffsorptionsmessungen, P-XRD und thermogravimetrischer Analyse (TGA) vollständig charakterisiert.

Die NP-Synthese und gleichzeitige Immobilisierung auf CTF-1 wurde mittels Mikrowellenstrahlung (70 W, 10 min, 260 °C), ausgehend der binären Metall(0)carbonyle (Metall = Ru, Rh, Ir) und Platin(II)acetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) durchgeführt. Als Reaktionsmedium wurden die ILs $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ sowie das organische Lösungsmittel PC verwendet. Die Verwendung von schwach koordinierenden ILs oder PC als Reaktionsmedium, kann als Schlüssel für Synthese und erfolgreichen Immobilisierung metallischer NPs auf CTF gesehen werden. Ohne den Zusatz koordinierender Stabilisatoren kann die reine M-NP-Oberfläche mit den Koordinationsstellen des CTFs wechselwirken.

Nach erfolgter Synthese wurden die Komposite vollständig charakterisiert. TEM-Aufnahmen, in Kombination mit EDX- und SAED-Messungen bestätigten die Bildung und Immobilisierung von Ru-, Rh-, Ir- und Pt-NPs auf CTF-1. Die Bestimmung der Größe und Größenverteilung der M-NPs erfolgte mittels TEM. Die durchschnittliche Größe der erhaltenen M-NPs betrug bspw.

3,0(\pm 0,5) nm für Ru@CTF-1, synthetisiert in [BMIm][NTf₂] und 2(\pm 1) nm für Rh@CTF-1, synthetisiert in PC. Die Kristallinität und die kristallinen Phasen der M-NPs wurden mittels P-XRD verifiziert. Der mittels Flammenatomabsorptionsspektroskopie (AAS) ermittelte Metallgehalt der M@CTF-1 Komposite lag zwischen 3 und 12 Gew.-%. Zusätzlich wurde die Rh-NP Immobilisierung auf CTF-1 mittels REM-EDX Mapping bestätigt. Nach der Synthese und vollständigen Charakterisierung wurden die M@CTF-1 Komposite für die katalytische Hydrierung von Benzol beziehungsweise Cyclohexen zu Cyclohexan eingesetzt. In **Abbildung 5.-3** ist die Synthese der M@CTF-1 Komposite und die katalytische Anwendung zusammenfassend dargestellt. Des Weiteren ist in der nachstehenden Abbildung exemplarisch jeweils eine TEM-Aufnahme und REM-Aufnahme von Rh@CTF-1 gezeigt.

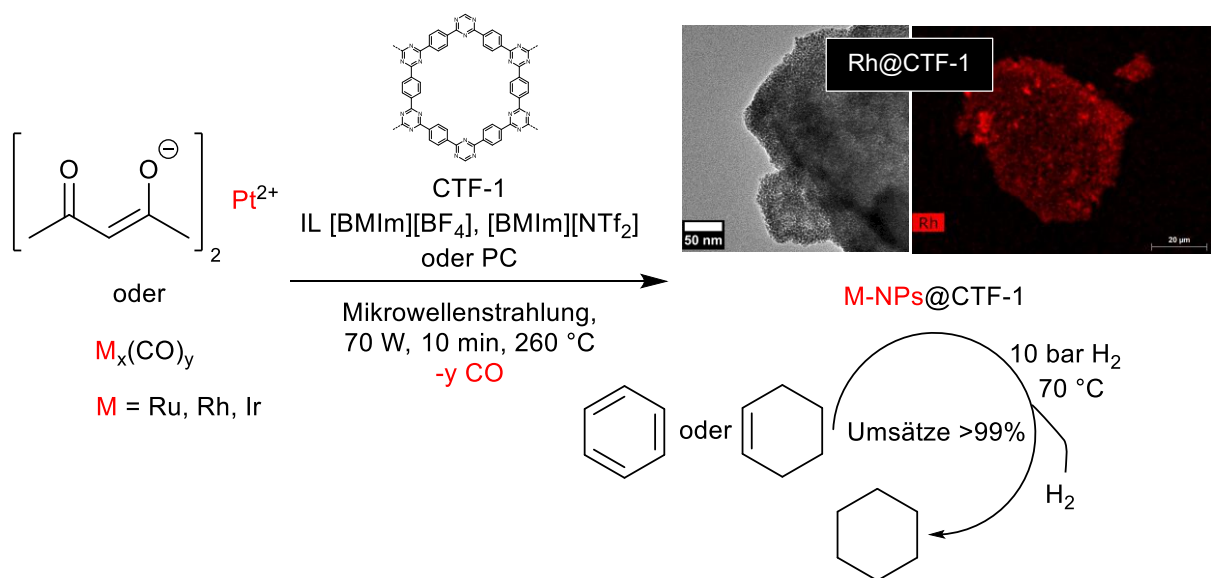


Abbildung 5.-3: Zusammenfassende Darstellung der Synthese von Ru@CTF-1, Rh@CTF-1, Ir@CTF-1, Pt@CTF-1 und katalytische Anwendung im Zuge der Hydrierung von Benzol oder Cyclohexen zu Cyclohexan. Exemplarische TEM- und REM-Aufnahmen von Rh@CTF-1.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der M@CTF-1 Materialien wurden zunächst alle Komposite für die Hydrierung von Benzol eingesetzt. Mithilfe der Komposite Ru@CTF-1 und Rh@CTF-1 gelang eine quantitative Umsetzung von über 99 % in >127 min für Ru@CTF-1 (turnover frequency (TOF) \sim 3000 h⁻¹) und in >13 min für Rh@CTF-1 (TOF \sim 31000 h⁻¹). Bei der Hydrierung von Benzol mit Ir@CTF-1 und Pt@CTF-1 konnte auch nach 3 Stunden kein Wasserstoffverbrauch festgestellt werden. Ir@CTF-1 und Pt@CTF-1 zeigten jedoch hohe katalytische Aktivitäten bei der Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan (max. TOF \sim 57000 h⁻¹). Vor diesem Hintergrund wurde das katalytisch aktivere Rh@CTF-1 Kompositmaterial für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan weiter getestet. Im Zuge dessen erwies sich Rh@CTF-1 als hochaktiver und recycelbarer heterogener Katalysator. Unter milden (10 bar H₂, 70 °C) und lösungsmittelfreien Bedingungen konnten Umsätze von >99 % erzielt

werden. Es wurde beobachtet, dass die katalytische Aktivität in den ersten Zyklen am höchsten war und sich dann stetig verringerte. Aber auch die letzten Zyklen der katalytischen Hydrierung von Benzol führten zu sehr hohen Umsätzen und generierten TOF Werte von mindestens 9000 h^{-1} . Der Katalysator Rh@CTF-1, synthetisiert in PC (Rh@CTF-1/PC) zeigte höhere katalytische Aktivitäten (max. TOF $\sim 31000 \text{ h}^{-1}$), als Rh@CTF-1, synthetisiert in [BMIm][NTf₂] (Rh@CTF-1/IL). Grund dafür kann die Bildung einer IL-Diffusionsbarriere um die Rh-NPs sein, die die Verringerung der katalytischen Aktivität von Rh@CTF-1/IL zufolge hat. In **Tabelle 5.-2** sind die Katalyseergebnisse der Hydrierungsreaktion von Benzol mit Rh@CTF-1 tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 5.-2: Katalytische Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan mit Rh@CTF-1.

| Katalysator | Nr. ^[a] | Umsatz [%] ^[b] | Zeit [min] ^[c] | TOF [h^{-1}] ^[d] |
|----------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|--|
| Rh@CTF-1/IL ^[e] | 1 | >99 | 27 | 14489 |
| | 2 | >99 | 31 | 12636 |
| | 3 | >99 | 33 | 11855 |
| | 4 | >99 | 34 | 11643 |
| | 5 | >99 | 37 | 10585 |
| | 6 | >99 | 36 | 10867 |
| | 7 | >99 | 43 | 9106 |
| | 8 | >99 | 41 | 9546 |
| | 9 | >99 | 44 | 8931 |
| | 10 | >99 | 45 | 8964 |
| Rh@CTF-1/PC ^[f] | 1 | >99 | 13 | 31049 |
| | 2 | >99 | 15 | 26081 |
| | 3 | >99 | 16 | 25078 |
| | 4 | >99 | 14 | 28349 |
| | 5 | >99 | 15 | 26081 |
| | 6 | >99 | 16 | 25078 |
| | 7 | >99 | 19 | 21033 |
| | 8 | >99 | 22 | 18112 |
| | 9 | >99 | 23 | 17159 |
| | 10 | 96 | 23 | 16472 |

[a] Durchgeführte Zyklen. Jede Katalysereaktion wurde mindestens zweimal wiederholt. [b] Der Umsatz [%] wurde mittels Gaschromatographie bestimmt. [c] Benötigte Zeit für den angegebenen maximalen Umsatz. [d] Turnover frequency (TOF) = $(\text{mol Cyclohexane}) \cdot (\text{mol Rh})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. [e] Rh@CTF-1 Katalysator synthetisiert in [BMIm][NTf₂]. [f] Rh@CTF-1 Katalysator synthetisiert in PC.

Nach den zehn durchgeführten Katalysereaktionen wurden die Kompositmaterialien Rh@CTF-1/IL und Rh@CTF-1/PC erneut mittels TEM, SAED, AAS und REM-EDX Mapping analysiert. Es konnte eine Aggregation oder Wachstum sowie ein Leaching-Effekt der Rh-NPs festgestellt werden, was die Reduktion der katalytischen Aktivität (**Tabelle 5.-2**), durch Abnahme der Oberfläche und/oder Metallverlust erklärt.

In Kooperation mit Herrn *Prof. Dr. Xiao-Yu Yang* von der Wuhan University of Technology, China wurde Rh@CTF-1 und Pt@CTF-1 für die Anwendung als Elektrokatalysator, im Zuge der industriell relevanten Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) eingesetzt. Der Rh@CTF-1 Katalysator erreichte ein Betriebspotential von -57 mV und ein Anfangspotential von -31 mV. Im Vergleich zu Pt@CTF-1 und dem kommerziell verfügbarem Katalysator Pt/C, zeigte Rh@CTF-1 eine überlegende HER-Aktivität.

Im Rahmen der Kooperation mit Herrn *Dr. Asamanjoy Bhunia* von der DST-Inspire Faculty, Indien wurden CTF-Py-600, CTF-Py-700 und CTF-700 hergestellt und mittels REM, Elementaranalyse, P-XRD, TGA und Stickstoffsorptionsmessungen charakterisiert. Die synthetisierten CTF-Verbindungen zeigten amorphen Charakter und thermische Stabilitäten bis 771 °C. Im Zuge der Stickstoffsorptionsmessungen wurden hohe BET-Oberflächen von 940 bis 1999 m² g⁻¹ und totale Porenvolumina bis $1,65$ cm³ g⁻¹ bestimmt. Die synthetisierten CTFs werden im Zuge der Kooperation mit Herrn *Dr. Asamanjoy Bhunia* bezüglich ihrer Supraleitereigenschaften weiter untersucht.

6. Literaturverzeichnis

- [1] K. Manojkumar, A. Sivaramakrishna, K. Vijayakrishna, *J Nanopart Res* **2016**, *18*, 103–125.
- [2] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew Chem Int Ed* **2007**, *46*, 1222–1244.
- [3] K. Klauke, D. H. Zaitsau, M. Bülow, L. He, M. Klopotoski, T.-O. Knedel, J. Barthel, C. Held, S. P. Verevkin, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 5083–5097.
- [4] G. Jutz, P. van Riju, B. S. Miranda, A. Böker, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1653–1701.
- [5] W. Tan, K. Wang, X. He, X. J. Zhao, T. Drake, L. Wang, R. P. Bagwe, *Med. Res. Rev.* **2004**, *24*, 621–638.
- [6] A. Handelmann, P. Beker, N. Amdursky, G. Rosenman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6391–6408.
- [7] K. Ostrikov, A. B. Murphy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 2223–2241.
- [8] J. Krämer, E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2008**, *52(4)*, 400–403.
- [9] G. Stix, G. M. Whitesides, J. C. Love, M. R. C. M. Lieber, A. P. Alivisatos, K. E. Drexler, R. E. Smalley, S. Ashley, G. P. Collins, *SciAm, Special Issue* **2001**, *285*, 26–83.
- [10] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402–1437.
- [11] S. Becht, S. Ernst, R. Bappert, C. Feldmann, *Chem. Unserer Zeit* **2010**, *44*, 14–23.
- [12] J. R. Groza, J. F. Shackelford, *Materials Processing Handbook*, CRC Press, Boca Raton **2010**, 1–31.
- [13] M. Shimomura, T. Sawadaishi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 11–16.
- [14] A. P. Newbery, B. Q. Han, E. J. Lavernia, C. Suryanarayana, J. A. Christodoulou, *Materials Processing Handbook*, CRC Press, Boca Raton **2007**, 1–31.
- [15] K. E. Drexler, C. Peterson, G. Pergamit, *Unbounding the Future: The Nanotechnology Revolution*, William Morrow and Company Inc., New York **1991**.
- [16] H. Birol, C. R. Rambo, M. Guiotoku, D. Hotza, *RSC Advances* **2013**, *3*, 2873–2884.
- [17] M. Aliofkhaezaei, *Handbook of Mechanical Nanostructuring*, Vol. 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2015**.
- [18] H.-D. Yu, M. D. Regulacio, E. Ye, M.-Y. Han, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6006–6018.
- [19] H. Birol, C. R. Rambo, M. Guiotoku, D. Hotza, *RSC Advances* **2013**, *3*, 2873–2884.
- [20] L. Kuang, B. S. Mitchell, M. J. Fink, *J. Exp. Nanosci.* **2015**, *16*, 1214–1222.
- [21] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714–4745.
- [22] B. Buesser, S. E. Pratsinis, *Annu Rev Chem Biomol Eng.* **2012**, *3*, 103–127
- [23] N. Pinna, M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5292–5304.
- [24] N. Anton, J.-P. Benoit, P. Saulnier, *J. Control. Release* **2008**, *128*, 185–199.
- [25] L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
- [26] H. Wang, J. Z. Xu, J. J. Zhu, H. Y. Chen, *J Cryst Growth* **2002**, *244*, 88–94.
- [27] W. X. Chen, J. Y. Lee, Z. Liu, *Chem Commun* **2002**, 2588–2589.
- [28] N. Sreeju, A. Rufus, D. Philip, *J Mol Liq* **2016**, *221*, 1008–1021.
- [29] Y. Qin, X. Ji, J. Jing, H. Liu, H. Wu, W. Yang, *Colloids Surf A* **2010**, *372*, 172–176.
- [30] D. T. Thompson, *Nano Today* **2007**, *2*, 40–43.
- [31] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103.
- [32] C.-J. Zhong, M. M. Maye, J. Luo, L. Han, N. Kariuki, *Nanoparticles*, Springer, New York **2004**, 113–143.
- [33] M. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 359–363.
- [34] C. Wronski, *J. Phy. D.: Appl. Phys.* **1967**, *18*, 1731–1737.
- [35] N. Ichinose, Y. Ozaki, S. Kashū, *Superfine particle technology*, Springer, Berlin **1992**, 1–46.
- [36] V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 689–702.
- [37] P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 527–531.
- [38] S. S. Agasti, S. Rana, M.-H. Park, C. K. Kim, C.-C. You, V. M. Rotello, *Adv Drug Deliv Rev.* **2010**, *62*, 316–328.
- [39] T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927–934.

- [40] N. G. Khlebtsov, *Quantum Electron.* **2008**, *38*, 504–525.
- [41] O. V. Salata, *J. Nanobiotechnol.* **2004**, *2*, 1–6.
- [42] W.-G. Zhang, L. Li, S. W. Yao, G. Q. Zheng, *Corrosion Science* **2007**, *49*, 654–661.
- [43] M. Guix, C. Carbonell, J. Comenge, L. García-Fernández, A. Alarcón, E. Casals, *Contrib. Sci.* **2008**, *4*, 213–217.
- [44] Y. Liu, J. Tang, R. Wang, H. Lu, L. Li, Y. Kong, K. Qi, J. Xin, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1071–1078.
- [45] D. Astruc, *Nanoparticles and catalysis*, Wiley Online Library, **2008**, 1–37.
- [46] H. Bi, X. Tan, R. Dou, Y. Pei, M. Qiao, B. Sun, B. Zong, *Green Chem.* **2016**, *18*, 2216–2221.
- [47] Y. Wan, C. Chen, W. Xiao, L. Jian, N. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *171*, 9–13.
- [48] K. B. Sidhpuria, H. A. Patel, P. A. Parikh, P. Bahadur, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Appl. Clay Sci.* **2009**, *42*, 386–390.
- [49] E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734–3740.
- [50] R. Zou, C. Li, L. Q. Zhang, D. M. Yue, *Catal. Commun.* **2016**, *81*, 4–9.
- [51] R. Zou, S. P. Wen, L. Q. Zhang, L. Liu, D. M. Yue, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 99884–99891.
- [52] F. Robert, G. Oehme, I. Grassert, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *156*, 127–132.
- [53] R. Quyoum, V. Berdini, M. L. Turner, H. C. Long, P. M. Maitlis, *J. Catal.* **1998**, *173*, 355–365.
- [54] R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Mülhaupt, C. Janiak, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2015**, *2*, 28–34.
- [55] R. Marcos Esteban, K. Schütte, P. Brandt, D. Marquardt, H. Meyer, F. Beckert, R. Mülhaupt, H. Kölling, C. Janiak, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2015**, *2*, 11–18.
- [56] K. Schütte, A. Doddi, C. Kroll, H. Meyer, C. Wiktor, C. Gemel, G. van Tendeloo, R. A. Fischer, C. Janiak, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5532–5544.
- [57] H. Dong, S.-R. Du, X.-Y. Zheng, G.-M. Lyu, L.-D. Sun, L.-D. Li, P.-Z. Zhang, C. Zhang, Chun-Hua Yan, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10725–10815.
- [58] M. Ghobadi, M. Gharabaghi, H. Abdollahi, A. S. Kisomi, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 11906–11914.
- [59] N. Das, D. J. Das, *Rare Earths* **2013**, *31*, 933–943.
- [60] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165–1176.
- [61] J. Coey, *Endeavour* **1995**, *19*, 146–151.
- [62] S. M. Borisov, I. Klimant, *Journal of fluorescence* **2008**, *18*, 581–589.
- [63] J. D. Dunlop, M. W. Earl, G. Van Ommering, Google Patents, Edition edn., **1976**.
- [64] R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 901–927.
- [65] J. A. Nelson, L. H. Bennett, M. J. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2979–2983.
- [66] C. Yan, M. J. Wagner, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2611–2614.
- [67] J. S. Kanady, P. Leidinger, A. Haas, S. Titlbach, S. Schunk, K. Schierle-Arndt, E. J. Crumlin, C. H. Wu, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5672–5675.
- [68] S. Furukawa, T. Komatsu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 735–765.
- [69] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556.
- [70] A. Schmitz, K. Schütte, V. Ilievski, J. Barthel, L. Burk, R. Mülhaupt, J. Yue, B. Smarsly, C. Janiak *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2474–2483.
- [71] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, R. Si, Z.-G. Yan, L.-D. Sun, L.-P. You, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6426–6436.
- [72] P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz, K. Witter, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 756–767.
- [73] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291–1298.
- [74] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2099–2100.

- [75] C. G. Swain, A. Ohno, D. K. Roe, R. Brown, T. Maugh II, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2648–2649.
- [76] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [77] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Vol. 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [78] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [79] R. L. Vekariya, *J. Mol. Liq.* **2017**, *227*, 44–60.
- [80] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, *1*, 223–236
- [81] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244–11255.
- [82] E. F. Aust, *Nachr. Chem.* **2009**, *156*, 529–530
- [83] F. Castiglione, E. Ragg, A. Mele, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 153–157.
- [84] T. Yasuda, M. Watanabe, *MRS Bulletin* **2013**, *38*, 560–566.
- [85] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166–1167.
- [86] S. P. Kelley, L. A. Flores, M. S. Shannon, J. E. Bara, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14332–14337.
- [87] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062–8083.
- [88] Q. Zhang, S. Zhang, Y. Deng, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2619–2637.
- [89] T. Brünig, K. Krekic, C. Bruhn, R. Pietschnig, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16200–16212.
- [90] M. Siebels, L. Mai, L. Schmolke, K. Schütte, J. Barthel, J. Yue, J. Thomas, B. M. Smarsly, A. Devi, R. A. Fischer, C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1881–1894.
- [91] E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042–6108.
- [92] A. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem.* **2000**, *1*, 18–52.
- [93] D. Marquardt, C. Janiak, *Nachr. Chemie* **2013**, *61*, 754–757.
- [94] S. Wegner, C. Janiak, *Top. Curr. Chem. Z* **2017**, *375*, 65.
- [95] A. Aupoix, B. Pégot, G. Vo-Thanh, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1352–1356.
- [96] I. Dinarès, C. Garcia de Miguel, A. Ibáñez, N. Mesquida, E. Alcalde, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1507–1510.
- [97] G. Cravotto, E. C. Gaudino, L. Boffa, J.-M. Lévêque, J. Estager, W. Bonrath, *Molecules* **2008**, *13*, 149–156.
- [98] M. A. Ab Rani, A. Brant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 16831–16840.
- [99] E. Hammarberg, A. Prodi-Schwab, C. Feldmann, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7437–7442.
- [100] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450–3453.
- [101] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319–326.
- [102] S. Yamaguchi, K. Kamiya, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10437–10440.
- [103] A. Bhunia, I. Boldog, A. Möller, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14990–14999.
- [104] S. Hug, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2014**.
- [105] S. Ren, M. J. Bojdys, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimiyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357–2361.
- [106] Z. Wang, C. Liu, Y. Huang, Y. Hu, B. Zhang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2960–2963.
- [107] A. V. Bavykina, E. Rozhko, M. G. Goesten, T. Wezendonk, B. Seoane, F. Kapteijn, M. Makkee, J. Gascon, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2217–2221.
- [108] S. Hug, M. B. Mesch, H. Oh, N. Popp, M. Hirscher, J. Senker, B. V. Lotsch, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5928–5936.
- [109] R. Kamai, K. Kamiya, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13184–13188.
- [110] E. Troschke, S. Grätz, L. Borchardt, D. Haubold, I. Senkovska, A. Eychmüller, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *239*, 190–194.
- [111] A. Bhunia, S. Dey, M. Bous, C. Chang, W. von Rybinski, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 484–486.

- [112] X. M. Liu, H. Li, Y. W. Zhang, B. Xu, A. Sigen, H. Xia, Y. Mu, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2445–2448.
- [113] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J. O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908.
- [114] S. Kaskel, *Nachr. Chem.* **2005**, *53*, 394–399.
- [115] S. Hug, M.B. Mesch, H. Oh, N. Popp, M. Hirscher, J. Senker, B.V. Lotsch, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5928–5936.
- [116] P. Katekomol, J. Roeser, M. Bojdys, J. Weber, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1542–1548.
- [117] D. R. Anderson, J. M. Holovka, *J. Polym. Sci.* **1966**, *4*, 1689–1702.
- [118] A. Bhunia, D. Esquivel, S. Dey, R. Fernández-Terán, Y. Goto, S. Inagaki, P. van der Voort, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13450–13457.
- [119] I. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1962**, *1*, 2–6.
- [120] H. Lim, M. C. Cha, J. Y. Chang, *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1385–1390.
- [121] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry; Part B: Reactions and Synthesis*, Springer US, 5. Auflage, Boston, MA, **2007**, 1014.
- [122] A. Rengaraj, P. Puthiaraj, Y. Haldorai, N. S. Heo, S.-K. Hwang, Y.-K. Han, S. Kwon, W.-S. Ahn, Y. S. Huh, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8947–8955.
- [123] P. Puthiaraj, S.-M. Cho, Y.-R. Lee, W.-S. Ahn, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6792–6797.
- [124] S. Dey, A. Bhunia, D. Esquivel, C. Janiak, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 6259–6263.
- [125] Y. Luo, J. Liu, Y. Liu, Y. Lyu, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2017**, *55*, 2594–2600.
- [126] R. Scholl, C. Seer, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1912**, *394*, 111–177.
- [127] N. J. Nystuen, M. B. Jones, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1985**, *23*, 1433–1444.
- [128] M. Soorholtz, R. J. White, T. Zimmermann, M.-M. Titirici, M. Antonietti, R. Palkovits, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 240–242.
- [129] J. Artz, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3832–3838.
- [130] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909–6912.
- [131] T. He, L. Liu, G. Wua, P. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16235–16241.
- [132] C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. Su, A. Thomas, L. Prati, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 537–541.
- [133] J. Artz, S. Mallmann, R. Palkovits, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 672–679.
- [134] M. Pilaski, J. Artz, H.-U. Islam, A. M. Beale, R. Palkovits, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2016**, *227*, 219–227.
- [135] M. Soorholtz, L. C. Jones, D. Samuelis, C. Weidenthaler, R. J. White, M.-M. Titirici, D. A. Cullen, T. Zimmermann, M. Antonietti, J. Maier, R. Palkovits, B. F. Chmelka, F. Schüth, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2332–2340.
- [136] K. Kamiya, R. Kamai, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Nature Commun.* **2014**, *5*, 5040.
- [137] S. Chen, Y. Zhu, D. Xu, W. Peng, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 717–721.
- [138] K. Leus, K. Folens, N. R. Nicomel, J. P. H. Perez, M. Filippousi, M. Meledina, M. M. Dîrtu, S. Turner, G. Van Tendeloo, Y. Garcia, G. . Laing, P. Van Der Voort, *J Hazard Mater* **2018**, *353*, 312–319.
- [139] K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B. Smarsly, J. Yue, C. Janiak *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 137–148.
- [140] D. G. Archer, J. A. Widegren, D. R. Kirklin, J. W. Magee, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 1484.
- [141] C. Rutz, L. Schmolke, V. Gvilava, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 130–135.