

**Synthese von Nickel- und Nickel/Gallium-
Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten**
-
Anwendung in Katalyse und Gas-Messungen

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Ilka Simon
aus Buxtehude

Ingelheim am Rhein, September 2021

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie,
Lehrstuhl I: Nanoporöse und nanoskalierte Materialien
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Berichtersteller:

1. Prof. Dr. C. Janiak
2. Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2021

I. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Synthese von Nickel- und Nickel/Gallium-Nanopartikeln in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten und deren Anwendung als Katalysator oder Material mit Gas-Sensor-Eigenschaften.

Nickel-Nanopartikel konnten auf thermisch reduzierten Graphenoxiden (rGO) in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid [BMIm][NTf₂] durch Mikrowellen-Heizung erhalten werden. Ni@rGO mit dem Polymer Poly(3,4 Ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) als Bindemittel fungierte als elektrischer Sensor (mit den angegebenen Konzentrationen) für das oxidierende Gas Stickstoffdioxid (10 ppm in Luft), das reduzierende Gas Kohlenstoffmonoxid (3000 ppm in N₂) und die flüchtige organische Verbindung Aceton (35000 ppm in Luft). Die Ergebnisse der verschiedenen Gase wurden bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen, wobei die besten Ergebnisse für NO₂ bei 200 °C erzielt wurden. Darüber hinaus wird für NO₂-Gas gezeigt, dass das Ni@rGO-PEDOT:PSS-Polymer-Komposit bessere Ergebnisse liefert als das Nickel-freie rGO-PEDOT:PSS-Material. Nach der Wärmebehandlung wurde der Oxidationszustand der reinen Nickel(0)-Nanopartikel durch Röntgen-Pulverbeugung bestätigt.

Ni@rGO-Nanokomposite konnten außerdem für die Herstellung von WO₃-Gas- und Dampfsensorelementen mit verbesserten Sensorantworten eingesetzt werden. Damit wurde zum ersten Mal über die Kombination von WO₃-Sensorelementen mit einem Nicht-Edelmetall-Kohlenstoff-Komposit berichtet. Bei früheren Arbeiten mit WO₃ wurde entweder NiO (als Teil des WO₃-Gitters) oder Kohlenstoff allein oder mit einer Pd-Oberfläche dekoriertes WO₃ (Pd@WO₃) oder Pd oder Pt@carbon@WO₃ verwendet. Der Zusatz von sehr geringen Mengen Ni@rGO (0.35 Gew.-%) zu WO₃ erhöhte die Sensorantwort gegenüber NO₂-Spuren in Luft, im Vergleich zu klassisch eingesetzten WO₃-Elementen ohne den Zusatz von Metallen und Graphenoxid, um mehr als das 1.6-fache für NO₂-Dämpfe. Geringe Konzentrationen von Aceton (3500 ppm) wurden durch Ni@rGO/WO₃-Komposite 1.5 mal besser detektiert als höhere Konzentrationen von 35000 ppm. Für CO-Gas ergibt sich eine Antwortzeit von $T_{res} \approx 7$ Minuten und eine Erholungszeit von $T_{rec} \approx 2$ Minuten. Die leichte Herstellung des Komposit-Materials Ni@rGO ebnet deren Weg zur Anwendung als Dotierungsreagenz in anderen Metalloxid-Gas-Sensoren.

Für die Synthese von Nickel/Gallium-Nanopartikeln in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten wurden der Einfluss der Dispersionszeit vor der thermischen Zersetzung und die Zersetzungszeit im Mikrowellenreaktor auf die Phasenreinheit und Kristallinität der

Zusammenfassung

Nanopartikel untersucht. Nach 24 Stunden Dispersionszeit der Präkursoren Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) und Pentamethylcyclopentadienylgallium (GaCp^*) in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ wurden durch Mikrowellen-Heizung phasenreine NiGa-Nanopartikel mit einer Größe von 5 ± 1 nm erhalten. Um kristalline NiGa-Nanopartikel zu erhalten ist eine Zersetzungszeit von 30 Minuten im Mikrowellenreaktor nötig. Mit Dispersionszeiten von 1 oder 12 Stunden vor der Zersetzung wurden Ga(Ni)-Nanopartikel als Nebenprodukt zu NiGa-Nanopartikeln gebildet. Um die Untersuchungen zu vervollständigen, wurde GaCp^* erfolgreich in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ zersetzt und zu Ga_2O_3 dotierten Gallium-Partikeln mit einer Größe von 350 ± 100 nm umgesetzt. Die Bildung von Kern-Hülle-Partikeln konnte durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ausgeschlossen werden. Phasenreine NiGa-Nanopartikel wurden in der katalytischen Semihydrierung eines internen Alkins getestet. Eine Vergleichsstudie wurde zwischen NiGa-Nanopartikeln in der ionischen Flüssigkeit $\text{NiGa}@[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$, und ausgefällten NiGa-Nanopartikeln unter lösemittelfreien Bedingungen durchgeführt. $\text{NiGa}@[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ katalysiert die Hydrierung des internen Alkins 4-Oktin mit einer Selektivität von 100 % zum *E*-4-Okten über fünf Zyklen, jedoch mit geringen Umsätzen. Nach dem Entfernen der ionischen Flüssigkeit erreichten ausgefällte NiGa-Nanopartikel einen erhöhten Umsatz von 90 % über drei Zyklen. Die Selektivität zum *E*-4-Okten lag dabei weiterhin bei 100 %. Die Eignung als Katalysator für die selektive Semihydrierung zum reinen *E*-Alken konnte dadurch für die NiGa-Nanopartikel bestätigt werden.

II. Abstract

This work reports from the synthesis of nickel and nickel/gallium nanoparticles in different ionic liquids and their application as gas sensing material or catalyst.

Nickel nanoparticles supported on thermally reduced graphene oxide (rGO) were obtained in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMIm][NTf₂] through microwave heating. Ni@rGO with the polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) as binding agent act as an electrical sensor (with the indicated concentration) for the oxidizing gas nitrogen dioxide (10 ppm in air), the reducing gas carbon monoxide (3,000 ppm in N₂) and the volatile organic compound acetone (35,000 ppm in air). The results from the different gases were compared at different temperatures, where the best results were found for NO₂ at 200 °C. In addition for NO₂ gas, Ni@rGO-PEDOT:PSS polymer composite gives better results than the nickelfree rGO-PEDOT:PSS material. After the heat treatment the oxidationstate of the pure nickel(0) nanoparticles were confirmed with x-ray powder diffraction.

Ni@rGO nanocomposites were also used in the preparation of WO₃ gas and vapor sensor elements with improved sensory responses. This was the first report of the combination of WO₃ sensor elements with a non-noble metal carbon composite. Earlier reports with WO₃ use either NiO (as part of the WO₃ lattice) or pure carbon or Pd-surface decorated WO₃ (Pd@WO₃) or Pd or Pt@carbon@WO₃. The addition of a very small amount of Ni@rGO (0.35 wt %) to WO₃ increases the gas response regarding NO₂ traces in air significantly compared to the WO₃ element without the addition of metal and graphene oxide by 1.6 times for NO₂ vapor. Low concentrations of acetone (3500 ppm) were 1.5 times better detected by the Ni@rGO/WO₃ composite than the higher concentration of 35,000 ppm. For CO gas, the response time and the recovery time were $T_{res} \approx 7$ min and $T_{rec} \approx 2$ min, respectively. The facile preparation of composite material nickel nanoparticles supported on reduced graphene oxide paves the way for their application as dopant in other metal oxide gas sensors.

The influence of the dispersion time before the thermal decomposition and the overall decomposition time in the microwave reactor on the crystallinity and phase purity of nickel/gallium nanoparticles was investigated in different ionic liquids. After 24 h of dispersion of all-hydrocarbon precursors bis(1,5-cyclooctadiene) nickel(0) (Ni(COD)₂) and pentamethylcyclopentadienyl gallium (GaCp*) in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMIm][NTf₂], microwave-induced co-decomposition yielded phase-pure NiGa nanoparticles of 5 ± 1 nm. In order to gain crystalline NiGa nanoparticles, 30 min of microwave-induced decomposition were found to be required. With dispersion times of 1 or 12 h before the microwave-induced decomposition, Ga(Ni) nanoparticles were formed as

Abstract

a by-product to NiGa nanoparticles. To complete this investigation, GaCp* was successfully decomposed in [BMIm][NTf₂] to Ga₂O₃-doped Ga particles with a size of 350 ± 100 nm. The formation of core-shell particles can be ruled out by high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) measurements. Phase-pure NiGa nanoparticles were tested in the semihydrogenation of an internal alkyne. A comparison study between NiGa nanoparticles in ionic liquid, NiGa@[BMIm][NTf₂], and precipitated NiGa nanoparticles under solventless conditions was performed. NiGa@[BMIm][NTf₂] catalyzed the hydrogenation of the internal alkyne 4-octyne with 100 % selectivity towards *E*-4-octene over 5 runs, but with poor conversions. After the removal of the ionic liquid, precipitated NiGa nanoparticles achieved an increased conversion higher than 90% over 3 runs. The selectivities towards the *E*-4-octene still reached 100%. The properties of NiGa nanoparticles, to act as selective catalyst for semihydrogenation towards an *E*-alkene was thereby successfully confirmed.

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2015 bis Oktober 2018 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von *Prof. Dr. Christoph Janiak* durchgeführt. Die Arbeit ist unterteilt in drei große Kapitel: Einleitung, Veröffentlichungen (Kumulativer Teil) und unveröffentlichte Ergebnisse. Alle Publikationen sind in internationalen Journalen erfolgreich veröffentlicht.

III. Publikationsliste und Anteile an den Publikationen

Die Auflistung erfolgt in umgekehrter chronologischer Reihenfolge. Bei einer Erst-Autorschaft werden alle Anteile der Co-Autor*innen an der Publikation aufgelistet. Bei einer Co-Autorschaft wird der Eigenanteil kenntlich gemacht.

1) Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide-WO₃ nanocomposite - a promising candidate for gas sensing

Ilka Simon, Alexandr Savitsky, Rolf Mülhaupt, Vladimir Pankov, Christoph Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2021**, *12*, 343–353. doi:10.3762/bjnano.12.28

Anteile an der Publikation

- Synthese des Komposit-Materials Ni@rGO und selbständige Charakterisierung (TEM, P-XRD) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse. Die TEM-Messungen wurden eigenständig am *Ernst Ruska Zentrum* in Jülich durchgeführt.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] sowie die Auswertung der Ergebnisse.
- Das verwendete rGO wurde durch die Mitarbeiter*innen von *Prof. Dr. Rolf Mülhaupt* von der *Albert-Ludwig-Universität* in Freiburg synthetisiert und zur Verfügung gestellt.
- Die Synthese von WO₃ und daraus folgend dem Kompositmaterial Ni@rGO/WO₃ wurde von Mitarbeiter*innen von *Prof. Dr. Vladimir Pankov* und *Dr. Alexandr Savitsky* an der *Belarusian State University* in Minsk, Belarus durchgeführt. Des Weiteren wurden die Gas-Sensoreigenschaften von Ni@rGO/WO₃ gegenüber von drei Testgasen bestimmt, die Rohdaten zur Verfügung gestellt und eine Interpretation eines möglichen Mechanismus anhand eines Literaturvergleichs vorgenommen. Die Auswertung, graphische Darstellung und Verschriftlichung der Gas-Messungen erfolgten eigenständig.
- Die AAS-Messungen von Ni@rGO wurden von *Annette Ricken* von der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* durchgeführt. Die Auswertung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig vorgenommen.

Publikationsliste und Anteile an den Publikationen

- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation.
- Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisions Scheins.
- Kommunikation, Projektplanung und finale Abstimmung des Manuskripts mit dem externen Kooperationspartnern *Prof. Dr. Vladimir Pankov* von der *Belarusian State University* in Minsk, Belarus.
- Die Korrekturen und konstruktive Durchsicht des Manuskripts erfolgten über *Prof. Dr. Christoph Janiak*.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „*Beilstein Journal of Nanotechnology*“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Christoph Janiak*.

2) Selected gas response measurements using reduced graphene oxide decorated with nickel nanoparticles

Ilka Simon, Yulyan Haiduk, Rolf Mülhaupt, Vladimir Pankov, Christoph Janiak, *Nano Materials Science* **2021**. doi:10.1016/j.nanoms.2021.03.004

Anteile an der Publikation

- Synthese des Kompositmaterials Ni@rGO und selbständige Charakterisierung (TEM, P-XRD) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse. Die TEM-Messungen wurden eigenständig am *Ernst-Ruska-Zentrum* in Jülich durchgeführt.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] sowie die Auswertung der Ergebnisse.
- Das verwendete rGO wurde durch die Mitarbeiter*innen von *Prof. Dr. Rolf Mülhaupt* von der *Albert-Ludwig-Universität* in Freiburg synthetisiert und zur Verfügung gestellt.
- Die Gas-Sensoreigenschaften von Ni@rGO gegenüber von drei Testgasen wurde von Mitarbeiter*innen von *Prof. Dr. Vladimir Pankov* und *Dr. Yulyan Haiduk* an der *Belarusian State University* in Minsk, Belarus durchgeführt, die Rohdaten zur Verfügung gestellt und eine Interpretation eines möglichen Mechanismus anhand eines Literaturvergleichs vorgenommen. Die Auswertung, graphische Darstellung und Verschriftlichung der Gas-Messungen erfolgten eigenständig.

Publikationsliste und Anteile an den Publikationen

- Die AAS-Messungen von Ni@rGO wurden von *Annette Ricken* von der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* durchgeführt. Die Auswertung und Verschriftlichung der Ergebnisse wurden eigenständig vorgenommen.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation.
- Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisions Scheins.
- Kommunikation, Projektplanung und finale Abstimmung des Manuskripts mit dem externen Kooperationspartnern *Prof. Dr. Vladimir Pankov* von der *Belarusian State University* in Minsk, Belarus.
- Die Korrekturen und konstruktive Durchsicht des Manuskripts erfolgten über *Prof. Dr. Christoph Janiak*.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „*Nano Materials Science*“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Christoph Janiak*.

3) Amino-functionalized MIL-101(Cr) photodegradation enhancement by sulfur-enriched copper sulfide nanoparticles: An experimental and DFT study

Soheil Abdpour, Elaheh Kowsari, Behrouz Bazri, Mohammad R. A. Moghaddam, Saeedeh S. Tafreshi, Nora H. de Leeuw, Ilka Simon, Laura Schmolke, Dennis Dietrich, Seeram Ramakrishna, Christoph Janiak *J. Mol. Liq* **2020**, *319*, 114341-114356. doi:10.1016/j.molliq.2020.114341

Eigenanteile an der Publikation:

- Planung und Messung der Proben mittels TEM am *Ernst-Ruska-Zentrum* in Jülich
- Hilfestellung bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse
- Durchsicht und Korrektur als Co-Autorin des finalen Manuskripts

4) Synthesis of nickel/gallium nanoalloys using a dual-source approach in 1-alkyl-3-methylimidazole ionic liquids

Ilka Simon, Julius Hornung, Juri Barthel, Jörg Thomas, Maik Finze, Roland A. Fischer, Christoph Janiak *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 1754-1767. doi:10.3762/bjnano.10.171

Anteile an der Publikation:

- Synthese der bimetallischen NiGa-Nanopartikel in diversen ionischen Flüssigkeiten und selbständige Charakterisierung (TEM, TEM-EDX, STEM, STEM-EDX-Mapping XPS, TEM-SAED) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Die TEM-Messungen wurden eigenständig am *Ernst-Ruska-Zentrum* in Jülich oder mit Unterstützung von Herrn *Jörg Thomas am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH* in Düsseldorf durchgeführt. Die STEM-Messungen erfolgten mit Unterstützung von *Dr. Juri Barthel am Ernst-Ruska-Zentrum* in Jülich.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ sowie die Auswertung der Ergebnisse.
- Die ionischen Flüssigkeiten $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$ und $[\text{EMIm}][\text{BF}(\text{CN})_3]$ wurden von Mitarbeiter*innen von *Prof. Dr. Maik Finze* von der *Julius-Maximilian-Universität Würzburg* synthetisiert und zur Verfügung gestellt. IC- und KFT-Untersuchung erfolgte eigenständig.
- Der Präkursor GaCp^* wurde von *Dr. Julius Hornung* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Roland A. Fischer* an der *TU München* synthetisiert und zur Verfügung gestellt.
- 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, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisions Scheins.
- Die Korrekturen und konstruktive Durchsicht des Manuskripts erfolgten über *Prof. Dr. Christoph Janiak*.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „*Beilstein Journal of Nanotechnology*“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Christoph Janiak*.

5) Two linkers are better than one: enhancing CO₂ capture and separation with porous covalent triazine-based frameworks from mixed nitrile linkers

Surbana Dey, Asamanjoy Bhunia, Hergen Breitzke, Pedro B. Groszewicz, Gerd Buntkowsky, Christoph Janiak *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3609–3620. doi:10.1039/C6TA07076K

Eigenanteile an der Publikation:

- Planung, Probenvorbereitung und Messung der Proben mittels XPS
- Auswertung und Interpretation der XP-Spektren aller Proben mit Hilfe des Programms *CasaXPS*, sowie bildliche Darstellung der Ergebnisse
- Durchsicht und Korrektur des finalen Manuskripts

6) Microwave-assisted Hydrothermal Fabrication of Magnetic Amino-grafted Graphene Oxide Nanocomposite as a Heterogeneous Knoevenagel Catalyst

Hassan M. A. Hassan, Reda F. M. Elshaarawy, Sandeep K. Dey; Ilka Simon; Christoph Janiak *Catal Lett* **2017**, *147*, 1998–2005. doi:10.1007/s10562-017-2120-7

Eigenanteile an der Publikation:

- Planung, Probenvorbereitung und Messung der Proben mittels XPS
- Hilfestellung bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des Programms *CasaXPS*
- Durchsicht und Korrektur als Co-Autorin des finalen Manuskripts

Zusätzlich erfolgte ein/e Teilnahme/Beitrag an folgenden Konferenzen:

7) Surfaces and Interface of Ionic Liquids, *655. WE-Heraeus-Seminar*, Bad Honnef, **12/2017**

Posterpräsentation, Kurzvortrag, Auszeichnung: Best Poster Award

8) 1st IMPRS – recharge scientific symposium 2017 Catalysis for Sustainable Chemical Energy Conversion (CSCEC), Duisburg, **07/2017**

Posterpräsentation

9) International Conference on Ionic Liquids, Potsdam, **09/2016**

Posterpräsentation

10) Material Synthesis in Ionic Liquids and Interfacial Processes, Goslar, **04/2016**

Posterpräsentation

Zusätzlich wurden folgende Abschlussarbeiten betreut:

11) Synthese von funktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten zur Stabilisierung von Nanopartikeln

V. Abgarjan, *Bachelorarbeit*, SS **2017**, Düsseldorf

12) Untersuchung von bimetallischen Cobalt/Aluminium-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten

L. Schmolke, *Masterarbeit*, WS **2016/2017**, Düsseldorf

13) Wasserbestimmung von Ionischen Flüssigkeiten

L. Schmolke, *Forschungspraktikum*, SS **2016**, Düsseldorf

14) Untersuchungen zur Semihydrierung mit Nickel/Gallium-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten

M. H. Siebels, *Masterarbeit*, WS **2015/2016**, Düsseldorf

15) Untersuchung zu Metall-Nanopartikeln auf „thermisch reduziertem Graphitoxid“ in Propylencarbonat

L. M. Lekoukeng, *Bachelorarbeit*, WS **2015/2016**, Düsseldorf

IV. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung chemischer Verbindungen

[(BCN)MIm] ⁺	1-Butyronitril-3-Methylimidazolium
[EOH)MIm] ⁺	1-(2-Hydroxyethyl)-3-Methylimidazolium
[AlX ₄] ⁻	Tetrahalogenidoaluminat
[B(CN) ₄] ⁻	Tetracyanoborat
[BF(CN) ₃] ⁻	Tricyanofluoroborat
[BF ₄] ⁻	Tetrafluoroborat
[BMIm] ⁺	1-Butyl-3-Methylimidazolium
[BMMIm] ⁺	1-Butyl-2,3-Dimethylimidazolium
[BuPy] ⁺	1-Butylpyridinium
[EMIm] ⁺	1-Ethyl-3-Methylimidazolium
[HMIm] ⁺	1-Hexyl-3-Methylimidazolium
[NR ₄] ⁺	Tetralalkylammonium
[NTf ₂] ⁻	Bis(trifluormethansulfonyl)imid, Triflatimid
[PF ₆] ⁻	Hexafluorophosphat
[TfO] ⁻	Trifluormethansulfonat
cdt	1,5,9-Cyclododecatrien
CO	Carbonyl
COD	Bis(1,5-cyclooctadien)
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
CTF-1	kovalentes Triazin-Netzwerk (<i>covalent triazine framework</i>)
G	Graphen
GO	Graphenoxid, Graphitoxid
NTf ₂	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid = Triflatimid
PEDOT:PSS	Poly(3,4 Ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat)
PTFE	Polytetrafluorethylen
rGO	reduziertes Graphenoxid, reduziertes Graphitoxid

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung physikalischer Einheiten

°	Grad
°C	Grad Celsius
µL	Mikroliter
µg/cm ²	Mikrogramm pro Quadratcentimeter
A	Ampere (SI-Einheit für Stromstärke)
Å	Angström (1 Å = 100 pm, Längeneinheit)
cm ⁻¹	Wellenzahl
emu	elektromagnetisches Einheitenystem (<i>electro magnetic unit</i>)
eV	Elektronenvolt
g	Gramm (1 g = 10 ⁻³ kg)
h	Stunde (60 min, 3600 s)
Hz	Hertz (1 Hz = 1 s ⁻¹ , SI-Einheit für Frequenz)
K	Kelvin (SI-Einheit der Temperatur, 0 °C = 273.15 K)
kV	Kilovolt
L	Liter
m	Meter
M	Molar (1M = 1 mol/L)
mA	Milliampere
mbar	Millibar
mg	Milligramm
min	Minute (60 s)
mL	Milliliter (10 ⁻³ L)
mm	Millimeter
mol	Mol (SI-Einheit der Stoffmenge, 6.02*10 ²³ Teilchen)
mV	Millivolt
mV/dec	Millivolt pro Dekade (Dekade = logarithmische Einheit, Verhältnis von 10)
mV/s	Millivolt pro Sekunde
nm	Nanometer (10 ⁻⁹ m)
ppm	parts per million
R _{Gas}	Widerstand der Testgasmischung

Abkürzungsverzeichnis

R_{Luft}	Widerstand des Sensorelements in Luft
S	Sensorantwort $S = (R_{\text{Luft}} / R_{\text{Gas}}) * 100 \%$, für reduzierende Gasmischungen $S = (R_{\text{Gas}} / R_{\text{Luft}}) * 100 \%$, für oxidierende Gasmischungen
TOF	Wechselzahl (TOF = mol _{Substrat} / (mol _{Katalysator} * Zeit), SI-Einheit s ⁻¹ <i>turn over frequency</i>)
$T_{\text{rec.}}$	Erholungszeit
T_{res}	Antwortzeit
U/min	Umdrehungen pro Minute
V	Volt
W	Watt

Sonstige Abkürzungen

∅	Durchschnitt
% d. Th.	Prozent der Theorie
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
at.-%	Atomprozent
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (<i>attenuated total reflection</i>)
bzw.	beziehungsweise
CVD	<i>chemical vapor deposition</i>
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
E	entgegen
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy-disperse X-ray analysis</i>)
ESCA	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>Electron spectroscopy for chemical analysis</i>)
fcc	kubisch flächenzentriert
FILs	funktionalisierte ionische Flüssigkeiten
FT	Fourier-Transformation
Gew.-%	Gewichtsprozent
HAADF	(<i>high-angle annular dark field</i>)
hcp	hexagonal dichteste Packung
HER	Wasserstoffbildungsreaktion (<i>hydrogen evolution reaction</i>)

Abkürzungsverzeichnis

HR	hochauflösend (<i>high resolution</i>)
IC	Ionenaustauschchromatographie
IL	ionische Flüssigkeit (<i>ionic liquid</i>)
IR	Infrarotspektroskopie
KFT	Karl-Fischer Titration
LSV	lineare Schleifenvoltametrie (<i>linear sweep voltammetry</i>)
M-NPs	Metall-Nanopartikel
max.	maximal
mol-%	Molprozent
MOS	Metalloxid-Halbleiter (<i>metal oxide semiconductor</i>)
MWI	Mikrowellen-Heizung (<i>microwave irradiation</i>)
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NPs	Nanopartikel
Nr.	Nummer
n-Typ	n = negativ (Elektronen)
OER	Sauerstoffbildungs- (<i>oxygen evolution reaction</i>)
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktionen (<i>oxygen reduction reaction</i>)
p-Typ	p = positiv (Löcher)
P-XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie (<i>X-ray powder diffraction</i>)
RDE	Glassy-Carbon-Scheibenelektrode
Ref.	Referenz
RT	Raumtemperatur
RTIL	Raumtemperatur ionische Flüssigkeit (<i>room temperature ionic liquid</i>)
rWGS	Wassergas-Shift-Reaktion (<i>reverse water-gas-shift</i>)
SAED	Feinbereichsbeugung (<i>selected area electron diffraction</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (<i>scanning transmission electron microscopy</i>)
SPP	Schwerpunktprogramm
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (<i>transmission electron microscopy</i>)
TGA	thermogravimetrische Analyse
TSILs	<i>task specific ionic liquids</i>

Abkürzungsverzeichnis

u.a.	unter anderem
UV	Ultra-Violett
VOC	flüchtige organische Verbindung (<i>volatile organic compound</i>)
Vol.-%	Volumenprozent
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
Z	zusammen
z.B.	zum Beispiel

V. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt *Prof. Dr. Christoph Janiak* für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Überlassung dieser interessanten und herausfordernden Themenstellung. Vielen Dank für die Möglichkeit der Teilnahme an zahlreichen wissenschaftlichen Konferenzen, der Arbeit auf dem *DFG* geförderten *SPP 1708*, den Austausch mit internationalen Kooperationspartnern und den daraus resultierenden gemeinsamen Veröffentlichungen. Ich bedanke mich für die Möglichkeit des Erlernens diverser analytischer Instrumente, insbesondere der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).

Prof. Dr. Christian Ganter danke ich für die Übernahme des Koreferats. Vielen Dank für die Denkanstöße und Ideen im Zuge des wöchentlichen Mitarbeiterseminars.

Allen Mitarbeiter*innen des Arbeitskreises danke ich für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die kollegialen Gespräche. Dem technischen Personal danke ich für die Anfertigung diverser analytischer Messungen. Insbesondere gilt mein Dank *Dr. Juri Barthel* vom *Ernst-Ruska-Zentrum* in Jülich und *Jörg Thomas* vom *Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH* in Düsseldorf für die Einarbeitung und Unterstützung der Messungen an den TEM-Geräten. *Prof. Dr. Weinkauf* mit seiner Mitarbeiterin *Bettina Deckert* danke ich für die Anleitung und Unterstützung bei den XPS-Messungen.

Prof. Dr. Fischer mit seinem Mitarbeiter *Dr. Julius Hornung* von der *TU München* danke ich für die Bereitstellung diverser Präkursormaterialien, der Zusammenarbeit auf dem *SPP 1708* und der gemeinsamen Veröffentlichung. Vielen Dank für die persönliche Einladung an die *TU München*, dem interessanten, wissenschaftlichen Austausch und der spontanen Einladung zum Betriebsausflug.

Prof. Dr. Vladimir Pankov, *Dr. Alexandr Savitsky* und *Dr. Yulyan Haiduk* von der *Belarusian State University* in Minsk, Belarus danke ich für die Durchführung diverser Gas-Messungen mit dem Kompositmaterial Ni@rGO und dem stetigen fachlichen Austausch während des gemeinsamen Publikationsprozesses.

Prof. Dr. Maik Finze und Mitarbeiter*innen von der *Julius-Maximilian-Universität Würzburg* danke ich für die Bereitstellung der Cyanoborat-ILs. Für die Zurverfügungstellung des themisch reduzierten Graphenoxids (rGO) danke ich *Prof. Dr. Rolf Mülhaupt* und Mitarbeiter*innen von der *Albert-Ludwig-Universität* in Freiburg. *Prof. Dr. Xiao-Yu Yang* und Mitarbeiter*innen von der *Wuhan University of Technology*, China bin ich dankbar für die Durchführung der elektrochemischen Messungen meiner Proben.

Danksagung

Meinen guten Freundinnen *Natascha*, *Vera* und *Annika* danke ich für die gemeinsame Studienzeit und die unterhaltsamen Stunden außerhalb der Universität auch über Ländergrenzen hinweg. Meinen ehemaligen Kolleg*innen der AC II *Martha*, *Claudia*, *Johannes* und *Arno* danke ich für die unterhaltsamen Treffen nach Feierabend. Mein besonderer Dank gilt *Katharina Boden*. Danke für deine Freundschaft seit dem ersten Uni-Tag, den vielen schönen Momenten und den guten Gesprächen.

Meiner Familie danke ich für die stetige Unterstützung während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit. Meinen Eltern *Dr. Roswitha Dickenscheid-Simon* und *Dr. Heinrich Simon* danke ich für die Förderung meiner naturwissenschaftlichen Neugier und meinem Interesse an logischem und analytischem Denken.

Mein größter Dank gilt meinem Lebensgefährten *Dr. Daniel Czajkowski*. Vielen Dank für deine Unterstützung, deine aufbauenden Worte und den stetigen Rückhalt in allen Lebenslagen. Ebenfalls gilt mein Dank für deine wertvollen Denkanstöße und Korrekturvorschläge meiner Dissertation.

Danksagung

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nanopartikel	1
1.2	Ionische Flüssigkeiten	4
1.3	Graphen basierende Trägermaterialien	6
1.4	Nickel-Nanopartikel	9
1.5	Nickel/Gallium-Nanopartikel	10
1.6	Semihydrierung	11
1.7	Gas-Messungen	13
1.7.1	Gas-Messungen mit Metalloxid-Halbleitern	14
1.7.2	Gas-Messungen mit Graphenmaterialien	15
1.7.3	Gas-Messungen mit Graphen, Metalloxid-Halbleitern und Metall-Nanopartikeln	16
2	Ziel der Arbeit	18
3	Kumulativer Teil.....	20
3.1	Selected gas response measurements using reduced graphene oxide decorated with nickel nanoparticles	21
3.2	Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide-WO ₃ nanocomposite - a promising candidate for gas sensing.....	35
3.3	Synthesis of nickel/gallium nanoalloys using a dual-source approach in 1-alkyl-3-methylimidazole ionic liquids	55
4	Unveröffentlichter Teil.....	84
4.1	Nickel-Nanopartikel in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten	84
4.1.1	Synthese von [(BCN)MIm][NTf ₂].....	84
4.1.2	Synthese von Nickel-Nanopartikeln in [(BCN)MIm][NTf ₂]	87
4.2	Trägerung von Nickel-Nanopartikeln.....	91
4.2.1	Synthese von Ni@rGO-750.....	92
4.2.2	Synthese von Ni@CTF-1.....	93
4.2.3	Elektrochemische Katalyse.....	96
4.3	NiGa-Nanopartikel aus <i>Single-Source</i> -Präkursoren	97

Inhaltsverzeichnis

4.3.1	Synthese von NiGa-Nanopartikeln aus Ni(GaCp*) ₄	98
4.3.2	Synthese von NiGa Nanopartikeln aus Ni(cdt)GaCp*	101
4.3.3	Synthese von NiGa-Nanopartikeln aus Ni(GaCp*) ₂ (PEt ₃) ₂	102
4.4	Trägerung von NiGa-Nanopartikeln	104
4.4.1	Synthese von NiGa@rGO-400	104
4.4.2	Synthese von NiGa@rGO-750	106
4.4.3	Synthese von NiGa@CTF-1	107
4.5	Experimenteller Teil	110
4.5.1	Arbeitsmethoden	110
4.5.2	Analytische Methoden	110
4.5.3	Verwendete Chemikalien.....	114
4.5.4	Synthesen.....	115
5	Zusammenfassung	123
6	Literaturverzeichnis.....	129

1 Einleitung

1.1 Nanopartikel

Es herrscht großes Interesse in Wissenschaft und Technik an neuen Materialien mit wohldefinierten, kontrollierbaren Eigenschaften, die gleichzeitig kostengünstig und einfach in ihrer Herstellung sind.¹ Nanopartikel haben eine Größe von 1 - 100 nm und können andere chemische und physikalische Eigenschaften als die entsprechenden Bulkmaterialien aufweisen.² Ein bekanntes Beispiel ist die Änderung der optischen Eigenschaften von kolloidalem Gold.³ Bei Nanopartikeln sind ein Großteil der Atome an der Oberfläche zu finden.⁴ Dies ist vorteilhaft für die Anwendung in der Katalyse (siehe Kapitel 1.6 Semihydrierung) und bei Gas-Sensoren (siehe Kapitel 1.7 Gas-Messungen).⁵ Nanopartikel mit einer Größe von unter 5 nm sind nur kinetisch stabil. Durch ihre große Oberfläche und hohe Oberflächenenergie tendieren kleine Nanopartikel zu thermodynamisch bevorzugten größeren Nanopartikeln zu agglomerieren.²

Die Synthese von Metall-Nanopartikeln kann durch eine Reihe verschiedener Methoden in der Gasphase oder in Lösung erfolgen. Metall-Nanopartikel können außerdem auf ein Substrat geträgert (siehe Kapitel 1.3 Graphen basierende Trägermaterialien) oder in eine Matrix eingebunden werden.¹ Bei physikalischen Methoden (*Top-Down*, siehe Abbildung 1) werden Bulkpräkursoren in Nanopartikel zerkleinert.⁶ Dies erfolgt zum Beispiel bei der Nanopartikelsynthese mittels Molekularstrahlen (*molecular beam*) durch ein gezieltes Abtragen einer gewünschten Metallmenge von verbauten Targets durch Sputtern mittels Ionen bzw. Magnetronen oder Verdampfen mittels Laserstrahlen.⁷ Vorteilhaft bei dieser Methode ist, dass keine weiteren Zusatzstoffe neben dem Bulkmaterial nötig sind und so leichter Verbindungen ohne Verunreinigungen synthetisiert werden können. Von Nachteil ist hierbei allerdings, dass die Synthese von Partikeln unter 10 nm schwer zu realisieren ist.⁸ Bei der chemischen Methode (*Bottom-Up*, siehe Abbildung 1) werden Metall-Ionen zu Metall-Atomen reduziert und anschließend durch kontrollierte Aggregation der Atome Nanopartikel gebildet.⁹ Der Vorteil dieser Methode ist die Kontrollierbarkeit der Partikelgröße. Als Nachteil zeigt sich hier die Verunreinigung der Nanopartikel durch Lösemittel oder Stabilisierungsreagenzien.¹⁰

Einleitung

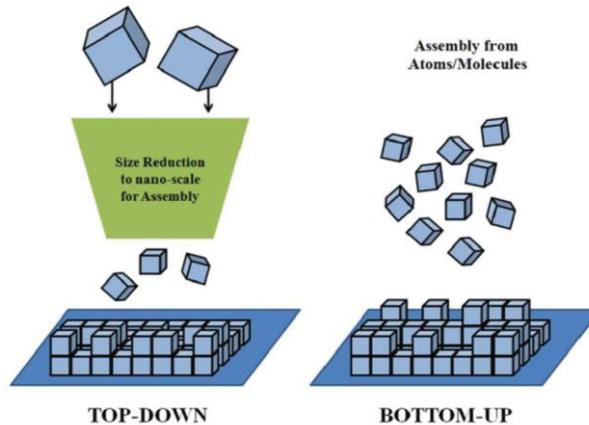
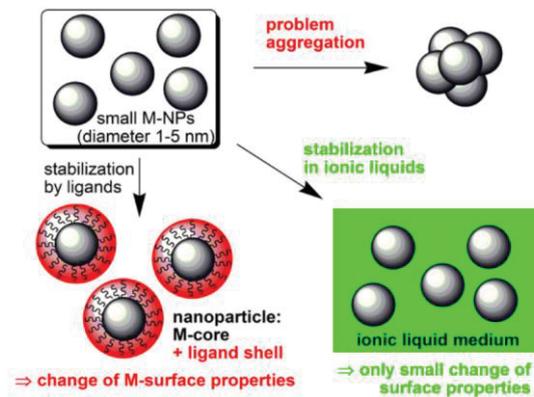


Abbildung 1: Top Down vs. Bottom Up Synthese von Nanopartikeln. Darstellung entnommen aus Ref.¹¹.

Zur Stabilisierung der Nanopartikel in organischen Lösemitteln kommen oberflächenaktive Substanzen wie Citrate, Alkylthiole oder Thioether, sowie Liganden aus Polymeren wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) zum Einsatz.¹² Die Stabilisierung kann elektrostatisch oder sterisch erfolgen.¹³ Durch die Stabilisierung mit Liganden kann es zu einer Änderung der Oberflächeneigenschaft der Nanopartikel kommen.¹⁴ Dies kann beispielsweise einen negativen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften der Nanopartikel haben.¹⁵ Alternativ können ionische Flüssigkeiten als Lösemittel und Stabilisierungsreagenz dienen (Siehe Kapitel 1.2 Ionische Flüssigkeiten).²



Scheme 1. Stabilization of metal nanoparticles (M-NP) through protective ligand stabilizers or in ionic liquids (IL). For the use of color in this graphic the reader is referred to the web version of the article.

Abbildung 2: Stabilisation von Metall-Nanopartikeln durch Liganden oder ionische Flüssigkeiten. Abbildung entnommen aus Ref. ¹⁶.

Die thermische Zersetzung oder die Wasserstoff induzierte Reduktion von niedervalenten Übergangsmetallkomplexen liefert kleine Nanopartikel mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung. Diverse Metallcarbonyl-Komplexe können so einfach und schnell zu den entsprechenden Metall-Nanopartikeln zersetzt werden.^{17,18} Durch die Zersetzung der

Einleitung

Präkursoren mittels Mikrowellenstrahlung kann die Reaktionszeit, von mehreren Stunden bei konventionellem Erhitzen, auf wenige Minuten verkürzt werden.¹⁶

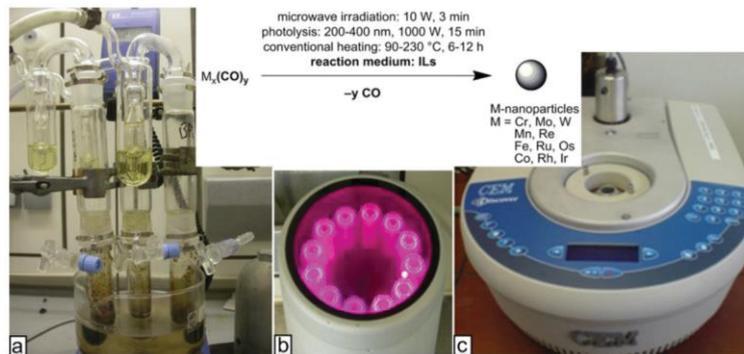


Abbildung 3: a) Konventionelles thermisches Erhitzen von $M_x(CO)_y/IL$ -Dispersion unter Argon im Ölbad. b) UV-Reaktor zur Photolyse c) Kommerzieller Labormikrowellenreaktor zur thermischen Zersetzung mittels Mikrowellenstrahlung. Oben: Vergleich der Reaktionszeiten je nach gewählter Methode a-c. Abbildung entnommen aus Ref. ¹⁶.

Durch die Verwendung von zwei oder mehr Metallen in einem Nanopartikel können die Eigenschaften noch weiter angepasst und gesteuert werden. Die Herausforderung hierbei ist nachzuweisen, ob sich eine homogene Legierung (*alloy*) gebildet hat oder ob die Metalle getrennt voneinander vorliegen (*monometallic mixture*). Außerdem ist es möglich das *Core-Shell* (Kern-Hülle) Partikel oder *fused-clusters* entstehen können.¹⁹ Ein Blick in das Phasendiagramm zweier Metalle kann helfen vorherzusagen, ob eine Legierung erhalten werden kann, da sich nicht alle Metalle gleich gut miteinander mischen.²⁰ Auch können das Redoxpotential und oberflächenaktive Substanzen einen Einfluss auf die Bildung von Legierungen haben.

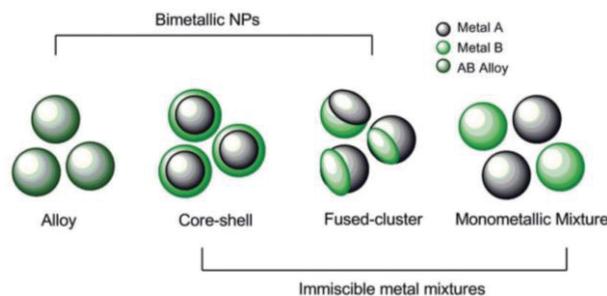


Abbildung 4: Mögliche Ergebnisse der Synthese bimettallischer Nanopartikel. Abbildung entnommen aus Ref.¹⁹.

1.2 Ionische Flüssigkeiten

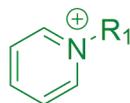
Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze bestehend aus einem Netzwerk schwach koordinierender Anionen und Kationen.²¹ Laut Definition liegt ihr Schmelzpunkt unter 100 °C.²² Ionische Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur flüssig sind, werden als *room temperature ionic liquids* oder RTILs bezeichnet.²³ Durch Untersuchungen der Gitterenergie konnte gezeigt werden, dass der flüssige Zustand bei Raumtemperatur thermodynamisch bevorzugt wird. Dies ist auf die hohe Größe der Ionen und die hohe Konformationsflexibilität der ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen.²⁴ Die hohe Polarität, Ionenladung und Elektrizitätskonstante von ionischen Flüssigkeiten führen zu einem sehr hohen Mikrowellenabsorptionseffizienten, welcher in einem schnellen und effektiven Erhitzen durch Mikrowellenstrahlung resultiert.^{21,25,26}

Die gewünschten Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit kann durch die Variation der Kationen und Anionen gezielt beeinflusst werden. Daher werden sie auch als *designer solvents* bezeichnet.²⁷ Bekannte IL-Kationen umfassen Tetralalkylammonium $[NR_4]^+$, 1-Alkyl-3-Methylimidazolium (z.B. 1-Butyl-3-Methylimidazolium, $[BMIm]^+$), 1-Alkylpyridinium (z.B. 1-Butylpyridinium, $[BuPy]^+$). Typische Anionen von ionischen Flüssigkeiten sind Halogenid-Anionen, Tetrahalogenidoaluminat $[AlX_4]^-$, Tetrafluoroborat $[BF_4]^-$, Hexafluorophosphat $[PF_6]^-$, Trifluormethansulfonat (Triflat, $[TfO]^-$, $[CF_3SO_3]^-$) und Bis(trifluormethylsulfon)imid ($[NTf_2]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$).^{28,29} Die Synthese der beschriebenen ionischen Flüssigkeiten erfolgt in der Regel durch eine zweistufige Synthese. Um die ionische Flüssigkeit $[BMIm][NTf_2]$ zu erhalten, wird zunächst aus 1-Methylimidazol und 1-Chlorbutan die bei Raumtemperatur feste ionische Flüssigkeit $[BMIm][Cl]$ erhalten. $[BMIm][Cl]$ wird anschließend durch einen Anionen-Austausch mit $Li[NTf_2]$ zum gewünschten $[BMIm][NTf_2]$ umgesetzt.^{30,31}

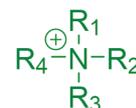
Kationen



1-Alkyl-3-Methylimidazolium

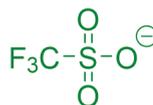


1-Alkylpyridinium

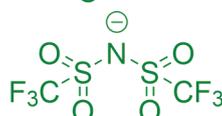


Tetralalkylammonium

Anionen



Trifluormethansulfonat
 TfO^-



Bis(trifluormethylsulfon)imid
 $[NTf_2]^-$

Abbildung 5: Typische Kationen und Anionen kommerziell verfügbarer ionischer Flüssigkeiten.¹⁶

Einleitung

Ionische Flüssigkeiten werden als Lösemittel und Stabilisierungsreagenzien verwendet. Sie verhindern die Agglomeration von Metall-Nanopartikeln durch Stabilisation mittels elektrostatischer und/oder sterischer Wechselwirkungen.³² Die schwach koordinierenden Anionen und Kationen der ionischen Flüssigkeit bilden ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen aus, welches die Nanopartikel stabilisiert und eine Agglomeration verhindert.

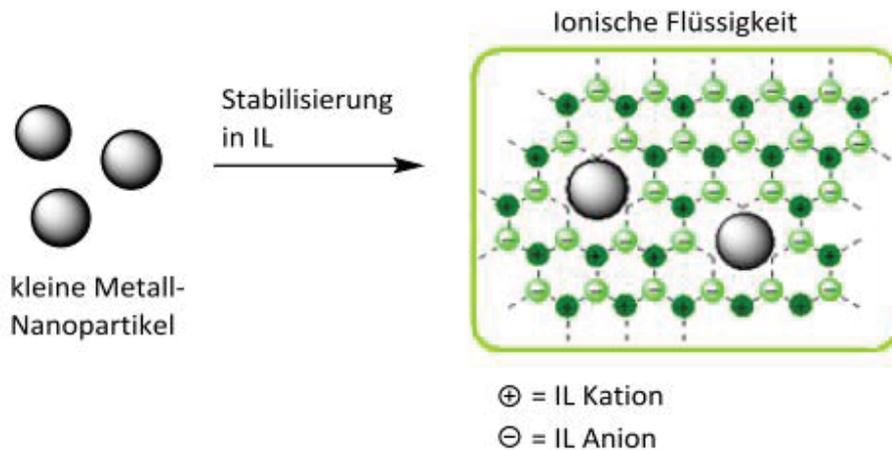


Abbildung 6: Stabilisierung von Metall-Nanopartikeln durch ionische Flüssigkeiten. Darstellung in Anlehnung an Ref.¹⁶.

Die Auswahl der richtigen ionischen Flüssigkeit ist entscheidend für die Kontrolle der Größe der Nanopartikel.^{33,34,35} Die Größe der Nanopartikel kann wiederum einen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben.¹³ Zur Verwendung in der Nanopartikelsynthese von oxidationsempfindlichen Übergangsmetallen ist es wichtig, dass die ionische Flüssigkeit gut getrocknet wird. [BMIm][NTf₂] ist eine hydrophobe ionische Flüssigkeit und durch Trocknung mittels Molekularpumpe kann ein niedriger Wassergehalt leicht erhalten werden. Außerdem ist das [NTf₂]-Anion thermisch sehr stabil und unempfindlich gegenüber Hydrolyse. Im Gegensatz dazu besteht bei fluoridhaltigen Anionen wie [BF₄], [PF₆] und [CF₃SO₃] die Gefahr, dass sich bei der Synthese von Metall-Nanopartikeln statt der reinen Metalle die entsprechenden Metallfluoride, durch Abspaltung von F⁻ aus dem IL-Anion, bilden.^{36, 37, 38}

1.3 Graphen basierende Trägermaterialien

Graphen und auf Graphen basierende Materialien haben eine Reihe von Anwendungsgebieten, beispielsweise können sie als Trägermaterialien für Nanopartikel oder als Gas-Sensoren (siehe Kapitel 1.7 Gas-Messungen) eingesetzt werden. Neben der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffstruktur haben auf Graphen basierende Materialien eine unterschiedliche Anzahl an funktionellen Gruppen auf ihrer Oberfläche. Neben reinem Graphen mit nur wenigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche³⁹ und Graphenoxid (GO) mit zahlreichen funktionellen Gruppen⁴⁰ liefert reduziertes Graphenoxid (rGO) die besten Ergebnisse als Gas-Sensor oder Nanopartikelträgermaterial⁴¹.

Durch chemische oder thermische Reduktion von Graphenoxid kann rGO erhalten werden.⁴² Im *Hummers-* und *Offeman-*Prozess wird zunächst GO aus der Oxidation von Graphit mit Natriumnitrat und Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure gebildet.⁴³ Anschließend werden von GO, durch rapides Erhitzen auf mehrere Hundert Grad Celsius unter Stickstoffatmosphäre, die zuvor eingeführten Sauerstoffgruppen, wie Epoxy, Alkoxy und Aldehyde, teilweise wieder entfernt durch die Bildung von gasförmigem CO und CO₂. Dieser thermische Reduktionsprozess entfaltet (exfoliert) die nun fehlerhafte Graphit-/Graphen-Schicht zu (thermisch) reduziertem Graphit-/Graphenoxid (rGO).⁴⁴ Die Anzahl der verbleibenden Sauerstofffunktionalitäten auf der Oberfläche kann durch die Reduktionstemperatur eingestellt werden. Eine niedrige Temperatur führt dazu, dass mehr Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche von rGO verbleiben. Eine höhere Anzahl an Sauerstofffunktionalitäten führt zu einer besseren Dispersionsfähigkeit von rGO in polaren Lösemitteln, wie beispielsweise Wasser oder Aceton.⁴⁵ Das partielle Entfernen der Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche, sowie Bildung von Defektstellen und Lücken, führt zur annähernden Wiederherstellung der guten Leitfähigkeit vergleichbar zu der von reinem Graphen.⁴¹ Außerdem können die übrigen Gruppen besser als Anker für Metall-Nanopartikel dienen. Eine vollständig reduzierte Graphen-Oberfläche kann nicht bei der Bildung und dem Wachstum von Metall-Nanopartikeln genutzt werden.^{46,47} Die Oberflächenfunktionalitäten sind entscheidend für die Verwendung von rGO als gutes Trägermaterial für Metall-Nanopartikel-Graphen-Komposit-Materialien mit einem hohen Metallgehalt.⁴⁸

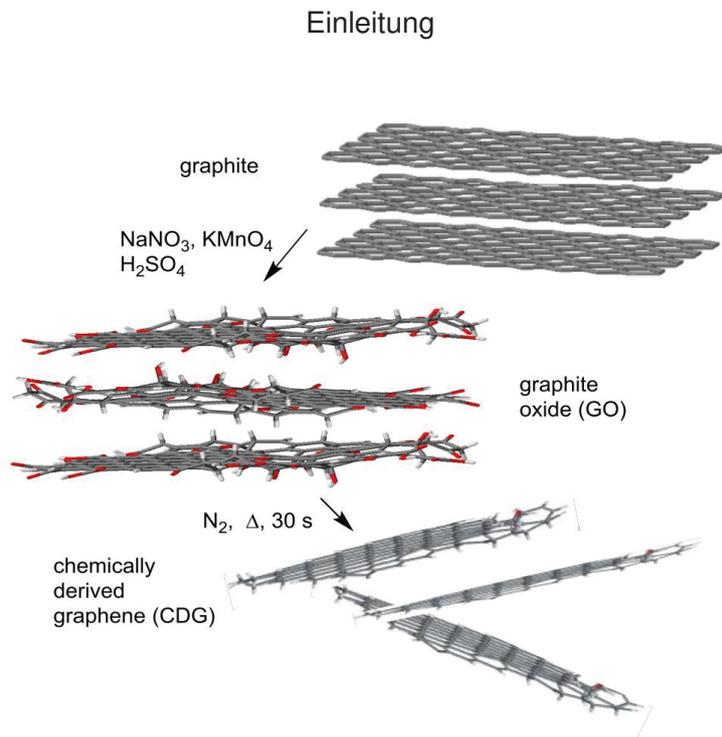


Abbildung 7: Synthese von thermisch reduziertem Graphenoxid (rGO). Darstellung in Anlehnung an Ref. ¹⁷.

Um eine große Oberfläche der Graphen-Schichten zu erhalten, müssen diese entfaltet (exfoliert) werden. Dieses kann durch mechanische Exfoliation oder Sonifikation in Wasser erreicht werden.⁴⁹ Zusätzlich sind Stabilisatoren und oberflächenaktive Substanzen nötig, um eine rückwärtige Aggregation der bereits exfolierten Schichten zu verhindern.⁵⁰ Exfoliation und Stabilisierung von Graphen-Schichten kann in einer Einschnitt-Lösung durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten erhalten werden.⁵¹ Da die Oberflächenspannung von ionischen Flüssigkeiten ähnlich zur Oberflächenenergie von Graphit ist, führt dies zur Exfoliation. Die ionische Natur von ionischen Flüssigkeiten hilft bei der Stabilisation der exfolierten Schichten.⁵¹ Die ionische Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ kann zur Exfoliation von Graphit benutzt werden⁵² und $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ wurde zur Stabilisation von rGO getestet.⁵⁰ $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ ⁴⁹ und $[\text{HMIIm}][\text{PF}_6]$ ⁵³ sind in der Lage Graphen zu stabilisieren. Durch TEM-Aufnahmen kann die faltige Struktur von einzelnen rGO-Schichten nachgewiesen werden.

Graphen kann bei der Synthese von Metall-Nanopartikeln zu deren Stabilisierung dienen. Diese Graphen-Nanopartikel-Hybrid-Materialien bestehen entweder aus Graphen-Nanopartikel-Kompositen^{18,54,46}, bei denen Nanopartikel auf der Oberfläche von Graphen-Schichten dekoriert sind, oder aus Graphen umhüllten Nanopartikeln⁵⁵, bei denen Nanopartikel von Graphen eingewickelt werden. Graphen-Nanopartikel-Komposite können *in situ* durch Wachstum von Nanopartikeln auf der Graphen-Oberfläche oder *ex situ* durch Befestigung von zuvor synthetisierten Nanopartikeln an der Graphen-Oberfläche synthetisiert werden.^{56,57} Die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Graphenmaterialien haben exzellente Ankerfähigkeiten für Nanomaterialien wie metallische Nanopartikel.⁵⁸ Die Synthese durch *in*

Einleitung

situ Reduktion kann durch eine Einschritt-Methode erfolgen. Hier werden Metall-Präkursoren mit GO-Schichten vermischt und gleichzeitig reduziert. So können aus GO und einem Nickel(II)-Präkursormaterial, mit Hilfe eines Reduktionsmittels, simultan Nickel-Nanopartikel synthetisiert und auf Graphen dekoriert werden.⁵⁹ Beispielsweise konnten Nickel-Nanopartikel mit einer Größe von 35 ± 5 nm aus Nickel(II)sulfat auf reinen Graphen-Schichten geträgert werden.⁵⁹

Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösemittel hat den zusätzlichen Vorteil das sie nicht nur die Nanopartikel stabilisieren können und hochgradig mikrowellenaktiv sind, sondern auch die Graphen-Schichten weiter entfalten können, ohne den Zusatz von weiteren Stabilisierungsreagenzien oder Reduktionsmitteln.^{60,61} In vorangegangenen Arbeiten im *Arbeitskreis Janiak* konnten bereits Ruthenium-^{62,17,18}, Rhodium-⁶², Iridium-⁵⁴, Palladium-⁶², Platin-⁴⁶, und diverse Metallfluorid-Nanopartikel³⁶ auf thermisch reduziertem Graphen/Graphitoxid aufgetragen werden. Durch AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) wurde der Metallgehalt auf den rGO-Schichten mit 5-20 Gew.-% bestimmt.³⁶ Die Ru-, Rh- und Ir-Nanopartikel@rGO-Komposite sind wiederverwendbare und hochaktive Hydrierungskatalysatoren für Cyclohexen und Benzol.^{62,18,54} Außerdem kann die Kombination aus Nanopartikeln mit Graphenmaterialien die Sensitivität und Selektivität gegenüber Gasen steigern (siehe Kapitel 1.7 Gas-Messungen).

1.4 Nickel-Nanopartikel

Die Synthese von Nickel-Nanopartikeln erfolgt in der Regel in organischen Lösemitteln durch Reduktionsreagenzien⁶³, thermische Zersetzung^{64,65} oder reduktive Hydrierung^{66,67}. Generell kann bei der Kristallisation von Nickel zwischen der stabileren kubisch flächenzentrierten (*fcc*)⁶⁸ und der weniger stabilen hexagonal dichteste Packung (*hcp*)⁶⁹ unterschieden werden. Die magnetischen Eigenschaften von *fcc*-Nickel-Nanopartikeln sind ähnlich zum entsprechenden Bulk-Nickel mit einer Sättigungsmagnetisierung von 50 emu/g_{Ni} bei 300 K⁷⁰. *Hcp* Nickel-Nanopartikel zeigen sehr schwache magnetische Eigenschaften mit Sättigungsmagnetisierungswerten von unter 1 emu/g_{Ni} bei 300 K.⁷¹ Die magnetischen Eigenschaften, wie die *Curie*-Temperatur, haben einen Einfluss auf die Magnetisierung und magnetische Suszeptibilität. Die *Curie*-Temperatur von reinem Nickel liegt bei 630 K (356.85 °C).⁷² Die Größe der Nanopartikel hat außerdem einen Einfluss auf die *Curie*-Temperatur, denn mit steigender Partikelgröße steigt auch die *Curie* Temperatur.^{73,74}

In organischen Lösemitteln können Nickel-Nanopartikel einfach aus dem Präkursor Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (Ni(COD)₂) synthetisiert werden.⁷⁵ In Ni(COD)₂ liegt das Nickel-Atom in der Oxidationsstufe Null vor und die Zersetzungstemperatur von 60 °C ist niedrig.⁷⁶ Statt organischen Lösemitteln können auch ionische Flüssigkeiten als Lösemittel und Stabilisierungsreagenzien für verschiedene Metall-Nanopartikel aus Metall-Carbonylen⁷⁷ oder Organometall-Komplexen³⁸ genutzt werden. Nickel-Nanopartikel aus Ni(COD)₂ in ionischen Flüssigkeiten können sowohl durch spontane⁷⁸ oder Mikrowellen unterstützte Zersetzung³³ als auch durch Liganden-Hydrierung⁷⁹ erhalten werden. Reine Nickel-Nanopartikel aus der thermischen Zersetzung in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten haben eine Größe von 10 nm.³³

Anwendungen finden Nickel-Nanopartikel in der *Wittig*-Reaktion⁸⁰, *Suzuki*-Kreuz-Kupplung⁸¹ und katalytischen Hydrierungsreaktionen⁸². Die katalytische Aktivität von Nickel-Nanopartikeln kann in Hydrierungsreaktionen von Alkenen⁸³, wie Styrol⁸⁴ oder Chinolin⁸⁵, genutzt werden. Semihydrierungsreaktionen von Alkinen können zur Überhydrierung⁸⁶ oder im Fall von Acetylen zur Polymerisation und Bildung von Oligomeren führen⁸⁷.

1.5 Nickel/Gallium-Nanopartikel

Das Phasendiagramm von Ni/Ga zeigt neun verschiedene Ni/Ga-Phasen.^{88,89,90,91} Bimetallische Nanopartikel, welche Gallium enthalten, sind schwierig durch Ga^{3+} -Präkursoren zu synthetisieren. Gründe dafür sind zum einen das hohe negative Redoxpotential von Ga^{3+} und zum anderen der niedrige Schmelzpunkt von elementarem Gallium, was zu Aggregation führen kann. Während der Synthese von NiGa^{92} - oder PdGa^{92} -Nanopartikeln ausgehend von Ni^{2+} - oder Pd^{2+} -Präkursoren, mit Aminoboranen als Reduktionsmittel, ist die Bildung von Übergangsmetallhydriden als ersten Schritt berichtet worden. Diese Hydride sind in der Lage anschließend den Ga^{3+} -Präkursor zu reduzieren, da sie als Keimbildungszentrum für die Gallium-Atome dienen und unkontrollierte Aggregation des flüssigen Metalls verhindern. Durch Wärmebehandlung kann anschließend das Einphasen-Produkt erhalten werden.⁹²

Der Präkursor GaCp^* (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) enthält neben dem Galliumatom in der Oxidationsstufe +1 nur Kohlenwasserstoffliganden. Es wurde berichtet, dass GaCp^* mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ unter Mikrowellen induzierter Pyrolyse bei 230 °C phasenreine NiGa - und Ni_3Ga -Nanopartikel bildet⁹³. GaCp^* ist laut Literatur in organischen Lösemitteln in Abwesenheit von Wasserstoff thermisch stabil bis 300 °C.⁹⁴ In Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten ist die Zersetzung von GaCp^* auch bei niedrigeren Temperaturen unter 300 °C mit der Hilfe von Übergangsmetallen möglich. Über Reaktionen von Übergangsmetall-Komplexen wird berichtet, dass ein/e H/D-Aktivierung/Austausch am C2-Imidazolium-Kation erfolgt. Der so erzeugte N-Heterozyklische Carbenligand (NHC) ist in der Lage Metallcluster und Nanopartikel zu stabilisieren.⁹⁵ Durch Insertion eines Übergangsmetallzentrums in die C2-H-Bindung des Imidazoliumsalzes, entsteht ein Übergangsmetall-Hydridkomplex.⁹⁶ Schlussendlich führt eine H-Transferreaktion vom Übergangsmetall zu GaCp^* zu einer Freisetzung von Cp^*H ohne die Bildung von zusätzlichem Wasserstoff.⁹⁷

Anwendung finden NiGa -Nanopartikel beispielsweise in der katalytischen Semihydrierung von Alkinen. 14 ± 5 nm große NiGa -Nanopartikel in der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ werden mit einem Alkin-Substrat vermischt und in einem Stahlautoklaven unter 5 bar Wasserstoff bei 120 °C für 3 Stunden zur Reaktion gebracht. So können das terminale Alkin 1-Oktin und das interne Alkin Diphenylacetylen mit einer Ausbeute von 90 % und einer Selektivität von 94 % bzw. 87 % hydriert werden.⁹³

1.6 Semihydrierung

Die komplette Entfernung der Alkine von den Alkenen ist sehr wichtig in der industriellen Olefin-Polymerisationsreaktion. Beispiele sind die Abtrennung von Acetylen von Ethylen^{79,98} oder Phenylacetylenen von Styrol.⁹⁹ Die Anwesenheit von kleinen Mengen Alkin reduziert signifikant die Effektivität von Katalysatoren in nachfolgenden Polymerisationsreaktionen. Semihydrierungsreaktionen sind ein interessanter Weg, um nicht nur Alkine zu entfernen, sondern auch in die entsprechenden polymerisierbaren Alkene umzuwandeln.¹⁰⁰ Bekannte Semihydrierungskatalysatoren sind der *Lindlar*-Katalysator, PdPb@CaCO₃.¹⁰¹ Dieser wird beispielsweise in der Vitamin A Synthese verwendet. Er katalysiert bei milden Reaktionsbedingungen eine Dreifachbindung mit Selektivitäten von über 85 %¹⁰¹ zur Z-konfigurierten Zweifachbindung, hat jedoch den Nachteil, dass er thermisch instabil und schwer zu recyceln ist.¹⁰²

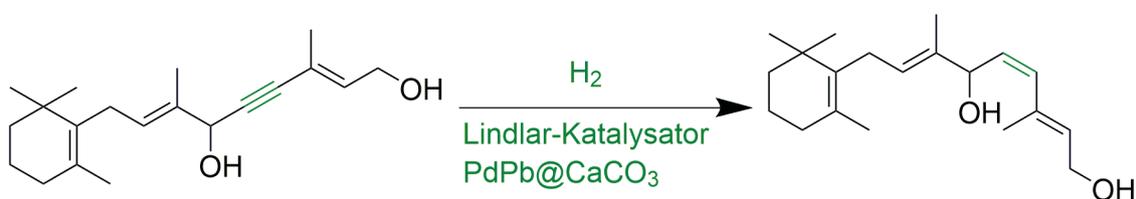


Abbildung 8: Ausschnitt aus der Vitamin A Synthese katalysiert mittels *Lindlar*-Katalysator PdPb@CaCO₃.¹⁰³

Während der Katalyse mit Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten wird oft ein Zweiphasen-System gebildet. Die Nanopartikel sind in der unteren Phase, in den ionischen Flüssigkeiten mit höherer Dichte, dispergiert. Die obere Phase bildet das organische Substrat. Studien zeigen, dass Katalyse in ionischen Flüssigkeiten durch eine begrenzte Diffusion langsamer verlaufen. Folglich wird eine geringere Umsatzrate erhalten als in lösemittelfreien Systemen.¹⁰⁴ Trotzdem erreichen Katalyse-Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten dieselben Selektivitäten. Die ionische Flüssigkeit verhindert zudem die Agglomeration der verwendeten Nanopartikel, so dass der Katalysator über mehrere Zyklen recycelt werden kann.¹⁰⁴

Bimetallische Nanopartikel sind im Vergleich zu monometallischen Nanopartikeln von großem Interesse für den Einsatz in Wissenschaft und Technik. Durch die Verwendung von bimetallic Nanopartikeln können im Gegensatz zu monometallischen Katalysatoren nicht nur die katalytischen Eigenschaften verbessert, sondern auch gänzlich neue Eigenschaften erhalten werden.¹⁰⁵ Bei Semihydrierungsreaktionen kann so durch das Hinzufügen von Hauptgruppenmetallen wie Gallium zu Übergangsmetallen die katalytische Selektivität signifikant erhöht werden. Beispiele hierfür sind PdGa^{106,92,107} und RhGa¹⁰⁸. Intermetallische Nanopartikel, bestehend aus Nickel und Gallium, sind als effektive Katalysatoren in der

Einleitung

Semihydrierungsreaktion experimentell^{93,109} bewiesen und theoretisch¹¹⁰ bestätigt. Ein Vergleich von NiGa (β), Ni₃Ga (α) und Ni₅Ga₃ (δ) in Bezug auf die Fähigkeit CO₂ zu Methanol hydrieren, ergab die höchsten Selektivitäten für Ni₅Ga₃ und NiGa.¹¹¹ Bei 165 °C konnte mit Ni₅Ga₃ (δ) eine 100 %-Selektivität für Methanol nachgewiesen werden.¹¹² Über 220 °C ist Ni₅Ga₃ nicht nur noch aktiver als der konventionelle Cu/ZnO/Al₂O₃ Katalysator, sondern es entsteht außerdem auch weniger CO aus der Wassergas-Shift-Reaktion (*reverse water-gas-shift*, *rWGS*). In Ni₅Ga₃ unterstützen die Gallium-reichen Anteile die Methanol-Synthese, während die Nickel-reichen Anteile sich selbst durch Methanisierung sowie CO-Bildung durch den *rWGS* vergiften.¹¹¹ Zusammenfassend ist zu sagen, dass Ni₅Ga₃ der aktivste Katalysator für die CO₂-Hydrierung ist.^{113,114,115} Die Semihydrierung von Phenylacetylen zu Styrol durch die Katalysatoren NiGa, Ni₃Ga und Ni₅Ga₃ zeigen für Ni₃Ga (α) die höchste Aktivität mit einer Wechselzahl (*turnover frequency*, TOF) von $5.16 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ mit den höchsten Selektivitäten.^{86,93,110,116} Die Wechselzahl berechnet sich aus dem Umsatz pro Zeit:

$$\text{TOF} = \frac{\text{mol}_{\text{Substrat}}}{(\text{mol}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{Zeit})}$$

Bei Semihydrierungsreaktionen von internen Alkinen zu Alkenen können *Z*- oder *E*-Derivate gebildet werden. Die Bildung von *Z*-Alkenen ist durch ihren *Syn*-Additionsstil bevorzugt. Jedoch, kann nach einer anfänglichen *Z*-Alken-Bildung durch Isomerisations-Reaktionen das thermodynamisch stabilere *E*-Alken erhalten werden.^{117,118} Durch Cluster wie [Cp*Ru(COD)Cl] können in der katalytischen Semihydrierungsreaktion die Bildung von ausschließlich *E*-^{104,119,120} oder ausschließlich *Z*^{121,117}-Derivaten gleichermaßen beobachtet werden.¹²² Durch die Verwendung von Metall-Nanopartikeln, wie den bekannten *Lindlar*-Katalysator PdPb@CaCO₃, wird hingegen das *Z*-Alken^{123,124,125,126,127} eher bevorzugt. Zur Bildung von *E*-Alkenen ist die Verwendung eines Tandem-Katalyse-Systems wie Pd₃Pb@SiO₂ + RhSb@SiO₂¹²⁸ nötig. Für die Semihydrierungsreaktion des internen Alkins Diphenylacetylen mit NiGa(O)-Nanopartikeln in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF₄] ist die Bildung einer *Z/E* Mischung von Diphenylethen bekannt.⁹³

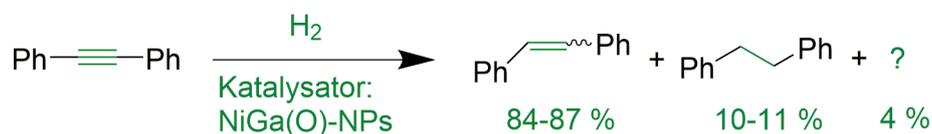


Abbildung 9: Semihydrierung von Diphenylacetylen mit NiGa(O)-Nanopartikeln aus der ionischen Flüssigkeit [BMIm][BF₄] mit einem Umsatz von 82-90 %.⁹³

1.7 Gas-Messungen

Luftverschmutzung ist eine stark diskutierte Thema als größtes Risiko für die menschliche Gesundheit und die Umwelt in den letzten Jahren.^{129,130} Gasförmige Schadstoffe die im Fokus stehen sind oxidierende Gase wie NO₂, NO, N₂O, O₃, Cl₂, reduzierende Gase wie H₂S, NH₃, CO, H₂, SO₂, CH₄, oder weitgehend inerte Gase wie CO₂.^{131,132} Zu den flüchtigen organischen Verbindungen (*volatile organic compounds, VOCs*) gehören Aceton, Ethanol, Formaldehyd.^{133,134} Diese Gase sind entweder industriell Ursprungs oder werden durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen oder Biomasse produziert.^{132,134} Um bereits kleinste Mengen dieser schädlichen Gase zu detektieren sind hoch selektive und sensitive Gas-Sensoren nötig.¹³⁵ Sie sollen nicht nur die Art oder die Konzentration des Gases mit einer schnellen Antwort- und Erholungsrate bestimmen, sondern zu dem auch wenig kosten und einen niedrigen Energieverbrauch haben.¹²⁹

Im Vergleich zu konventionellen Gas-Sensoren sind nanostrukturierte Gas-Sensoren durch ihre erhöhte Oberfläche/Detektionsfläche sensitiver.¹³⁶ Zur Gasdetektion wird am häufigsten der Widerstandsmodus gewählt. Es wird direkt die Änderung des Sensorwiderstands während der Gasexposition gemessen.³⁹ Die Antwort des Halbleitersensors ist das Verhältnis aus dem elektrischen Widerstand in Luft und dem Gasmedium. In Anwesenheit eines reduzierenden Gases (z.B. Aceton oder CO) sinkt der Sensorwiderstand. Im Gegensatz dazu steigt der elektrische Widerstand in Anwesenheit eines oxidierenden Gases (z.B. NO₂).¹³² Generell sind Halbleiter sensitiver gegenüber oxidierenden Gasen als gegenüber reduzierenden Gasen.¹³⁷

Die Sensorantwort (S) berechnet sich aus folgenden Gleichungen mit R_{Luft} als Widerstand des Sensorelements in Luft und R_{Gas} als Widerstand der Testgasmischung.¹³²

$$S = (R_{Luft} / R_{Gas}) * 100 \%, \text{ für reduzierende Gasmischungen}$$

$$S = (R_{Gas} / R_{Luft}) * 100 \%, \text{ für oxidierende Gasmischungen}$$

Gas-Sensormaterialien werden oft auf keramischen Substraten wie Aluminiumoxid geträgert. Dieses besitzt sowohl einen hohen Widerstand als auch eine hohe thermische Leitfähigkeit und ist zudem chemisch inert.^{138,139,140} Die Gas-Messungen können im Durchflussmodus, mit einem kontinuierlichen Gasstrom, oder im statischen Modus, mit einer definierten Menge Testgas in einer geschlossenen Kammer, gemessen werden.

1.7.1 Gas-Messungen mit Metalloxid-Halbleitern

Metalloxid-Halbleiter (*metal oxide semiconductor, MOS*) sind die meistgenutzten Gas-Sensoren.¹⁴¹ Metalloxid-Halbleiter können in *n*-Typ- und *p*-Typ-Halbleiter aufgeteilt werden. Bei *n*-Typ-Halbleitern sind Elektronen die Hauptladungsträger, wohingegen bei *p*-Typ-Halbleitern Löcher die Hauptladungsträger sind.¹³¹ Die Exposition mit einem reduzierenden Gas bewirkt ein Absinken des Widerstands in *n*-Typ-Halbleitern und einen Anstieg des Widerstands in *p*-Typ-Halbleitern. Bei der Exposition mit einem oxidierenden Gas ist das Verhalten umgekehrt.¹³³ Bei einem *p*-Typ-Halbleiter steigt der Widerstand bei der Interaktion mit einem reduzierenden Gas dadurch an, da die negative Ladung des Gases die Konzentration der positiven Ladungsträger (Löcher) reduziert. Die Interaktion mit einem oxidierenden Gas führt zu einem Absinken des gemessenen Widerstands durch den Anstieg der positiven Löcher.¹³³

Metalloxid-Halbleiter haben bestimmte Vorteile, wie eine schnelle Antwortzeit und exzellente Sensitivitäten gegenüber verschiedenen Gasen.⁵⁸ Der größte Nachteil von Metalloxid-Halbleitern liegt in ihrer geringen Selektivität und den hohen Arbeitstemperaturen von 200 - 400 °C, was wiederum einen hohen Energieverbrauch bedeutet.¹³⁶ WO₃ ist ein *n*-Typ-Halbleiter^{142,143} mit großer Bandlücke^{144,145} und guten Sensitivitäten gegenüber NO₂¹⁴⁶ und CO¹⁴⁷.

Metalloxid-Halbleiter-Kontakte (*metal oxide semiconductor junction*) können zwischen zwei *p*-Typ-Halbleitern oder zwei *n*-Typ-Halbleitern (*p-p/n-n*-Homokontakte) oder zwischen einem *p*-Typ-Halbleiter und einem *n*-Typ-Halbleiter (*p-n*-Heterokontakt) gebildet werden.^{131,148} Der Halbleiter NiO ist kein beliebter Gas-Sensor, da er als *p*-Typ-Halbleiter generell eine geringere Gasantwort hat als *n*-Typ-Halbleiter, wie beispielsweise WO₃, ZnO oder SnO₂.^{149,150} Jedoch sind *p*-Typ-Halbleiter ideale Dotierungsreagenzien.¹⁵¹ NiO in Kombination mit WO₃ bildet einen *p-n*-Heterokontakt aus, welches die Gassensitivität signifikant erhöht.¹⁵²

Eine erfolgreiche Art die Leistung von Metalloxid-Halbleiter-Gas-Sensoren zu erhöhen ist das Dotieren mit Übergangsmetallen, Dekoration mit Edelmetallen, die Bildung von Heterokontakten oder eine Größenreduktion der verwendeten aktiven Partikel.^{148,153} Die Dotierung von WO₃ mit Nickel verbessert die Luftfeuchtemessungen im Vergleich zu reinem WO₃. Zurückführend auf die große Anzahl an Elektronen, gespendet durch das Nickel-Atom, die große Oberfläche und die kleinere Bandlückenenergie, zeigt Nickel dotiertes WO₃ eine schnellere Antwort, höhere Sensitivität und eine größere Stabilität als reines WO₃.¹⁵⁴ WO₃ dekoriert mit Palladium-Nanopartikeln auf der Oberfläche kann als verbesserter und wiederverwendbarer NH₃-Gas-Sensor genutzt werden.¹⁵⁵

1.7.2 Gas-Messungen mit Graphenmaterialien

Kohlenstoffbasierte Sensormaterialien zeigen erfolgsversprechende Ergebnisse für verschiedene Gase.¹³⁶ Die Vorteile von Graphen basierten Materialien, wie Graphen (G) und Graphenoxid (Graphitoxid, GO), sind sowohl ihre große Oberfläche, als auch chemische und thermische Stabilität^{156,157,158} (siehe Kapitel 1.3 Graphen basierende Trägermaterialien). Für die Anwendung als Gas-Sensoren ist die richtige Anzahl an Sauerstoff-Funktionalitäten auf der Graphen-Oberfläche entscheidend. Reines Graphen ist ein guter Leiter, jedoch für Gassorption eher inaktiv, da es nur wenige funktionelle Gruppen auf der Oberfläche besitzt, welches die Chemisorption von Gasmolekülen limitiert.^{159,39} Im Gegensatz dazu besitzt GO zahlreiche Sauerstoff-Funktionalitäten und nur wenige verbleibende π -Bindungen und ist daher ein elektrischer Isolator.^{42,40} Durch die Reduktion von GO zu rGO (siehe Kapitel 1.3 Graphen basierende Trägermaterialien) kann die Leitfähigkeit wiederhergestellt werden.⁴¹ Zusätzlich werden Defektstellen und Lücken kreiert.¹⁵⁷ Durch die sehr hohe Oberfläche pro Atom und den hohen Elektronentransport entlang der Graphenschicht hat rGO bei Raumtemperatur eine rapide und starke Antwort gegenüber Gasmolekülen.⁵⁶ Ein Nachteil von rGO Gas-Sensoren ist die lange Erholungszeit durch hohe Bindungskräfte zwischen den Gasmolekülen und dem Graphenmaterial.¹⁶⁰ rGO ist ein *p*-Typ-Halbleiter¹⁵⁸ und kann zur Gas-Messung von niedrigen Konzentrationen von NO₂ bei Raumtemperatur genutzt werden.¹⁶¹

Bei der Herstellung effizienter moderner Gas-Sensoren ist es üblich rGO entweder als Teil einer Mischung mit leitfähigen Polymeren zur Sicherung der Bildung von leitfähigen Filmen bei niedrigen Temperaturen (unter 200 °C) oder als Teil einer Mischung von rGO mit Oxiden zu verwenden.¹⁵⁷ Die Mischung von rGO mit Oxiden wird als Schicht auf ein anorganisches Substrat aufgebracht. Sensoren basierend auf elektrisch leitfähigen Polymeren haben eine signifikant niedrigere Arbeitstemperatur von 20 - 80 °C, im Gegensatz zu 130 - 150 °C bei Mischungen von rGO mit Oxiden.¹⁵⁷

1.7.3 Gas-Messungen mit Graphen, Metalloxid-Halbleitern und Metall-Nanopartikeln

Die Kombination von Metalloxid-Halbleitern mit Graphen-Materialien kann die Gas-Messungsfähigkeiten erhöhen.^{162,41} Der Metalloxid-Halbleiter verhindert, dass Graphen agglomeriert, was wiederum zu einer höheren spezifischen Oberfläche führt. Graphen kann die Größe und Morphologie von Metalloxid-Halbleitern während der Synthese kontrollieren und den Widerstand von Metalloxid-Halbleitern verringern. Dies führt zu einem schnellen Elektronenaustausch während der Oberflächenreaktion des Testgases zwischen dem Metalloxid-Halbleiter und den Elektroden.¹⁶³ Zusätzlich können Metalloxid-Halbleiter und Graphen Kontakte an ihrer Grenzfläche bilden. *p*-Homokontakte werden zwischen NiO und rGO gebildet und erhöhen so die Gasantwort und Sensitivität gegenüber NO₂.¹⁵⁶ Die Kombination aus WO₃ und rGO führt zu *p-n*-Kontakten mit einer höheren NO₂-Antwort bei Raumtemperatur.¹⁶⁴ Generell sind MOS@rGO-Gas-Sensoren selektiver und sensitiver mit einer schnelleren Antwort und kürzeren Erholungsrate bei Raumtemperatur.¹³³

Die Kombination von Nanopartikeln mit Graphen-Materialien erhöht die Sensitivität und Selektivität gegenüber Gasen. Gas-Messungen mit Metall-Nanopartikeln, dekoriert auf Graphen-Materialien, sind bekannt für Edelmetalle wie Palladium und Platin. Pt¹⁶⁵-Nanopartikel und Pd¹⁶⁶-Nanopartikel, dekoriert auf reinem Graphen, erhöhen die Sensitivität gegenüber Wasserstoffgas. Für NO-Gas-Messungen bei Raumtemperatur liefern Pd-Nanopartikel, dekoriert auf rGO, bei kleiner Konzentration die besseren Ergebnisse von NO-Gas. Für eine höhere Konzentration von NO-Gas ist ein Graphen-Pd-rGO-Sensor besser geeignet.¹⁶⁷ Nickel-Nanopartikel, individuell dekoriert auf der Oberfläche von Graphen-Nanoschichten, verbessern die elektrochemische Messung von Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu sowohl Graphen als auch Nickel-Nanopartikeln.¹⁶⁸ Bei der Messung von 10 ppm NH₃-Gas ist für Ni@Graphen die Antwortzeit nur ein Drittel derer von reinem Graphen.¹⁵⁹ Ein Nickel-Graphen-Gas-Sensor wurde beim Test zur Klärung des Einflusses von Tempnern auf die Messung von NH₃-Gas benutzt. Mit von 300 °C bis 600 °C ansteigender Temperatur steigt die Antwort der Kontaktwiderstands (*contact resistance*) von 23 % auf 56 %. Der Kanalwiderstand (*channel resistance*) sank von 23 % auf 6 %. Die Antwort- und Erholungszeiten sanken nach dem Tempnern auf 600 °C signifikant.¹⁶⁹

Der Einfluss von Metall-Nanopartikeln auf die Sensoreigenschaften von Halbleitern kann durch den *Spillover-Effekt* erklärt werden.^{170,171} Bei Metallen mit einer großen Austrittsarbeit der Elektronen wie Ag (4.7 eV), Pd (5.0 eV), Pt (5.3 eV), Ni (4.91–5.1 eV) führt eine große Barrierenhöhe zu einer breiten Sperrschicht.¹⁷² Bei der Interaktion eines Gas-Atoms mit einem M@rGO-Sensor, sinkt die Barrierenhöhe an der Metall-rGO-Grenzfläche aufgrund des

Einleitung

Spillover-Effekts durch einen Elektronentransfer ab. Im Gegensatz zur Verwendung von reinem rGO führt dies zu einem größeren Absinken des Widerstands. Hierbei müssen die verwendeten Nanopartikel einen kleinen Durchmesser aufweisen und gut verteilt mit einer hohen Anzahl in rGO vorliegen. Die große Oberfläche von rGO ist hilfreich bei diesem Effekt. Außerdem kommt es zwischen den Metallatomen und den π -Orbitalen des Graphen zu einer Interaktion, welche die Graphengitter deformiert und Graphenkantendefekte in die Graphenstruktur einführt.¹⁵⁹

Die Gas-Messungsleistung von MOS@rGO kann entweder durch chemisches Dotieren oder durch Kombination mit Übergangsmetallen als ternäre Mischung weiter verbessert werden.¹⁷³ Eisenoxid dotierte WO_3 -Filme zeigen verbesserte NO_2 -Messungen bei Raumtemperatur, wenn eine Schicht 16 nm *p*-Typ-rGO auf den Metalloxidfilm aufgebracht wird.¹⁷⁴ Nickel-dotierte- SnO_2 -Nanopartikel, beladen auf Graphen, erhöhen die Aceton-Antwort bei 350 °C mit steigendem Graphenbeladungslevel (am besten bei 5 Gew.-% Graphen).¹⁷⁵ ZnO-Nanostrukturen, dotiert mit Nickel und rGO, wurden zur Wasserstoffmessung bei 100 °C genutzt.⁴¹

Die Dekoration von Metalloxid-Halbleitern mit Edelmetallen wie Palladium oder Platin verbessert die Sensitivität, Antwortzeit und Arbeitstemperatur von MOS/rGO Systemen.^{143,176} TiO_2 /rGO, dekoriert mit Pd- und Pt-Nanopartikeln, wurde erfolgreich zur Gas-Messung von Wasserstoff eingesetzt.¹⁵³ Die Dekoration von WO_3 /rGO-Nanoschichten mit Pt-Nanopartikeln ergibt eine schnelle Antwort für Aceton bei 200 °C.¹⁷⁷ Mit dem Hinzufügen von Silber-Nanopartikeln zu einer Dispersion aus SnO_2 /rGO bei der Gas-Messung von NO_2 , sank die Arbeitstemperatur von 55 °C auf Raumtemperatur.¹⁷⁸

2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Nickel- und Nickel/Gallium-Nanopartikeln. Die erhaltenen Partikel werden auf ihre Größe, Größenverteilung, Aggregation und Morphologie durch Transmissionselektronenmikroskopie (*transmission electron microscopy, TEM*) untersucht. Energiedispersive Röntgenfluoreszenz (*energy-disperse X-Ray analysis, EDX*) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS*) geben Aufschluss über die Zusammensetzung der Probe. Die kristalline Phase kann durch Röntgenbeugungsmethoden wie Feinbereichsbeugung (*selected area electron diffraction, SAED*) im TEM oder Röntgenpulverdiffraktometrie (*X-Ray powder diffraction, P-XRD*) durch einen Literaturvergleich zugeordnet werden. Ergänzend können magnetische und elektrochemische Messungen Auskunft über die Stoffeigenschaften geben.

Nickel-Nanopartikel können erfolgreich in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten durch mikrowellenunterstützte thermische Zersetzung synthetisiert werden. Graphen-Materialien werden in der Metall-Nanopartikel-Synthese eingesetzt, um die synthetisierten Nanopartikel zu stabilisieren und eine Agglomeration zu verhindern. Nickel-Nanopartikel, geträgert auf thermisch reduzierten Graphenoxid (rGO) in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid [BMIm][NTf₂], soll als Material mit Gas-Sensoreigenschaften getestet werden. Als Testgase werden das oxidierende Gas Stickstoffdioxid (10 ppm in Luft), das reduzierende Gas Kohlenstoffmonoxid (3000 ppm in N₂) und die flüchtige organische Verbindung (*volatile organic compound, VOC*) Aceton (35000 ppm in Luft) gewählt. Das Ni@rGO wird auf ein Keramiksubstrat (Al₂O₃) geträgert und das Polymer Poly(3,4-Ethylendioxythiophen):Poly(Styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) wird als Bindemittel verwendet. Die Ergebnisse der verschiedenen Gase sollen bei verschiedenen Temperaturen verglichen werden. Außerdem soll der Einfluss des Zusatzes von Nickel-Nanopartikel zu rGO-PEDOT:PSS-Polymerkomposit exemplarisch bei der Messung von NO₂-Gas untersucht werden. Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Oxidationsstufe der reinen Nickel-Nanopartikel soll durch Pulverdiffraktometrie geklärt werden.

WO₃ ist ein Halbleiter, welcher gute Eigenschaften als Gas-Sensor zeigt. Als Komposit-Material sind die Kombinationen mit NiO als Teil des WO₃-Gitters, alleine mit Kohlenstoff, Pd-Oberflächen dekoriertes WO₃ (Pd@WO₃) oder Pd- oder Pt@Kohlenstoff@WO₃ bekannt. Nun soll Ni@rGO als erstes Nicht-Edelmetall-Kohlenstoff-Komposit-Material in Kombination mit WO₃ zur Gas-Messung getestet werden. Die Gasantwort von reinem WO₃, rGO/WO₃ und Ni@rGO/WO₃ gegenüber NO₂ und Aceton in Luft sowie CO in N₂ werden untersucht. Der Einfluss der Gaskonzentration soll für 3500 ppm Aceton gegenüber 35000 ppm Aceton für den Sensor Ni@rGO/WO₃ getestet werden. Für CO-Gas wird neben der Antwortzeit auch noch die Erholungszeit des Sensors Ni@rGO/WO₃ bestimmt. Der Einfluss der Wärmebehandlung auf

Ziel der Arbeit

die Oxidationsstufe der reinen Nickel-Nanopartikel soll durch magnetische Messungen und der Bestimmung der *Curie*-Temperatur geklärt werden.

NiGa-Nanopartikel sind bekannt als Katalysator in der Semihydrierung von Alkinen. Die Synthese der NiGa-Nanopartikel soll in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten durch mikrowellenunterstützte Co-Zersetzung der Präkursoren $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) und GaCp^* (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) erfolgen. Es soll sowohl der Einfluss verschiedener Dispersionszeiten vor der Zersetzung der Präkursoren auf die Phasenreinheit als auch der Einfluss der Zersetzungszeit auf die Kristallinität der NiGa-Nanopartikel gezeigt werden. Die erhaltenen NiGa-Nanopartikel sollen nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung in der katalytischen Semihydrierung des internen Alkins 4-Oktin getestet werden und die Sensitivität und Selektivitäten der Umwandlung zum Alken über mehrere Zyklen ermittelt werden. Besonderer Fokus hier liegt auf der Ermittlung der Konfigurationsisomere. Diese Arbeit knüpft an die erfolgreichen Semihydrierungsreaktionen von 1-Oktin und Diphenylacetylen mit NiGa-Nanopartikeln in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborat $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ als Katalysator an.

Weiterführende Untersuchungen mit Nickel-Nanopartikeln sollen in der cyano-funktionalisierten ionischen Flüssigkeit 1-Butyronitril-3-Methylimidazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ erfolgen. Die erhaltenen Partikel sollen auf ihre Größe, Aggregation, Morphologie und Phase mit Nickel-Nanopartikeln aus der nicht funktionalisierten ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ verglichen werden. Neben rGO-400 (synthetisiert aus GO bei 400 °C reduziert) sollen Nickel-Nanopartikel auf weiteren Trägermaterialien rGO-750 (synthetisiert aus GO bei 750 °C reduziert) und CTF-1 (kovalentes Triazin-Netzwerk, *Covalent triazine framework*) geträgert werden und elektrochemische Messungen durchgeführt werden.

Weiterführende Untersuchungen für NiGa-Nanopartikel schließt die Verwendung von *Single-Source*-Präkursoren $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$, $\text{Ni}(\text{cdt})\text{GaCp}^*$ und $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PEt}_3)_2$ ein. Hier liegen die Metalle Nickel und Gallium bereits in einer Präkursorverbindung in einem bestimmten Verhältnis vor. Es soll überprüft werden, ob dies einen Einfluss auf die gebildete Phase der Nanopartikel hat. Des Weiteren sollen NiGa-Nanopartikel auf rGO-400, rGO-750 und CTF-1 geträgert werden.

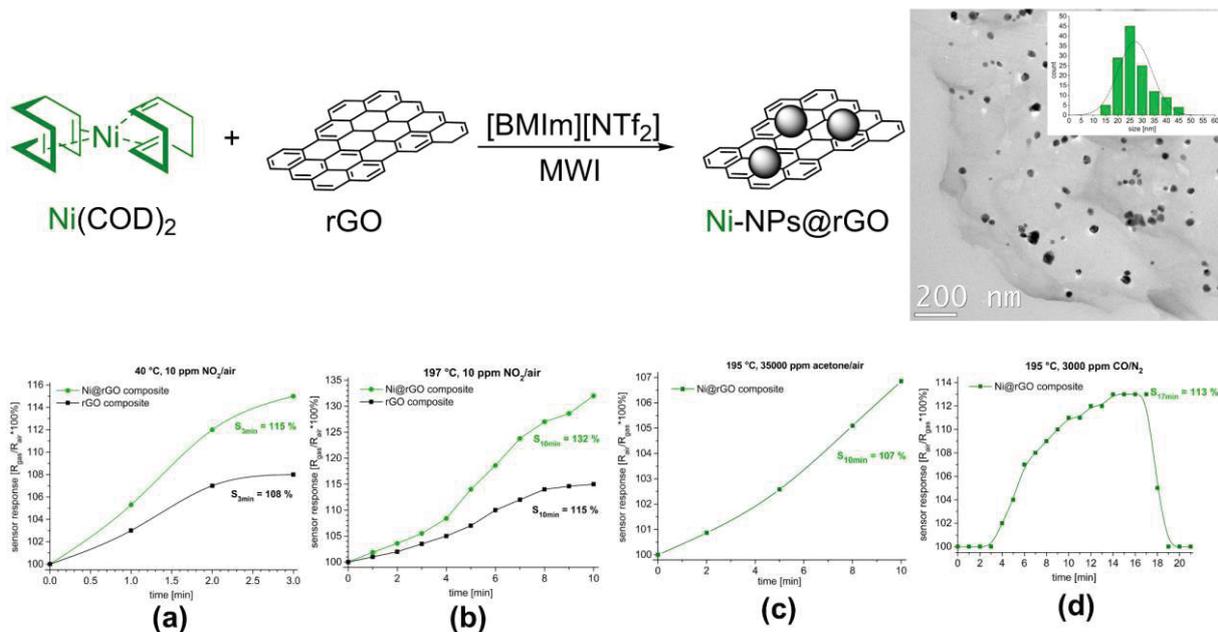
3 Kumulativer Teil

Die Kapitel **3.1**, **3.2** und **3.3** zeigen die Ergebnisse der Dissertation, die erfolgreich als Publikation in internationalen Journalen mit einer Erstautorschaft veröffentlicht wurden. Die Auflistung der Publikationen erfolgt thematisch nach Untersuchungen zu Nickel-Nanopartikeln in Kapitel **3.1** und **3.2**, gefolgt von Untersuchungen zu NiGa-Nanopartikeln in Kapitel **3.3**. Jede Veröffentlichung hat ein eigenständiges Literaturverzeichnis. Die Abbildungen und Tabellen folgen der Nummerierung der jeweiligen Publikation. Jede Publikation wird durch ein *graphical abstract*, eine Kurzfassung und den Eigenanteilen der Autorin eingeleitet. Die Anteile der Co-Autor*innen sind im Abschnitt **Publikationsliste und Anteile an den Publikationen** zu finden.

3.1 Selected gas response measurements using reduced graphene oxide decorated with nickel nanoparticles

Ilka Simon, Yulyan Haiduk, Rolf Mülhaupt, Vladimir Pankov, Christoph Janiak,
Nano Materials Science **2021**.

doi:10.1016/j.nanoms.2021.03.004



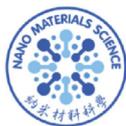
Kurzfassung

Nickel-Nanopartikel konnten auf thermisch reduzierten Graphenoxiden (rGO) in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid [BMIm][NTf₂] durch Mikrowellen-Heizung erhalten werden. Ni@rGO mit dem Polymer Poly(3,4 Ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) als Bindemittel fungierte als elektrischer Sensor (mit den angegebenen Konzentrationen) auf das oxidierende Gas Stickstoffdioxid (10 ppm in Luft), das reduzierende Gas Kohlenstoffmonoxid (3000 ppm in N₂) und die flüchtige organische Verbindung Aceton (35000 ppm in Luft). Die Ergebnisse der verschiedenen Gase wurden bei verschiedenen Temperaturen verglichen, wobei die besten Ergebnisse für NO₂ bei 200 °C erzielt wurden. Darüber hinaus wird für NO₂-Gas gezeigt, dass das Ni@rGO-PEDOT:PSS-Polymer-Komposit bessere Ergebnisse liefert als das Nickel-freie rGO-PEDOT:PSS-Material. Nach der Wärmebehandlung wurde der Oxidationszustand der reinen Nickel(0)-Nanopartikel durch Röntgen-Pulverbeugung bestätigt.

Kumulativer Teil

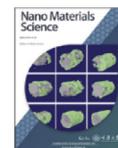
Eigenanteile der Autorin an der Publikation:

- Synthese des Kompositmaterials Ni@rGO und selbständige Charakterisierung (TEM, PXRD) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse. Die TEM-Messungen wurden eigenständig am *Ernst Ruska Zentrum* in Jülich durchgeführt. Auswertung und Verschriftlichung der AAS-Ergebnisse.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] sowie die Auswertung der Ergebnisse.
- Auswertung, graphische Darstellung und Verschriftlichung der Gas-Messungen mit Ni@rGO.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisions Scheins.
- Kommunikation, Projektplanung und finale Abstimmung des Manuskripts mit dem externen Kooperationspartnern *Prof. Dr. Vladimir Pankov* von der *Belarusian State University* in Minsk, Belarus.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „*Nano Materials Science*“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Christoph Janiak*.



Contents lists available at ScienceDirect

Nano Materials Science

journal homepage: www.keaipublishing.com/cn/journals/nano-materials-science/

Selected gas response measurements using reduced graphene oxide decorated with nickel nanoparticles

Ilka Simon^a, Yulyan Haiduk^b, Rolf Mülhaupt^c, Vladimir Pankov^{b,*}, Christoph Janiak^{a,**}

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204, Düsseldorf, Germany

^b Chemical Faculty, Belarusian State University, Lenningradskaya Str. 14, 220050, Minsk, Belarus

^c Freiburg Materials Research Center and Institute for Macromolecular Chemistry, Albert-Ludwigs-University, Freiburg, 79104, Freiburg, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Nickel nanoparticles
Reduced graphene oxide
Gas sensing
Nanocomposite

ABSTRACT

The work reports the synthesis of nickel nanoparticles supported on thermally reduced graphene oxides (rGO) in the ionic liquid [BMIm][NTf₂] through microwave decomposition reaction. Ni@rGO with the polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) as binder was positively tested for its response towards the oxidizing gas nitrogen dioxide (10 ppm in air), the reducing gas carbon monoxide (3000 ppm in N₂) and the volatile organic compound (VOC) acetone (35,000 ppm in air). The results from different gases were compared at different temperatures with the best results for NO₂ at 200 °C. Additionally, it is shown for NO₂ gas that the Ni@rGO-PEDOT:PSS polymer composite gives better results than the rGO-PEDOT:PSS polymer composite. After the heat treatment the oxidation state of pure nickel nanoparticles were confirmed by powder diffraction.

1. Introduction

Air pollution is a highly discussed topic for being one of the biggest risks for human health and the environment in recent years [1]. Gaseous pollutants that are in the focus include oxidizing gases like nitrogen oxide (NO₂, NO, N₂O), reducing gases like carbon monoxide (CO) and volatile organic compounds like acetone [2]. These gases are either industrial origins or produced by burning fossil fuel and biomass [3,4]. To detect even small quantities of these harmful gases, highly sensitive and selective gas sensors are needed [5].

Carbon based sensor materials show promising results for all kinds of gases [6]. The advantages of graphene based materials like graphene (G) and graphene oxide (graphite oxide, GO) are the high surface area, high chemical and thermal stability [7]. For gas sensing the right amount of oxygen functionalities on the graphene surface is necessary. With graphene having only a few functional groups on its surface [8] and GO having numerous functional groups [9], the best graphene based sensors are using reduced graphene oxide (rGO) [10]. rGO can either be chemically or thermally reduced from graphene oxide [11]. This results in a partial removal of oxygen groups from the surface, creation of defects and vacancies, restoring the good conductivity close to pristine graphene [10]. To gain a high surface area the graphene sheets need to be

exfoliated. This can be achieved by mechanical exfoliation or sonication in water [12]. Additionally stabilizers and surfactants are used to prevent backward aggregation of the exfoliated sheets [13]. Exfoliation and stabilization of the graphene sheets can also be achieved in a one-step solution using ionic liquids (ILs) [14]. The close surface tension of ionic liquids to the surface energy of graphite leads to the exfoliation. The ionic nature of the ionic liquids helps with the stabilization of the exfoliated sheets. The ionic liquid [BMIm][NTf₂] is utilized for the exfoliation of graphite [15]. Whereas [BMIm][BF₄] was tested in the stabilization of rGO [13]. [BMIm][PF₆] [12] and [HMIm][PF₆] [16] are used for the stabilization of graphene. A high surface area per atom results in a high electron transport along the sheets, which leads to rapid and high response to gas molecules even at room temperature [17]. rGO is a *p*-type semiconductor [18]. Measurement in the resistance mode shows for the interaction of a *p*-type semiconductor with a reducing gas an increase in resistance because the negative charge reduces the positive charge carrier (hole) concentration. The interaction with an oxidizing gas leads to an increase of positive holes which is shown in a decrease in the measured resistance [17].

The combination of nanoparticles with graphene materials enhance the sensitivity and selectivity towards target gases. These graphene-nanoparticle hybrid materials can either be graphene-nanoparticles

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: pankov@bsu.by (V. Pankov), janiak@uni-duesseldorf.de (C. Janiak).

<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.004>

Received 17 December 2020; Accepted 9 March 2021

Available online xxx

2589-9651/© 2021 Chongqing University. Publishing services by Elsevier B.V. on behalf of KeAi Communications Co. Ltd.

Please cite this article as: I. Simon et al., Selected gas response measurements using reduced graphene oxide decorated with nickel nanoparticles, Nano Materials Science, <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.004>

composites where nanoparticles are decorated on top of the graphene sheets or graphene-encapsulated nanoparticles, where nanoparticles are wrapped or coated with graphene. Graphene nanoparticle composites can be synthesized in situ by growing nanoparticles on the graphene surface or ex situ by attaching pre-synthesized nanoparticles to the graphene surface [19]. Functional groups on the surface of the graphene material have excellent anchoring abilities for the nanomaterials like metallic nanoparticles [20]. Synthesis via in situ reduction can be executed by a one-step method where metal precursors and GO sheets are mixed and simultaneously reduced. Nickel nanoparticles decorated graphene can be synthesized simultaneously from GO and nickel (II)-precursor material using a reducing agent [21].

With the use of microwave irradiation, reducing agents and stabilizing molecules small nanoparticles with a narrow size distribution can be obtained. The use of ionic liquids as solvents has additional advantages because they are highly microwave active, can stabilize nanoparticles and can further exfoliate the graphene sheets without the use of additional stabilizing and reducing agents [22,23]. The synthesis of nickel nanoparticles can be achieved through thermal decomposition [24] or reductive hydrogenation [25]. With the precursor Ni(COD)₂ nickel nanoparticles of 10 nm and below can be synthesized in different ionic liquids without the addition of stabilizing or reducing agents using microwave irradiation [26]. In previous works we and others had successfully deposited ruthenium- [27–29], rhodium- [27], iridium- [30], palladium- [27], platinum- [31], and various metal fluoride nanoparticles [32] on thermally reduced graphene/graphite oxide. The Ru-, Rh- and Ir-nanoparticle@rGO composites were reusable and highly active hydrogenation catalysts towards cyclohexene and benzene [27,29, 30].

Gas sensing with metal nanoparticles decorated on top of graphene materials are known for noble metals like palladium and platinum. Pt-nanoparticles [33] and Pd-nanoparticles [34] decorated on pristine graphene improves the sensitivity towards the hydrogen gas. For NO gas sensing Pd-nanoparticles decorated on rGO is the better gas sensor for small concentrations of NO gas at room temperature. For higher concentrations of NO gas a graphene-Pd-rGO sensor is superior [35]. Ni-nanoparticles individually decorated on the surface of graphene nanosheets improve the electrochemical sensing of carbohydrates in comparison to graphene or nickel nanoparticles alone [36]. In the sensing of 10 ppm NH₃ gas the response time of Ni@graphene is one third of that of pure graphene [37]. A nickel-graphene gas sensor was used to test the influence of thermal annealing in the sensing of NH₃ gas. With increased temperatures from 300 °C to 600 °C the response of the contact resistance increases from 23% to 56%, the channel resistance dropped from 23% to 6%. The response and recovery times were decreased significantly after annealing at 600 °C [38].

In this work a composition material of nickel nanoparticles decorated on rGO was coated on a ceramic substrate (Al₂O₃) with the polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) as binder and the response towards different gases at different temperatures were evaluated. The selected gases are oxidizing gas NO₂ (10 ppm in air), the reducing gas CO (3000 ppm in N₂) and the volatile organic compound (VOC) acetone (35,000 ppm in air). A comparison of rGO-PEDOT:PSS polymer composite vs. Ni@rGO-PEDOT:PSS polymer composite was made for NO₂.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis

All synthesis experiments were performed under nitrogen (grade 99.998 vol.-%) or argon (99.998 vol.-%) with the use of Schlenk ware or an MBraun Glovebox. The precursor compounds and the nickel nanoparticles are air and moisture sensitive. The solvents acetonitrile, *n*-hexane and methylene chloride were dried with over activated aluminum oxide in an MBraun solvent purification device. The solvents 1-

methylimidazole, 1-chlorobutane were dried and distilled under nitrogen from 4 Å molecular sieve and stored over fresh 4 Å molecular sieves under N₂. The water content of the dried solvents was verified to be below 10 ppm through a coulometric Karl Fischer titration with an ANALYTIK JENA AQUA 40.00 titrator. Ni(COD)₂ was obtained from ABCR, stored at -4 °C and used as such.

2.1.1. Preparation of the ionic liquid [BMIm][NTf₂]

Following established literature syntheses, the reaction of 1-methylimidazole with 1-chlorobutane gave [BMIm][Cl] which upon anion exchange with LiNTf₂ yielded the ionic liquid [BMIm][NTf₂] [39,40]. Water was removed from [BMIm][NTf₂] in a turbo molecular pump vacuum (10⁻⁷ mbar) at 80 °C for three days. Coulometric Karl Fischer titration (ANALYTIK JENA AQUA 40.00) gave a residual water content below 10 ppm. The purity of the product was verified by ¹H and ¹³C NMR. The anion and overall IL purity was determined to 99.9% by ion chromatography with a Dionex ICS-1100 (column IonPac® AS22, 4 × 250 mm).

2.1.2. Preparation of rGO

Thermally reduced graphene oxide (rGO) was prepared in a two-step oxidation/thermal reduction process from natural graphite (type KFL 99.5 from AMG Mining AG, formerly Kropfmühl AG, Passau, Germany) as raw material. The graphite oxidation process of Hummers and Offeman was employed [41]. The rGOs was provided by the group of Prof. Rolf Mülhaupt, University of Freiburg. Details for the synthesis and characterization of rGO were reported before [32]. The intermediate graphite oxide, GO was reduced at 400 °C and had an elemental analysis of ~80% C and ~0.8% H. The oxygen content (~19%) was taken as the difference to 100%. rGO was dried in a turbo-molecular pump vacuum at 5·10⁻⁷ mbar at 100 °C for several days.

2.1.3. Preparation of Ni@rGO

Ni(COD)₂ (49.2 mg, 0.178 mmol) and rGO (10 mg) were stirred in the IL [BMIm][NTf₂] (2.0 g) for 2 h in septum-sealed 10 mL CEM microwave-vessels under argon atmosphere. Microwave irradiation (CEM Discover microwave) for 10 min at the power of 50 W at an upper limit temperature of 230 °C then yielded a black dispersion of Ni-nanoparticles on rGO, dispersed in the ionic liquid.

2.2. Characterization

Powder X-ray diffraction, PXRD data were measured on a Bruker D2 Phaser using a flat, low-background Si sample holder and Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$, 35 kV). The scan time from 5 to 100^o 2-theta was 1 h. Nanoparticle samples had been precipitated from the Ni@rGO/ionic liquid dispersion with acetonitrile and the ionic liquid was removed by washing several times with acetonitrile.

Flame atomic absorption spectroscopy, F-AAS for nickel quantification was carried out on a PerkinElmer PinAAcle 900T with an air-acetylene flame. Samples were dissolved by refluxing twice in hot aqua regia (30 mL) and evaporation to dryness. The residues were re-dissolved in aqua regia, filtered and diluted with water to a total volume of 1000 mL to reach a nickel concentration in the optimal concentration range.

Transmission electron microscopy, TEM was performed with a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope [42] operated at 200 kV accelerating voltage or a FEI Titan 80-300 TEM operated at 300 kV accelerating voltage [43]. TEM images were recorded with a Gatan UltraScan 1000P detector. *Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX* mapping for spatially resolved elemental analysis was done with an exposure time of 3 min. The estimated standard deviation for the element contributions in a high-resolution EDX scan was 10–15%. TEM samples were prepared on 200 μm carbon-coated copper grids by drop-casting an acetonitrile diluted Ni@rGO/ionic liquid dispersion. Afterwards the ionic liquid was removed by washing with acetonitrile. The size distribution histogram was derived from at least 50 individual particles whose size was

measured manually or with the aid of the Gatan Digital Micrograph software.

2.3. Gas sensing tests

Gas sensing properties of Ni@rGO on a ceramic substrate (Al_2O_3 , area 3×4 mm) were determined in a home-designed flow type sensing measurement system inside an aluminum chamber with precisely controlled temperature and atmosphere. Pt electrodes were attached to the substrates. The area of the working zone was 2×2 mm, the distance between the electrodes was 0.1 mm. The Pt electrodes were prepared from a sputtered Pt film, using photolithography and lift off processes. A paste based on Ni@rGO powder with the addition of a 2 wt.-% aqueous solution of the conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) was applied to the working area of the substrates by screen-printing method. Screen-printing involves pushing an ink through a porous layer or mesh, which is suitably masked to produce the required layout on the substrate. Samples were dried at 25 °C. To investigate the sensing properties the sensors were introduced in a test chamber with a volume of 120 cm³ with control of the sensor temperature under variable gas concentration (see Supp. Info. for further details). Dry air was used as a reference gas.

3. Results and discussion

3.1. Ni@rGO synthesis and characterization

The precursor bis(cyclooctadiene)nickel(0) [Ni(COD)₂] is well-suited and has been described before for the soft wet-chemical synthesis of nickel nanoparticles in ionic liquids (IL) [26]. Microwave irradiation is the heating method of choice for ionic liquids to induce the thermal decomposition of various organometallic complexes. The ionic charge, polarity and dielectric constant of ionic liquids lead to very high microwave absorption efficiencies which result in rapid and effective heating by microwave irradiation [44,45,46]. During formation of the nanoparticles the ionic liquid stabilizes them and can also assist in the further exfoliation of the rGO sheets [47].

The hydrophobic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [BMIm][NTf₂] was chosen as reaction medium as it can be readily prepared with a low water content, unlike [BF₄]-containing ionic liquids. Moreover, the [NTf₂]⁻ anion is thermally and hydrolytically very stable without the danger of forming NiF₂, as this may occur in fluorosulfonic ionic liquids with [BF₄], [PF₆] or [CF₃SO₃] anions [32, 48,49].

The oxidation of graphite with NaNO₃ and KMnO₄ in conc. H₂SO₄ by the Hummers and Offeman process [41] yields graphite oxide, GO. When this GO is rapidly heated to several hundred degree centigrade under a nitrogen atmosphere, the introduced oxygen (epoxy, alcohol, aldehyde) groups are partially removed again with concomitant formation of CO and CO₂ gas. This thermal reduction process also exfoliates the now defective graphite/graphene sheets [50] and gives (thermally) reduced graphite/graphene oxide (rGO). The amount of remaining oxygen functionalities can be adjusted by the reduction temperature. The lower the temperature, the more oxygen is retained in the rGO. The more oxygen functionalities the better is the dispersibility of rGO in polar solvents, e.g., in water or acetone [51] and the better the anchoring and interaction with metal nanoparticles on the rGO surface. Totally reduced graphene surfaces do not provide functional sites for the nucleation and growth of metal nanoparticles [31,52]. It is its surface functionalization which renders rGO as a good support material for metal nanoparticle-graphene composites with high metal content [53].

Neat nickel nanoparticles were prepared before in [BMIm][NTf₂] (from Ni(COD)₂) and had an average diameter of 11 ± 2 nm [26]. Nickel nanoparticles from nickel (II)sulfate deposited on pristine graphene sheets could be obtained with a size and dispersion of 35 ± 5 nm [21].

Because of the oxyphilic nature of nickel metal nanoparticles it is

important to work under water-free conditions. Therefore, all reactants (rGO, IL) were carefully dried at elevated temperature under ultra-high turbo-molecular pump vacuum ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar) for several days and solvents were dried over activated aluminum oxide. Wherever possible the residual water content was controlled by Karl-Fischer titration. When for example the rGO was dried under normal oil-pump vacuum (10^{-3} mbar) only, nickel oxide, NiO was formed upon decomposition of Ni(COD)₂ in the presence of this obviously still not sufficiently dried rGO (see Supp. Info.)

The Ni@rGO composite was prepared by microwave induced heating from the decomposition of Ni(COD)₂ in the presence of rGO in [BMIm][NTf₂] from which a dispersion of 0.5 wt.-% nickel nanoparticles and 0.5 wt.-% rGO in the ionic liquid was then obtained. The amount of 0.5 wt.-% rGO could not be exceeded as otherwise the ionic liquid dispersion would become too highly viscous.

The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern shows the reflexes for hexagonal nickel (Fig. 1a). Transmission electron microscopy (TEM) images exhibit spherical and partly faceted nickel nanoparticles (Fig. 1b). The particles have a size of 25 ± 5 nm (Fig. 1c). The particle size of Ni@rGO had increased in comparison to neat nickel nanoparticles from [BMIm][NTf₂] (11 ± 2 nm) [26].

The TEM-images reveal the well-known wrinkled structure of rGO (Fig. 2a). The nickel nanoparticles were deposited on top and in between the rGO sheets (Fig. 2b). There was no indication of non-supported particles elsewhere on the grid. rGO sheets were already used successfully as supporting material for various metal [29–31] and metal fluoride [32] nanoparticles. As an alternative to rGO sheets supporting nanoparticles, the rGO could also form a cladding structure surrounding the nanoparticles [54]. The close-up TEM-image show, however, that there is no indication of a cladding structure of rGO around the nickel nanoparticles (Fig. 2c).

From atomic absorption spectroscopy (AAS) the nickel content for Ni@rGO was determined to 8 wt.-%. A metal loading on reduced graphene oxides between 5 and 20% has been reported [32].

In order to investigate phase changes occurring with the nickel particles in the Ni@rGO composite after its heat treatment in the study of sensor properties (250 °C), the following model experiment was performed. The original Ni@rGO composite was annealed at a temperature of 250 °C for 2 h. The determined powder pattern shows reflexes for hexagonal nickel (Fig. 3).

3.2. Gas sensing tests with Ni@rGO on Al₂O₃ substrates

To evaluate the gas response of Ni@rGO, ceramic substrates (Al_2O_3) were used. Alumina substrates are most commonly used for sensors, because the sensor substrate must have a high resistance, high thermal conductivity and chemical inertness [55–57]. The tested gases were the oxidizing gas NO₂ (10 ppm in air), the reducing gas CO (3000 ppm in N₂) and the VOC acetone (35,000 ppm in air). It is known that semiconductor sensors are generally characterized by a higher sensitivity to oxidizing gases than to reducing gases [58]. Therefore, higher concentrations of CO and acetone were applied. Dry air was used as a reference gas. The electrical resistance was measured for the testing gas mixture and air. *Sensor response (S)* was calculated according to equations with R_{air} as resistance of the sensor element in the air and R_{gas} as resistance in the test gas mixture [3].

$$S = (R_{\text{air}} / R_{\text{gas}}) * 100\%, \text{ for reducing gas mixtures.}$$

$$S = (R_{\text{gas}} / R_{\text{air}}) * 100\%, \text{ for NO}_2 / \text{air mixture.}$$

The CO/air mixture was measured in flow mode. In the case of NO₂ and acetone, a static mode was used, in which a given amount of gas was introduced into a sealed chamber. The chamber volume was 120 cm³. The response time can be seen in the presented figures.

For the manufacture of efficient modern gas sensors, it is customary to use rGO either as part of compositions with conducting polymers to

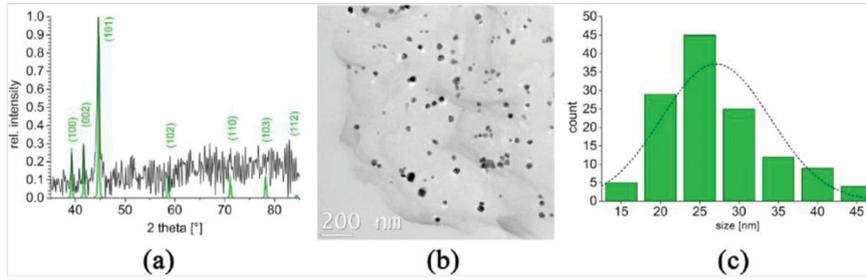


Fig. 1. (a) Powder X-ray diffraction pattern, (b) TEM-image and (c) particle size distribution of Ni@rGO from the decomposition of Ni(COD)₂ in the presence of carefully dried rGO in [BMIm][NTf₂] (green reflexes in the PXRD pattern in (a) indicate Ni metal from COD 9008509, Ni space group: *P* 6₃/*mmc*). Particle size distribution in (c) is 25 ± 5 nm.

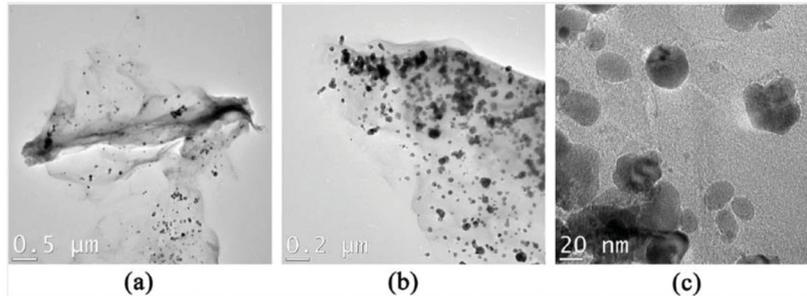


Fig. 2. TEM-images of Ni@rGO from the decomposition of Ni(COD)₂ in the presence of carefully dried rGO in the IL [BMIm][NTf₂]. (a) Wrinkled structure of rGO with nickel nanoparticles. (b) Nickel nanoparticles supported on top and in between the rGO sheets. (c) Close-up of nickel nanoparticles.

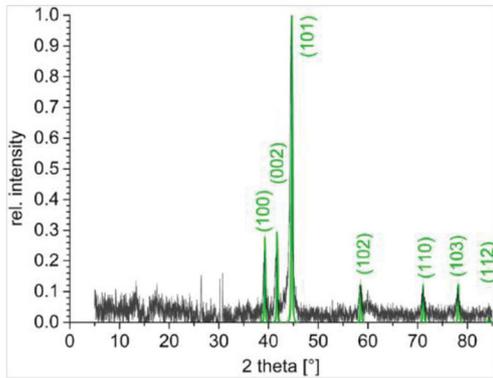


Fig. 3. Powder X-ray diffraction pattern of nickel Ni@rGO from 0.5 wt.-% dispersion of Ni(COD)₂ in [BMIm][NTf₂] after annealing at 250 °C for 2 h (green reflexes in the PXRD pattern indicate Ni metal from COD 9008509, Ni space group: *P* 6₃/*mmc*).

ensure the formation of a conductive film coating at low temperatures (up to 200 °C), or as part of a composition of rGO with oxides [59]. The composition of rGO with oxides are applied as a layer onto an inorganic substrate. Sensors based on electrically conductive polymers have a significantly lower operating temperature of 20–80 °C versus 130–350 °C for composition of rGO with oxides [59]. PEDOT:PSS was used as a

binder that ensures the adhesion of rGO powder to the substrate, and also provides electrical conductivity between rGO sheets in the layer. During the measurements, the samples were thermostated in the temperature range of 20–220 °C. The temperature dependence of the electrical resistance of the rGO-polymer composite is shown in Fig. 4.

It turned out that the electrical resistance of the compositions is sensitive to low concentrations of NO₂ at temperatures of less than 100 °C (Fig. 5a). Within 3 min of exposure to a mixture of 10 ppm NO₂ in air at

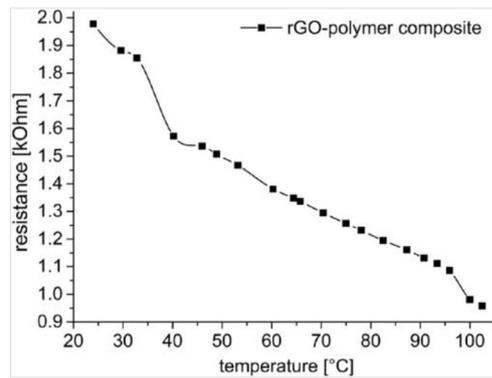


Fig. 4. Resistance of rGO-PEDOT:PSS polymer composition depending on temperature in the range of 20–110 °C in air.

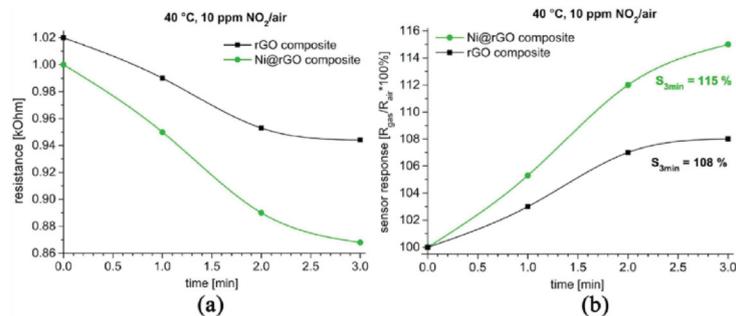


Fig. 5. Dependence of electrical resistance (a) and sensor response (b) of the Ni@rGO (green) and rGO (black) PEDOT:PSS composite on the time of exposure to a gas-air mixture containing 10 ppm NO₂. Response time: 3 min.

40 °C, the sensor response was $S = 108\%$ for the rGO-PEDOT:PSS polymer composite and $S = 115\%$ for the Ni@rGO-PEDOT:PSS composite (Fig. 5b), which is already of practical interest. For example, semiconductor metal oxide sensors exhibit a comparable sensor response, but at higher temperatures, above 100 °C [60]. The nature of gas response in our case corresponds to *p*-type conductivity (a decrease in resistance when exposed to an oxidizing gas).

In our measuring chamber, based on an estimate of the extrapolation of the NO₂ concentration value to the minimum value of the acceptable detectable signal, the detection limit should be ~ 1 ppm. This is less than and therefore provides an enhancement over the limit reported in works of single-layer graphene [61], WO₃ + rGO [62], SnO₂ + rGO [63], rGO + ZnO [64], SnO₂ + rGO [65], WO₃ + rGO [11] or GR/PMMMA [66]. At the same time, compared to studies of graphene [67], rGO/(FeCl₃ + Fe₂O₃) [68], GO + Cs [69] or ozone-treated graphene [70] our NO₂ detection limit turned out to be higher. For studies of multilayer graphene [71] or NiO + rGO [7] the detection limit for NO₂ was similar to ours.

The response time of 3 min for film type sensors is very low. Lower values were noted only in studies of rGO + NiO [7] and rGO + ZnO [64]. In all the other references cited above, the response time of the sensors is longer compared to ours with up to 60 min for single-layer graphene [61]. The closest response time to our value of 180 s is given for a graphene-polymer composition [66] with a response time of 170 s.

At temperatures above 110 °C, the polymer contained in the composition irreversibly loses its conductive properties and already performs only the role of an adhesive additive (Fig. 6).

At temperatures above 100 °C, the electrical resistance of the gas-sensitive layer formed after thermal destruction of the polymer was measured. The gas-sensitive layer was previously subjected to stabilization annealing at 210 °C for 2 h. The sensor response of electrical resistance was determined for a mixture of 35,000 ppm acetone vapor in air at 195 °C (Fig. 7), 3000 ppm CO in nitrogen at 195 °C (Fig. 8), 10 ppm NO₂ in air at 197 °C (Fig. 9). The response time and recovery time determined under the dynamic conditions of the experiment for an atmosphere of 3000 ppm CO in nitrogen are $T_{res} \sim 17$ min and $T_{rec} \sim 2$ min, respectively.

The nature of the gas response of the material after thermal destruction of the polymer and stabilization annealing of the gas-sensitive layer corresponds to *n*-type conductivity (an increase in resistance when NO₂ is applied and a decrease in resistance when reducing agent vapors occurs).

It should be noted that the ternary material mixture system based on the conductive polymer PEDOT:PSS is not a simple combination. In order to realize the synergistic effect of various materials, process compatibility, morphology, structure etc. should be taken into account. For example, when detecting gases of a reducing nature from the group of hydrocarbons, CO, acetone etc. with film-type sensors containing

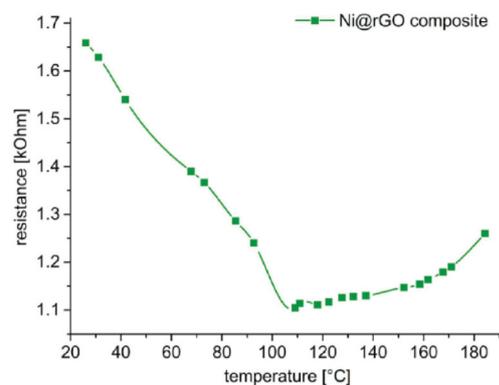


Fig. 6. Electrical resistance of Ni@rGO-PEDOT:PSS polymer composition, depending on temperature in the range of 20–190 °C in air.

graphene and polymer, it turns out that the response and recovery times are usually lower than for gases of an oxidizing nature [17]. At the same time, for sensors of graphene-metal oxide structures, such a difference almost does not exist. The same is observed for our sensors.

There are not many publications devoted to sensors of film structures of metal@graphene with polymer. For our system Ni@rGO-PEDOT:PSS polymer which was used for the analysis of the gases NO₂, CO and the vapor acetone, we are not aware of previous publications to the best of our knowledge. Therefore, there remains only an opportunity to compare the operation of sensors in terms of their conditions, their composition and analyzed gases as close as possible. It should be borne in mind that the operating conditions of our sensors for CO and acetone differ significantly from those found in the literature [17,59] at the present time. Although, for example, when detecting for NO₂ our sensor in terms of the response parameter (response $\sim 130\%$) is even similar to the indicators of the sensor of ZnO-graphene composition (response $\sim 135\%$) [64]. The response time in our case for CO is about 12 min. In comparison, functionalized rGO gives a response in 4 min, while using only 30 ppm CO at room temperature [72]. In the case of acetone, after 10 min of exposure, a saturation of the sensor response curve in our case is not observed, therefore, it is not possible to assume the true value of the response and response time. The response can be significantly higher than 107%. We have only succeeded in showing the very fact that the sensitivity of the Ni@rGO-PEDOT:PSS polymer film system to acetone is quite sufficient for practice. From the review in Ref. [59] we also see that

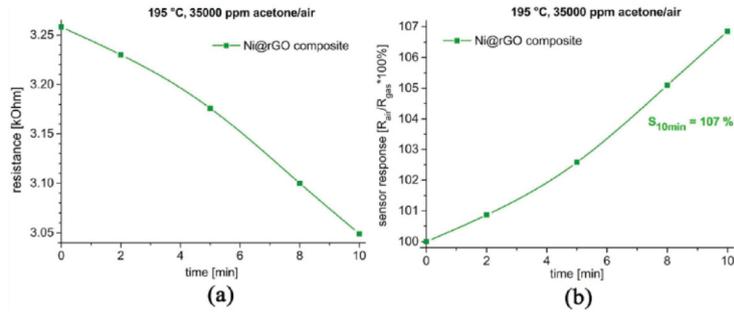


Fig. 7. Dependence of electrical resistance (a) and sensor response (b) of the Ni@rGO-PEDOT:PSS composite on the time of exposure to a gas-air mixture containing 35,000 ppm acetone vapor.

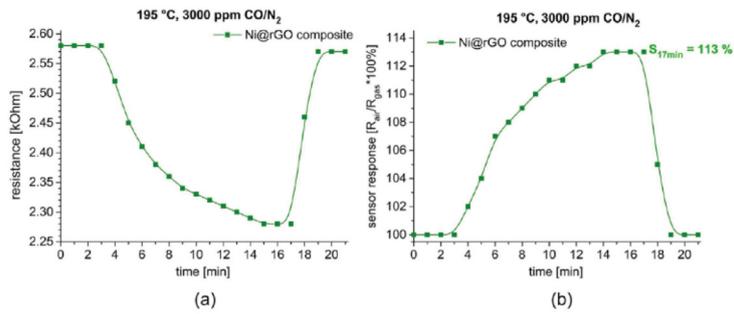


Fig. 8. Dependence of electrical resistance (a) and sensor response (b) of the Ni@rGO-PEDOT:PSS composite on the time of exposure to a gas mixture containing 3000 ppm CO in nitrogen. Response time: ~17 min, recovery time: ~2 min.

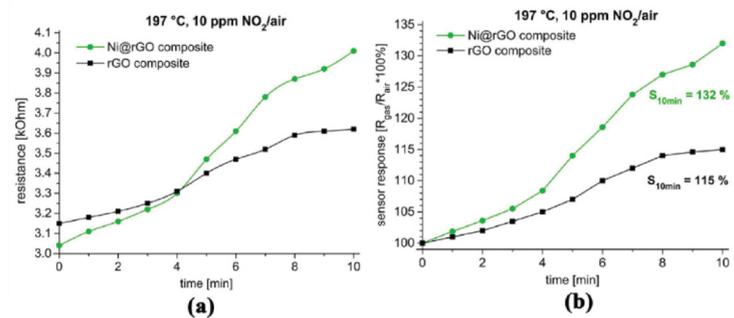


Fig. 9. Dependence of electrical resistance (a) and sensor response (b) of the Ni@rGO-(green) and rGO-(black) PEDOT:PSS composite on the time of exposure to a gas-air mixture containing 10 ppm NO₂ in air. Response time: ~10 min.

low response times are characteristic for sensors made of metal oxide compositions (for example, ref. [73] - 4 s, ref. [74] - 10 s), and in all cases of graphene-polymer compositions this value is significantly higher (ref. [75] - 18 min, ref. [76] - 5 min). Thus, in summary, we can say that in terms of NO₂ our system looks among the best, while in terms of reducing gases it is difficult to make a comparison due to different experimental conditions.

When considering the possible mechanism for the influence of nickel on the sensor properties, in addition to selective catalytic activity, it is

also possible to draw on the existing explanation for the interaction of clusters of metal particles with a semiconductor. This interaction is called the spillover effect [77,78]. It is known that for metals with a large work function of electrons, such as Ag (4.7 eV), Pd (5.0 eV), Pt (5.3 eV), a large barrier height leads to a wide depletion zone. For nickel the work function is 4.91–5.1 eV [79]. When interacting with a gas atom, the barrier height at the Ni@rGO interface decreases due to the spillover effect (electron transfer), which leads to a greater decrease in resistance than in the case of rGO alone. For these processes to be effective, nickel particles

must be very small in diameter, there should be a large number of particles and the nickel particles should be evenly distributed in the rGO volume. In addition, the effect can be enhanced by a large specific surface area of the material, which is the case for rGO. Moreover, it is possible that the interaction between nickel and graphene is the main reason for the faster response and higher sensitivity of the Ni@rGO contact resistance compared to rGO resistance. It was reported that the interaction between nickel atoms and π -orbitals in graphene strongly distorts the graphene lattice and will introduce graphene edge defects into the graphene lattice [37].

4. Conclusion

Through investigations of the structure and composition and most importantly the properties, neat Ni@rGO nanocomposites were found to be promising materials with high-effective sensing abilities that enable the construction of elements for gas sensors with enhanced properties. Thus, it was found that the studied Ni@rGO-PEDOT:PSS composite material is sensitive to gases of various chemical nature, and, to a much greater extent, to oxidizing gases (NO_2). A comparison with the metal-free rGO-PEDOT:PSS polymer composite shows that the Ni@rGO-PEDOT:PSS composite gives better results for NO_2 gas. The results of the measurements already allow us to suggest regimes for the formation of gas-sensitive layers of Ni@rGO for commercially available low-power film sensors using substrates of Al_2O_3 . The thermal stability of nickel nanoparticles after heat treatment was confirmed by powder diffraction.

Acknowledgements

Authors are thankful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support within the priority project SPP 1708 through grant Ja466/31-1, Ja466/31-2. We thank the Ernst Ruska-Centre (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany) and Dr. Juri Barthel for access to the TEM facility and technical support under project number ER-C-D-066 and in the core-facilities program through grant MA 1280/40-1.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.004>.

References

- [1] F.-L. Meng, Z. Guo, X.-J. Huang, *Trends Anal. Chem.* 68 (2015) 37–47, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.02.008>.
- [2] D. Nunes, A. Pimentel, A. Gonçalves, S. Pereira, R. Branquinho, P. Barquinha, E. Fortunato, R. Martins, *Semicond. Sci. Technol.* 34 (2019) 43001–44001, <https://doi.org/10.1088/1361-6641/ab011e>.
- [3] K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siriwong, V. Kruefu, A. Wisitsorant, A. Tuantranont, S. Phanichphant, *Sens. Actuatur. B Chem.* 160 (2011) 580–591, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.08.032>.
- [4] G. Jeevitha, R. Abhinayaa, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, P. Meena, V. Mounasamy, S. Madanagurusamy, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 1799–1811, <https://doi.org/10.1039/C9NA00048H>.
- [5] W. Tian, X. Liu, W. Yu, *Appl. Sci.* 8 (2018) 1118–1138, <https://doi.org/10.3390/app8071118>.
- [6] S.S. Varghese, S. Lonkar, K.K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala, *Sens. Actuatur. B Chem.* 218 (2015) 160–183, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.062>.
- [7] T. Le Hoa, H.N. Tien, H. van Luan, J.S. Chung, S.H. Hur, *Sens. Actuatur. B Chem.* 185 (2013) 701–705, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.050>.
- [8] S. Basu, P. Bhattacharyya, *Sens. Actuatur. B Chem.* 173 (2012) 1–21, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.092>.
- [9] J. Zhang, H. Lu, C. Yan, Z. Yang, G. Zhu, J. Gao, F. Yin, C. Wang, *Sens. Actuatur. B Chem.* 264 (2018) 128–138, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.026>.
- [10] V.S. Bhati, S. Ranwa, S. Rajamani, K. Kumari, R. Raliya, P. Biswas, M. Kumar, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 11116–11124, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17877>.
- [11] P.-G. Su, S.-L. Peng, *Talanta* 132 (2015) 398–405, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.034>.
- [12] X. Zhou, T. Wu, K. Ding, B. Hu, M. Hou, B. Han, *Chem. Commun.* 46 (2010) 386–388, <https://doi.org/10.1039/b914763b>.
- [13] B. Zhang, W. Ning, J. Zhang, X. Qiao, J. Zhang, J. He, C.-Y. Liu, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5401–5403, <https://doi.org/10.1039/c0jm01029d>.
- [14] V.V. Chaban, E.E. Fileti, *RSC Adv.* 5 (2015) 81229–81234, <https://doi.org/10.1039/C5RA16857K>.
- [15] X. Wang, P.F. Fulvio, G.A. Baker, G.M. Veith, R.R. Unocic, S.M. Mahurin, M. Chi, S. Dai, *Chem. Commun.* 46 (2010) 4487–4489, <https://doi.org/10.1039/c0cc00799d>.
- [16] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamiglio, S.B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, A. Mariani, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3428–3431, <https://doi.org/10.1039/C0JM02461A>.
- [17] D. Sun, Y. Luo, M. Debligny, C. Zhang, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 2832–2844, <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.264>.
- [18] S. Mao, G. Lu, K. Yu, Z. Bo, J. Chen, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3521–3526, <https://doi.org/10.1002/adma.201000520>.
- [19] P.T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, K.-B. Lee, *Chem. Rev.* 115 (2015) 2483–2531, <https://doi.org/10.1021/cr500537t>.
- [20] Y. Xia, R. Li, R. Chen, J. Wang, L. Xiang, *Sensors* 18 (2018) 1456–1477, <https://doi.org/10.3390/s18051456>.
- [21] W. Qu, H. Bao, L. Zhang, G. Chen, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 15746–15752, <https://doi.org/10.1002/chem.201202913>.
- [22] T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2084, <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.
- [23] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* 18 (2005) 275–297, <https://doi.org/10.1002/poc.863>.
- [24] F. Davar, Z. Fereshteh, M. Salavati-Niasari, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 797–801, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.121>.
- [25] A.P. LaGrow, B. Ingham, M.F. Toney, R.D. Tilley, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 16709–16718, <https://doi.org/10.1021/jp405314g>.
- [26] S. Wegner, C. Rutz, K. Schütte, J. Barthel, A. Bushmelev, A. Schmidt, K. Dilchert, R.A. Fischer, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 6330–6340, <https://doi.org/10.1002/chem.201605251>.
- [27] K. Gotoh, K. Kawabata, E. Fujii, K. Morishige, T. Kinumoto, Y. Miyazaki, H. Ishida, *Carbon* 47 (2009) 2120–2124, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.052>.
- [28] D. Marquardt, C. Vollmer, R. Thomann, P. Steurer, R. Mülhaupt, E. Redel, C. Janiak, *Carbon* 49 (2011) 1326–1332, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.066>.
- [29] R. Marcos Esteban, K. Schütte, D. Marquardt, J. Barthel, F. Beckert, R. Mülhaupt, C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects* 2 (2015) 28–34, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2015.07.002>.
- [30] R. Marcos Esteban, K. Schütte, P. Brandt, D. Marquardt, H. Meyer, F. Beckert, R. Mülhaupt, H. Kölling, C. Janiak, *Nano-Struct. Nano-Objects* 2 (2015) 11–18, <https://doi.org/10.1016/j.nano.2015.07.001>.
- [31] D. Marquardt, F. Beckert, F. Pennetreau, F. Tölle, R. Mülhaupt, O. Riant, S. Hermans, J. Barthel, C. Janiak, *Carbon* 66 (2014) 285–294, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.002>.
- [32] A. Schmitz, K. Schütte, V. Ilievski, J. Barthel, L. Burk, R. Mülhaupt, J. Yue, B. Smarsly, C. Janiak, *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 (2017) 2474–2483, <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.247>.
- [33] A. Kaniyoor, R. Imran Jafri, T. Arockiadoss, S. Ramaprabhu, *Nanoscale* 1 (2009) 382–386, <https://doi.org/10.1039/b9nr00015a>.
- [34] M.G. Chung, D.-H. Kim, D.K. Seo, T. Kim, H.U. Im, H.M. Lee, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T.J. Kang, Y.H. Kim, *Sens. Actuatur. B Chem.* 169 (2012) 387–392, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.031>.
- [35] W. Li, X. Geng, Y. Guo, J. Rong, Y. Gong, L. Wu, X. Zhang, P. Li, J. Xu, G. Cheng, M. Sun, L. Liu, *ACS Nano* 5 (2011) 6955–6961, <https://doi.org/10.1021/nn201433r>.
- [36] W. Qu, L. Zhang, G. Chen, *Biosens. Bioelectron.* 42 (2013) 430–433, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.11.011>.
- [37] Q. Li, W. Liu, G. Cao, X. Li, X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 108 (2016) 221604–221607, <https://doi.org/10.1063/1.4952619>.
- [38] H. Wu, Q. Li, X. Bu, W. Liu, G. Cao, X. Li, X. Wang, *Sens. Actuatur. B Chem.* 282 (2019) 408–416, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.066>.
- [39] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168–1178, <https://doi.org/10.1021/ic951325x>.
- [40] A.K. Burrell, R.E.D. Sesto, S.N. Baker, T.M. McCleskey, G.A. Baker, *Green Chem.* 9 (2007) 449–454, <https://doi.org/10.1039/b615950h>.
- [41] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339, <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [42] M. Luysberg, M. Heggen, K. Tillmann, Ernst Ruska-centre for microscopy and spectroscopy with electrons, FEI Tecnai G2 F20, *JLSRF J. Large-scale Res. Facil.* 2 (2016) A77, <https://doi.org/10.17815/jlsrf-2-138>.
- [43] A. Thust, J. Barthel, K. Tillmann, Ernst Ruska-centre for microscopy and spectroscopy with electrons, FEI Titan 80-300 TEM, *JLSRF J. Large-scale Res. Facil.* 2 (2016) A41, <https://doi.org/10.17815/jlsrf-2-66>.
- [44] J. Dupont, J.D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1780–1804, <https://doi.org/10.1039/b822551f>.
- [45] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* 112 (2000) 3926–3945, [https://doi.org/10.1002/1521-3757\(20001103\)112:21<3926::AID-ANGE3926>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20001103)112:21<3926::AID-ANGE3926>3.0.CO;2-U).
- [46] *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3772–3789, doi:10.1002/1521-3773(20001103)39:21%3C3772::AID-ANIE3772%3E3.0.CO;2-5.
- [47] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (2004) 341–350, <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000300002>.
- [48] C. Janiak, Metal nanoparticle synthesis in ionic liquids, in: J. Dupont, L. Kollár (Eds.), *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 17–53.
- [49] K. Schütte, J. Barthel, M. Endres, M. Siebels, B.M. Smarsly, J. Yue, C. Janiak, *ChemistryOpen* 6 (2017) 137–148, <https://doi.org/10.1002/open.201600105>.

- [49] 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.* 9 (2018) 1881–1894, <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.180>.
- [50] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240, <https://doi.org/10.1039/b917103g>.
- [51] F.J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1136–1144, <https://doi.org/10.1002/adfm.201102888>.
- [52] G. Goncalves, P.A.A.P. Marques, C.M. Granadeiro, H.I.S. Nogueira, M.K. Singh, J. Grácio, *Chem. Mater.* 21 (2009) 4796–4802, <https://doi.org/10.1021/cm901052s>.
- [53] C.V. Pham, M. Eck, M. Krueger, *Chem. Eng. J.* 231 (2013) 146–154, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.007>.
- [54] M. Ma, J. Zhang, W. Shen, S.J. Guo, *Solid State Electrochem.* 23 (2019) 2969–2977, <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04390-7>.
- [55] S.C. Lee, H.Y. Choi, S.J. Lee, W.S. Lee, J.S. Huh, D.D. Lee, J.C. Kim, *Sens. Actuator. B Chem.* 138 (2009) 446–452, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.064>.
- [56] T. Kida, A. Nishiyama, M. Yuasa, K. Shimanoe, N. Yamazoe, *Sens. Actuator. B Chem.* 135 (2009) 568–574, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.09.056>.
- [57] S.J. Ippolito, S. Kandasamy, K. Kalantar-zadeh, W. Wlodarski, *Sens. Actuator. B Chem.* 108 (2005) 154–158, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.11.092>.
- [58] N. Barsan, D. Koziej, U. Weimar, *Sens. Actuator. B Chem.* 121 (2007) 18–35, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047>.
- [59] T. Wang, D. Huang, Z. Yang, S. Xu, G. He, X. Li, N. Hu, G. Yin, D. He, L. Zhang, *Nano-Micro Lett.* 8 (2016) 95–119, <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0073-1>.
- [60] X. Chu, T. Hu, F. Gao, Y. Dong, W. Sun, L. Bai, *Mater. Sci. Eng. B* 193 (2015) 97–104, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.011>.
- [61] R. Pearce, T. Iakimov, M. Anderssons, L. Hultman, A.L. Spetz, R. Yakimova, *Sens. Actuator. B Chem.* 155 (2011) 451–455, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.046>.
- [62] S. Srivastava, K. Jain, V.N. Singh, S. Singh, N. Vijayan, N. Dilawar, G. Gupta, T.D. Senguttuvan, *Nanotechnology* 23 (2012) 205501–205507, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/20/205501>.
- [63] X. Liu, J. Cui, J. Sun, X. Zhang, *RSC Adv.* 4 (2014) 22601–22605, <https://doi.org/10.1039/C4RA02453B>.
- [64] S. Liu, B. Yu, H. Zhang, T. Fei, T. Zhang, *Sens. Actuator. B Chem.* 202 (2014) 272–278, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.05.086>.
- [65] H. Zhang, J. Feng, T. Fei, S. Liu, T. Zhang, *Sens. Actuator. B Chem.* 190 (2014) 472–478, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.067>.
- [66] C. Lee, J. Ahn, K.B. Lee, D. Kim, J. Kim, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5459–5462, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.095>.
- [67] F. Yavari, E. Castillo, H. Gullapalli, P.M. Ajayan, N. Koratkar, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 203120, <https://doi.org/10.1063/1.4720074>.
- [68] Y. Dong, X. Zhang, X. Cheng, Y. Xu, S. Gao, H. Zhao, L. Huo, *RSC Adv.* 4 (2014) 57493–57500, <https://doi.org/10.1039/C4RA10136g>.
- [69] C. Piloto, M. Notarianni, M. Shafiei, E. Taran, D. Galpaya, C. Yan, N. Motta, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 1073–1081, <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.120>.
- [70] M.G. Chung, D.H. Kim, H.M. Lee, T. Kim, J.H. Choi, D.K. Seo, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T.J. Kang, Y.H. Kim, *Sens. Actuator. B Chem.* 166–167 (2012) 172–176, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.036>.
- [71] H. Choi, H.Y. Jeong, D.-S. Lee, C.-G. Choi, S.-Y. Choi, *Carbon Lett.* 14 (2013) 186–189, <https://doi.org/10.5714/Cl.2013.14.3.186>.
- [72] D. Panda, A. Nandi, S.K. Datta, H. Saha, S. Majumdar, *RSC Adv.* 6 (2016) 47337–47348, <https://doi.org/10.1039/C6RA06058G>.
- [73] F. Liu, X. Chu, Y. Dong, W. Zhang, W. Sun, L. Shen, *Sens. Actuator. B Chem.* 188 (2013) 469–474, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.06.065>.
- [74] Z. Jiang, J. Wang, L. Meng, Y. Huang, L. Liu, *Chem. Commun.* 47 (2011) 6350–6352, <https://doi.org/10.1039/c1cc11711d>.
- [75] N. Hu, Y. Wang, J. Chai, R. Gao, Z. Yang, E.S.-W. Kong, Y. Zhang, *Sens. Actuator. B Chem.* 163 (2012) 107–114, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.01.016>.
- [76] B. Chen, H. Liu, X. Li, C. Lu, Y. Ding, B. Lu, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 1971–1975, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.101>.
- [77] A. Sholehah, D.F. Faroz, N. Huda, L. Utari, N.L.W. Septiani, B. Yulianto, *Chemosensors* 8 (2020) 2, <https://doi.org/10.3390/chemosensors8010002>.
- [78] M. Hübner, D. Koziej, J.-D. Grunwaldt, U. Weimar, N. Barsan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 13249–13254, <https://doi.org/10.1039/c2cp41349c>.
- [79] S. Halas, T. Durakiewicz, *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 10815–10826, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/48/005>.

Supporting Information

Selected gas response measurements using reduced graphene oxide decorated with nickel nanoparticles

Ilka Simon,^[1] Yulyan Haiduk,^[2] Rolf Mülhaupt,^[3] Vladimir Pankov,^{*,[2]} and Christoph Janiak^{*,[1]}

¹ 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

² Chemical Faculty, Belarusian State University, Lenningradskaya str. 14, 220050 Minsk, Belarus

Email: Vladimir Pankov – pankov@bsu.by

³ Freiburg Materials Research Center and Institute for Macromolecular Chemistry, Albert-Ludwigs-University Freiburg, 79104 Freiburg, Germany

* Corresponding author

Ilka Simon: ilka.simon@uni-duesseldorf.de

Yulyan Haiduk: j_hajduk@bk.ru

Rolf Mülhaupt: rolf.muelhaupt@makro.uni-freiburg.de, rolfmuelhaupt@web.de

Synthesis of NiO@rGO

In the following attempted preparation of Ni@rGO the rGO had only been dried under normal oil-pump vacuum (10^{-3} mbar) for several days.

A nickel@rGO composite should have been prepared by microwave induced heating from the decomposition of Ni(COD)₂ in the presence of rGO in [BMIm][NTf₂] from which a dispersion of 0.5 wt.-% Ni-nanoparticles and 0.5 wt.-% rGO in the ionic liquid was then obtained. The amount of 0.5 wt.-% rGO could not be exceeded as otherwise the ionic liquid dispersion would become too highly viscous.

The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of the showed the formation of nickel oxide instead of the desired nickel metal (Figure).

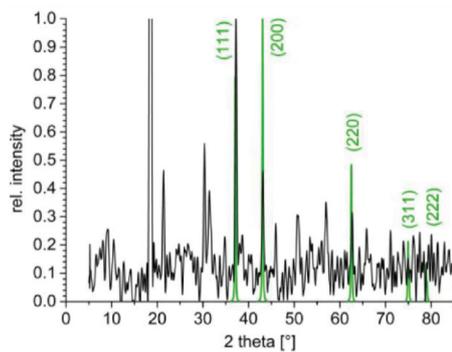


Figure S1: Powder X-ray diffraction pattern of nickel oxide nanoparticles@rGO from the decomposition of Ni(COD)₂ in the presence of rGO in [BMIm][NTf₂]. (NiO space group: $Fm\bar{3}m$) (green reflexes indicate NiO; the strong reflection at 19° 2 theta stems from rGO).

The TEM-images in Figure 2a and b show non-spherical, faceted NiO nanocrystals supported on rGO with a size distribution of 25 ± 10 nm (Figure c). All nanoparticles in the sample were

found deposited on rGO flakes. There was no indication of non-supported particles elsewhere on the grid.

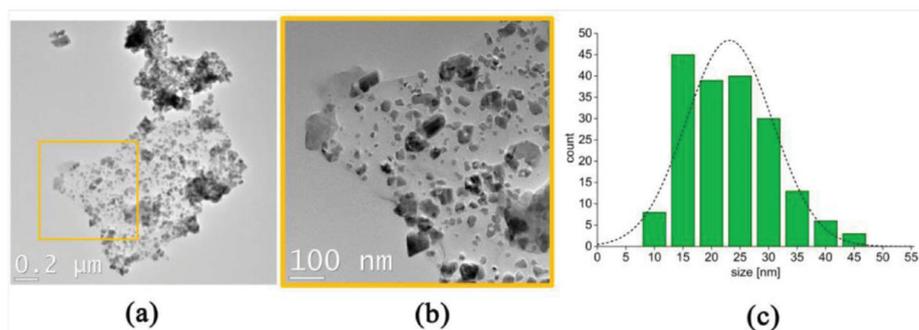


Figure S2: (a), (b) TEM-images and (c) particle size distribution of nickel oxide nanoparticles@rGO from the decomposition of Ni(COD)₂ in the presence of rGO in [BMIm][NTf₂]. Particle size: 25 ± 10 nm.

From AAS (atomic absorption spectroscopy) the nickel content for NiO@rGO was determined to 7 wt.-%.

Gas sensing tests – further information

To carry out the experiments, we had gas cylinders with calibrated mixtures of gases for CO at our disposal. Therefore, the sensitivity to CO was measured in a dynamic regime using a CO/N₂ flow gas mixture. The CO/N₂ mixture was fed at a rate of 2 L/h during 10 min.

For NO₂ and acetone the measurement procedure was carried out in a stationary regime in a precisely controlled atmosphere (10 ppm NO₂ and 35,000 ppm acetone in air) according to the method proposed in Ref. ¹. The sensing element was placed into a preheated and thermostabilized chamber. Then calibrated testing gas mixtures were injected into the chamber and measurements at the chosen temperature were carried out.

In the stationary regime, the flanges of the measuring cell have rubber plugs through which the required amount of analyte is injected from a microdispenser with a needle.

To determine parameters such as T_{rec.} and T_{res.} in this stationary regime the operation of purging the cell with air would be necessary. For this, the cell flanges need to be replaced with other flanges. The temperature at which the measurements were carried out in the stationary mode excludes quick manipulations with these flanges. Even at room temperature, it takes 1

Kumulativer Teil

to 2 minutes to partially disassemble the chamber and replace the flanges with plugs with flanges with air purge pipes. Therefore, it was practically impossible to measure the relaxation time in a heated cell. Even at room temperature, at best, the measurement procedure will be incorrect, since the possible recovery time is comparable to the time of manipulations with the cell components.

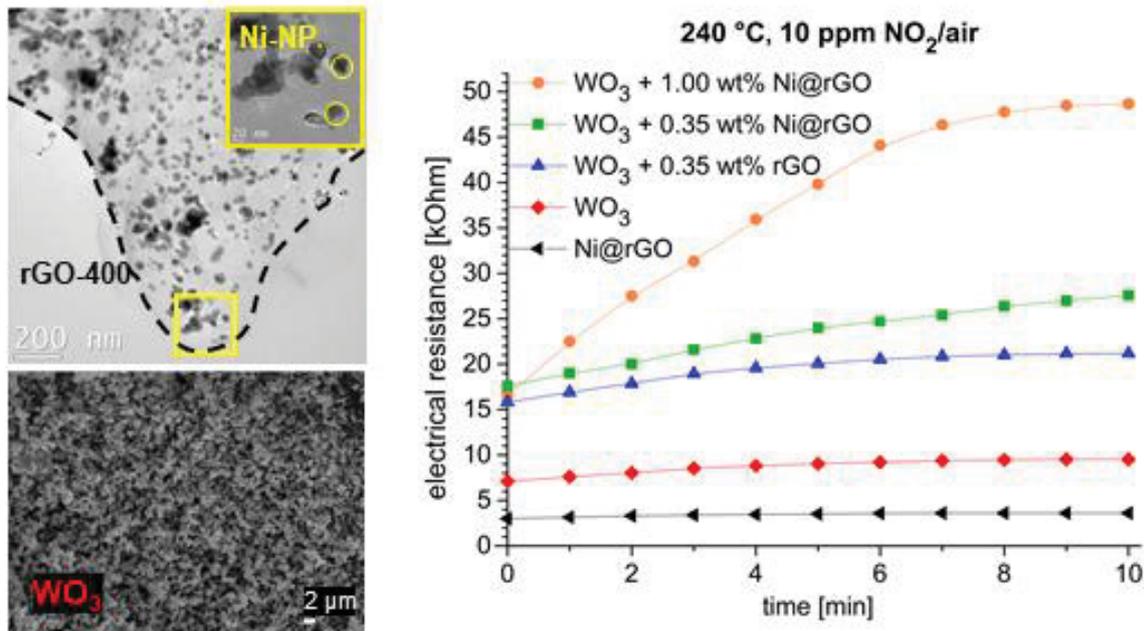
¹ Krechmar, S.; Bezpachenko, V.; Mishekin, A. Simple way to obtain calibration gas mixtures. Industrial Laboratory, Diagnostics of Materials 2008, 75, 21-22.

3.2 Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide-WO₃ nanocomposite - a promising candidate for gas sensing

Ilka Simon, Alexandr Savitsky, Rolf Mülhaupt, Vladimir Pankov, Christoph Janiak

Beilstein J. Nanotechnol. **2021**, *12*, 343–353.

doi:10.3762/bjnano.12.28



Kurzfassung

Diese Publikation berichtet zum ersten Mal von der Kombination von WO₃-Sensorelementen mit einem Nicht-Edelmetall-Kohlenstoff-Komposit, genauer gesagt einem Nickel-Metall-Nanopartikel-Kohlenstoff-Komposit (Ni@rGO). Bei früheren Arbeiten mit WO₃ wurde entweder NiO (als Teil des WO₃-Gitters) oder Kohlenstoff allein oder mit einer Pd-Oberfläche dekoriertes WO₃ (Pd@WO₃) oder Pd- oder Pt@carbon@WO₃ verwendet. Der Zusatz von sehr geringen Mengen Ni@rGO (0.35 Gew.-%) zu WO₃ erhöhte die Sensorantwort gegenüber NO₂-Spuren in Luft, im Vergleich zu klassisch eingesetzten WO₃-Elementen ohne den Zusatz von Metallen und Graphenoxid, um mehr als das 1.6-fache für NO₂-Dämpfe. Geringe Konzentrationen von Aceton (3500 ppm) wurden durch Ni@rGO/WO₃-Komposite 1.5-mal besser detektiert als höhere Konzentrationen von 35000 ppm. Für CO-Gas ergibt sich eine Antwortzeit von $T_{res} \approx 7$ Minuten und eine Erholungszeit von $T_{rec} \approx 2$ Minuten. Die leichte Herstellung des Komposit-Materials Ni@rGO ebnet deren Weg zur Anwendung als Dotierungsreagenz in anderen Metalloxid-Gas-Sensoren.

Kumulativer Teil

Eigenanteile der Autorin an der Publikation:

- Synthese des Kompositmaterials Ni@rGO und selbständige Charakterisierung (TEM, PXRD) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse. Die TEM-Messungen wurden eigenständig am *Ernst Ruska Zentrum* in Jülich durchgeführt. Auswertung und Verschriftlichung der AAS-Ergebnisse.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$) der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] sowie die Auswertung der Ergebnisse.
- Auswertung, graphische Darstellung und Verschriftlichung der Gas-Messungen mit Ni@rGO.
- Eigenständige Konzipierung und Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge, in Form einer wissenschaftlichen Publikation. Umfassende und eigenständige Literaturrecherche. Kontinuierliche Bearbeitung des Manuskripts, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisions Scheins.
- Kommunikation, Projektplanung und finale Abstimmung des Manuskripts mit dem externen Kooperationspartnern *Prof. Dr. Vladimir Pankov* von der *Belarusian State University* in Minsk, Belarus.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „*Nano Materials Science*“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Christoph Janiak*.



Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/WO₃ nanocomposite – a promising candidate for gas sensing

Ilka Simon¹, Alexandr Savitsky², Rolf Mülhaupt³, Vladimir Pankov^{*2}
and Christoph Janiak^{*1,§}

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany, ²Chemical Faculty, Belarusian State University, Leningradskaya str. 14, 220050 Minsk, Belarus and ³Freiburg Materials Research Center and Institute for Macromolecular Chemistry, Albert-Ludwigs-University Freiburg, 79104 Freiburg, Germany

Email:

Vladimir Pankov^{*} - pankov@bsu.by; Christoph Janiak^{*} - janiak@uni-duesseldorf.de

^{*} Corresponding author

[§] Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286

Keywords:

gas sensing; magnetic measurements; nickel nanoparticles; reduced graphene oxide; tungsten oxide

Beilstein J. Nanotechnol. **2021**, *12*, 343–353.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.12.28>

Received: 21 December 2020

Accepted: 24 March 2021

Published: 15 April 2021

Associate Editor: J. J. Schneider

© 2021 Simon et al.; licensee Beilstein-Institut.
License and terms: see end of document.

Abstract

We report for the first time the combination of WO₃ sensing elements with a non-noble metal–carbon composite, namely a nickel metal nanoparticle–carbon composite (Ni@rGO). Previous work with WO₃ had used either NiO (as part of the WO₃ lattice), solely carbon, Pd-surface decorated WO₃ (Pd@WO₃), or Pd or Pt@carbon@WO₃. We demonstrate the gas response for pure WO₃, rGO/WO₃ and Ni@rGO/WO₃ sensing elements towards NO₂ and acetone in air as well as towards CO in N₂. The addition of 0.35 wt % Ni@rGO composite to WO₃ enables the increase of the sensory response by more than 1.6 times for NO₂ vapors. The gas response towards acetone using 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ composite was 1.5 times greater for 3500 ppm than for 35,000 ppm acetone. For 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ composite and CO gas, a response time (T_{res}) of 7 min and a recovery time (T_{rec}) of 2 min was determined.

Introduction

Toxic gases as well as volatile organic compounds (VOC) are known air pollutants and their emissions are harmful for humans and ecosystems [1]. Sensor materials that can detect the type and concentration of these gases are therefore needed in

various kinds of environments and industries [2]. A gas sensor should be highly sensitive and highly selective with a fast response and recovery rate. Also, it should work at low cost and with low power consumption [3]. In comparison to conven-

tional gas sensors, nanostructure-based gas sensors are more sensitive because of their increased detection area [4]. The most common mode used in gas sensing is the resistance mode, where the change in sensor resistance during exposure to the gas is measured directly [5]. Gases can either be oxidizing, such as NO, N₂O, NO₂, O₃, and Cl₂, reducing, such as H₂S, NH₃, CO, H₂, SO₂, and CH₄, or rather inert, such as CO₂ [6,7]. VOCs are organic molecules such as acetone, ethanol, and formaldehyde [8,9].

Metal oxide semiconductors (MOS) are the most commonly used gas sensors [10]. MOS can be divided into n-type and p-type MOS. In n-type MOS electrons are the majority charge carriers, while in p-type MOS holes are the majority charge carriers [6]. The exposure to reducing gases causes a decrease of resistance in n-type MOS and an increase of resistance in p-type MOS and vice versa [8]. MOS have certain advantages such as fast response time and excellent sensitivity towards all kinds of gases [11]. The major disadvantages of MOS are their poor selectivity and high operating temperatures of 200 to 400 °C, which means a high power consumption [4]. WO₃ is a wide-bandgap [12,13] n-type semiconductor [14,15] with good sensitivity towards NO₂ [16] and CO [17].

Known successful routes to improve the MOS gas sensing performance are doping with transition metals, decoration with noble metals, formation of heterojunctions, or size reduction [18,19]. Doping of WO₃ with nickel improves the humidity sensing compared to neat WO₃. Attributed to a greater number of electrons donated by Ni atoms, higher surface area, and smaller bandgap energy, Ni-doped WO₃ has a faster response, higher sensitivity, and greater stability than pure WO₃ [20]. WO₃ decorated with palladium nanoparticles on the surface can be used as an improved and reusable gas sensor for NH₃ [21].

Metal oxide semiconductor junctions can either be formed between two p-type MOS or two n-type MOS (p–p/n–n homojunctions) or between a p-type MOS and an n-type MOS (p–n heterojunctions) [6,18]. The p-type MOS NiO is not a very popular gas sensing material, because p-type MOS have, in general, a lower gas response than n-type MOS, such as WO₃, ZnO, or SnO₂ [22,23]. But p-type MOS are ideal doping agents [24]. NiO combined with WO₃ forms a p–n heterojunction, which improves the gas sensing abilities significantly [25].

Carbon-based materials are also promising gas sensors, because of their high surface area and high chemical and thermal stability [26,27]. Pristine graphene is a good conductor but rather inactive for gas sorption, because it has only a few functional groups on its surface, which limits the chemisorption of

gas molecules [28]. Graphene oxide (graphite oxide, GO), in contrast, has numerous oxygen functionalities and few remaining π bonds and is therefore electrically insulating [29]. GO can be reduced (reduced graphene oxide, rGO) chemically or thermally. Through the partial removal of oxygen groups, the conductivity can be restored. Additionally, defects and vacancies are created [26]. Because of the ultra-high surface area per atom and the high electron transport along the graphene plane, rGO has a rapid and high response to gas molecules at room temperature [30]. A disadvantage of rGO gas sensors is the long recovery time because of the high binding force between gas molecules and the graphene material [31]. rGO is a p-type semiconductor and can be used for gas sensing of low concentrations of NO₂ at room temperature [32].

The combination of MOS with graphene materials can improve the gas sensing abilities [33,34]. MOS prevent graphene from agglomerating, which leads to a higher specific surface area. Graphene can control the size and morphology of MOS during the synthesis and decreases the resistance of MOS, which leads to a rapid electron transfer from the surface reaction of the target gas with the MOS to the electrodes [35]. Additionally, MOS and graphene can form junctions at their interface. For example, p–p homojunctions can be formed between NiO and rGO to increase the gas sensing responsivity and sensitivity towards NO₂ [36]. In the combination of WO₃ and rGO, p–n heterojunctions are formed. This leads to an increased NO₂ response at room temperature [37]. Overall, MOS@rGO gas sensors are more selective and sensitive with a faster response and recovery rate even at room temperature [8].

The sensing performance of MOS@rGO can further be improved by either chemical doping or by combination with a transition metal as ternary component [38]. Iron oxide-doped WO₃ films showed improved NO₂ sensing at room temperature, when adding a layer of 16 nm p-type rGO on the metal oxide film [39]. Nickel-doped SnO₂ nanoparticles loaded with graphene have an enhanced acetone response at 350 °C with increased graphene loading level (best at 5 wt % graphene) [40]. ZnO nanostructures doped with nickel and rGO were used for hydrogen sensing at 100 °C [34].

The decoration of MOS with a noble metal, such as Pd or Pt, improves the sensitivity, response time and working temperature of MOS/rGO systems [15,41]. TiO₂/rGO decorated with Pd and Pt nanoparticles was successfully used in the gas sensing of hydrogen gas [19]. The decoration of WO₃/rGO nanosheets with Pt nanoparticles yielded a faster response for acetone at 200 °C [42]. With the addition of Ag nanoparticles to a dispersion of SnO₂/rGO, the working temperature was dropped from 55 °C to room temperature in the gas sensing of NO₂ [43]. (For

further examples and comparison with other gas sensors see Table S1 in Supporting Information File 1.)

The ternary Ni@rGO/WO₃ nanocomposite was synthesized and tested in comparison to pure WO₃ and rGO@WO₃ regarding the response to the oxidizing gas NO₂ (10 ppm in air) and the VOC acetone (35,000 ppm in air). Gas response to CO and recovery times were also determined. An examination of the influence of different gas concentrations on the gas response were measured for 3500 ppm and 35,000 ppm acetone.

Results and Discussion

Ni@rGO synthesis

The synthesis of nickel nanoparticles is well known and different methods such as thermal decomposition [44] or reductive hydrogenation [45] are used. Nickel nanoparticles with sizes below 10 nm can be easily synthesized from the precursor material bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (Ni(COD)₂) in different ionic liquids without any additional stabilizing or reducing agents [46]. Ionic liquids have the ability to exfoliate graphene oxide into single sheets. Thus, a higher surface area can be achieved [47]. Thermally reduced graphene oxide was tested before with different metals in ionic liquids [48,49]. The decoration of nanoparticles on rGO can be achieved in situ or by mixing previously prepared solutions [50].

Here, we chose the ionic liquid [BMIm][NTf₂] for an in situ microwave decomposition approach with rGO synthesized from reduced graphite oxide at 400 °C. It is extremely important that the used rGO is thoroughly dried because of the oxyphilic nature of nickel nanoparticles. Therefore, before the nanoparticle synthesis, the rGO was dried using a turbo molecular pump at 5×10^{-7} mbar for several days. Then rGO was dispersed with Ni(COD)₂ in [BMIm][NTf₂] to gain 0.5 wt % metal nanoparticles and 0.5 wt % rGO. In order to stir the reaction mixture during the microwave decomposition, 0.5 wt % rGO could not be exceeded. The obtained nanomaterial was analyzed using powder X-ray diffraction (P-XRD). The P-XRD pattern shows the reflexes for hexagonal nickel (Figure 1).

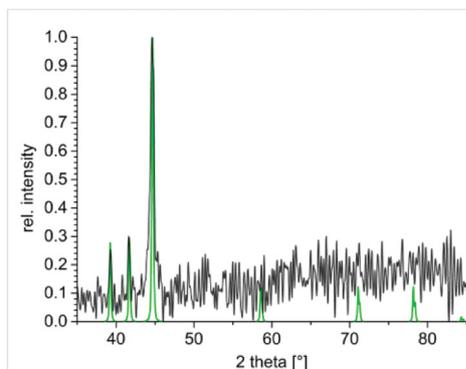


Figure 1: P-XRD pattern of Ni@rGO obtained from a 0.5 wt % dispersion of Ni(COD)₂ in [BMIm][NTf₂] (space group of nickel: *P6₃/mmc*).

TEM images show spherical nickel nanoparticles, which are supported on top of rGO (Figure 2). The particles have a size of 25 ± 5 nm. All nanoparticles are supported on rGO. The particle size of Ni@rGO increased in comparison to pure nickel nanoparticles from [BMIm][NTf₂] (size pure nickel nanoparticles 11 ± 2 nm) [46]. Nickel nanoparticles supported on pristine graphene sheets were synthesized with a size 35 ± 5 nm [51].

The nickel content was measured using atomic absorption spectroscopy (AAS). Ni@rGO contained 8% nickel. A metal loading between 5% and 20% on graphene oxide is common [49].

WO₃ nanopowder synthesis

The tungsten oxide nanopowder was prepared by a sol-gel method according to [52]. The phase composition was analyzed using P-XRD. The P-XRD pattern shows reflexes only of monoclinic tungsten oxide (Figure 3). Therefore, the thermal decomposition of the WO₃ xerogel leads to the formation of only one crystalline WO₃ phase without crystalline by-products.

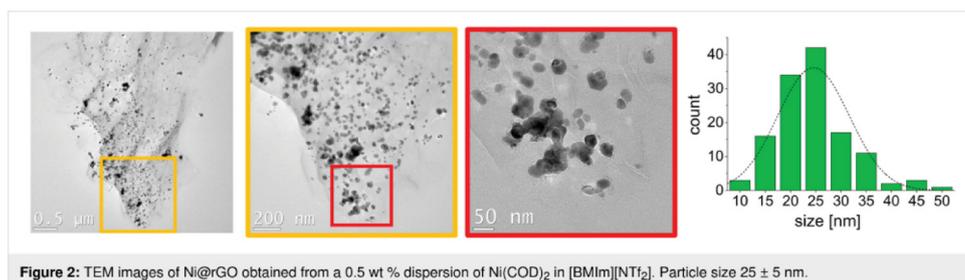


Figure 2: TEM images of Ni@rGO obtained from a 0.5 wt % dispersion of Ni(COD)₂ in [BMIm][NTf₂]. Particle size 25 ± 5 nm.

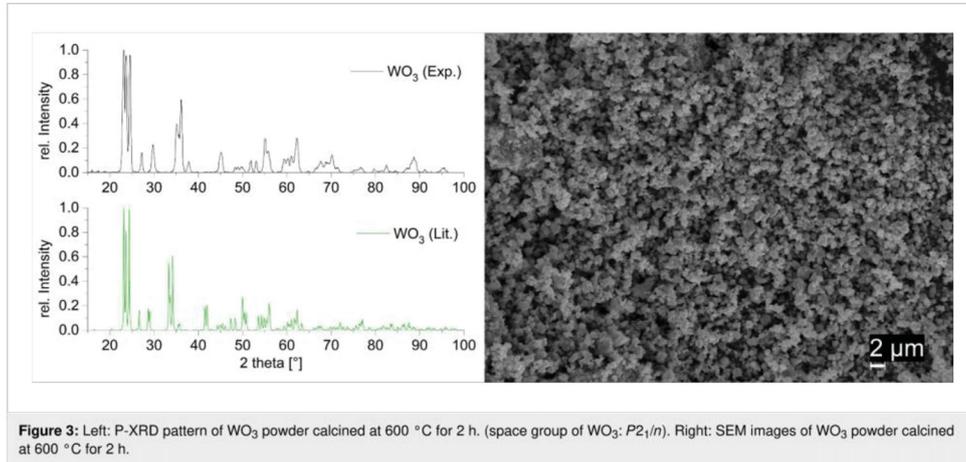


Figure 3: Left: P-XRD pattern of WO_3 powder calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. (space group of WO_3 : $P2_1/n$). Right: SEM images of WO_3 powder calcined at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h.

The average size of WO_3 nanoparticle crystallites, calculated from the powder pattern using the Scherrer equation, is 40 nm. The SEM images show grains of WO_3 nanocrystals in different sizes (hundreds of nanometers to several micrometers). Smaller grains are uniformly distributed on the surface of larger grains (Figure 3).

Gas sensing measurements on gas permeable pellets

Ni@rGO was then mixed with WO_3 xerogel and pressed into pellets to be tested in gas sensing measurements. Dry air was used as a reference gas. The electrical resistance was measured for the testing gas mixture and air. The response of a semiconductor sensor is the ratio between the electrical resistance in air and that in a gas medium. In the presence of reducing gases (e.g., acetone or CO), the sensor resistance decreases. In the presence of oxidizing gases (e.g., NO_2), the electrical resistance increases [7].

Figure 4 shows the sensor characteristics for the $\text{Ni@rGO}/\text{WO}_3$ composite in 3000 ppm CO/N_2 at $246\text{ }^\circ\text{C}$. A high sensor response of $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 14.8$ was detected (Figure S1 in Supporting Information File 1). It was found that a constant baseline resistance was observed before and after exposure. The response time (T_{res}) is 7 min. The recovery time (T_{rec}) is 2 min.

A sensor response of the $\text{Ni@rGO}/\text{WO}_3$ composite of $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 6.20$ in 3500 ppm acetone was detected (Figure 5 right, Figure S2 in Supporting Information File 1). For a higher acetone concentration of 35,000 ppm, the sensor response was lower with $R_{\text{air}}/R_{\text{gas}} = 4.2$ (Figure 5 left, Figure S2 in Supporting Information File 1).

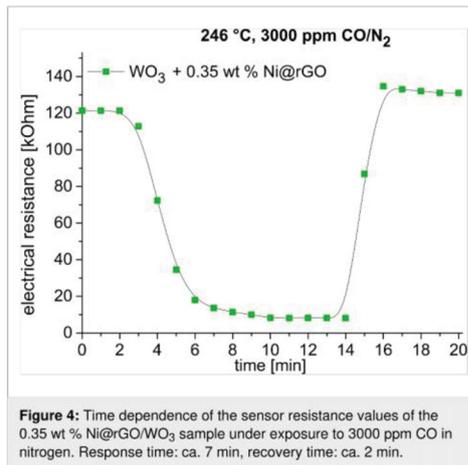


Figure 4: Time dependence of the sensor resistance values of the 0.35 wt % $\text{Ni@rGO}/\text{WO}_3$ sample under exposure to 3000 ppm CO in nitrogen. Response time: ca. 7 min, recovery time: ca. 2 min.

At $240\text{ }^\circ\text{C}$ the electrical resistance of the 0.35 wt % $\text{Ni@rGO}/\text{WO}_3$ sample in a gas–air environment containing 10 ppm NO_2 increased 1.6-fold (from 17.6 to 27.6 k Ω , Figure 6 left).

Figure 6 (right) shows a sensor response curve for a sample that is a composite layer of Ni@rGO in the conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS). This layer is applied to a corundum substrate. In the case of NO_2 , the sensor response ($R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$) is, respectively, 2.9 for 1.00 wt % $\text{Ni@rGO} + \text{WO}_3$, 1.9 for 0.35 wt % $\text{Ni@rGO} + \text{WO}_3$, 1.6 for 0.35 wt % $\text{rGO} + \text{WO}_3$, 1.4 for WO_3 , and 1.2 for Ni@rGO . Thus, the addition of Ni@rGO to WO_3 enables the increase of the sensor response to NO_2 and acetone vapor.

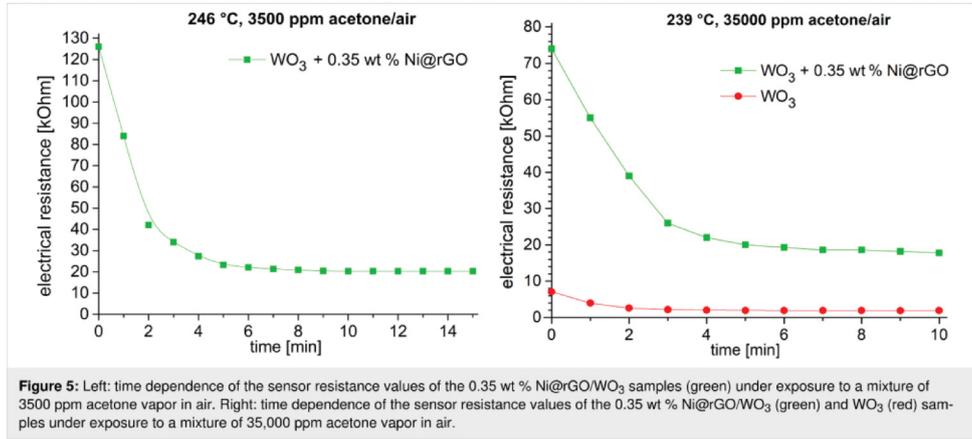


Figure 5: Left: time dependence of the sensor resistance values of the 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ samples (green) under exposure to a mixture of 3500 ppm acetone vapor in air. Right: time dependence of the sensor resistance values of the 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ (green) and WO₃ (red) samples under exposure to a mixture of 35,000 ppm acetone vapor in air.

In contrast to sensors in which the sensing element consists only of rGO, sensors based on semiconductor oxide compositions, for example, WO₃ with rGO, have a higher response. In the case of pure rGO, the restoration of the original parameters of the sensors may not be observed at all [8]. In addition, oxide-based composites are mechanically more durable and manufacturing sensors based on them seems to be more economically feasible due to the low content of graphene in the sensing element (up to several percent).

At present, there is no generally accepted mechanism of gas sensitivity of semiconductor oxide compositions with graphene. The reasons for the increase in the response and decrease in the operating temperature of metal oxides combined with non-

oxidized graphene are synergetic effects between graphene and metal oxides as a result of chemical bonds between graphene and metal oxide. In the case of reduced graphene oxide (semiconductor), various reasons are considered, such as the appearance of p–n junctions that shift the Fermi level of the oxide. There is evidence of effective charge transfer between graphene and nanospheres through chemical bonds. Emergence of conducting channels from graphene layers is also pointed out, which increase the efficiency of charge carrier transfer in composites [8].

Based on the known literature data and the results obtained, it is possible to provide potential reasons for an enhancement of the sensitivity in the case under consideration. When Ni@rGO/

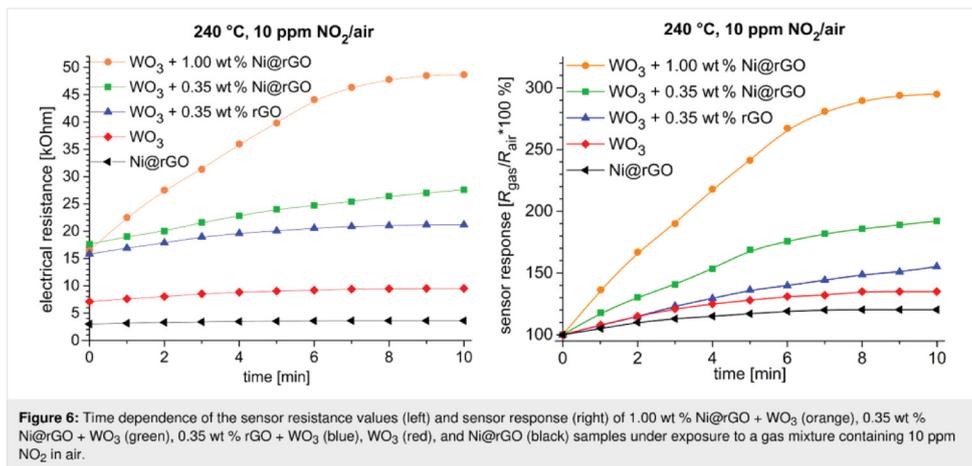
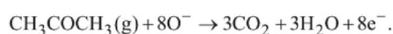


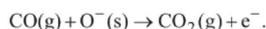
Figure 6: Time dependence of the sensor resistance values (left) and sensor response (right) of 1.00 wt % Ni@rGO + WO₃ (orange), 0.35 wt % Ni@rGO + WO₃ (green), 0.35 wt % rGO + WO₃ (blue), WO₃ (red), and Ni@rGO (black) samples under exposure to a gas mixture containing 10 ppm NO₂ in air.

WO₃ sensors are exposed to NO₂, with NO₂, which is a strong oxidizing gas accepts electrons from WO₃. As a result, NO₂ transforms into NO₂⁻ on the surface of WO₃. This process leads to accumulation of holes and an increase in sensor sensitivity. In addition, the rGO/WO₃ contact also plays an important role in charge transfer processes and leads to the enhancement in the gas sensing performance due to the synergistic effect between rGO (p-type) WO₃ (n-type) [29]. In [37,53], the formation of C–O–W bonds at the interphase boundaries was observed, when studying a rGO/WO₃ composite using XPS and Raman spectroscopy. Such bonds can play an important role also in our case with regard to charge transfer. It has been established that adsorption of NO₂ molecules will cause upward band bending by capturing free electrons from the conduction band and shift the Fermi level of WO₃ away from the conduction band toward the valence band. Processes on the WO₃ surface make it possible for the work function of WO₃ to lower to a point close to that of rGO [37]. The latter facilitates transfer of electrons at the rGO/WO₃ interface. The continuous capture of electrons by chemisorption of NO₂ gases at the surface of WO₃ facilitates the charge transfer from rGO to WO₃. At the expense of C–O–W bonds, hole transfer from WO₃ to rGO will occur. Thus, it has been shown that C–O–W bonds are responsible for enhancing the charge carrier transfer rate [54]. In addition, graphene sheets in the composite create a hierarchical nanostructure and facilitate the diffusion of NO₂ molecules, increasing the contacts and enhancing the chemisorption of the gas. rGO has large specific area and more active sites.

Gas sensors of n-type semiconductors based on oxides exhibit resistance changes induced by chemisorption of oxygen adions (O⁻ and O₂⁻) that interact with reducing gases [55,56] such as acetone. A free electron appears in the conduction band of the semiconductor after the interaction of the chemisorbed oxygen adions and the target gas [57]. When acetone adsorbs on the surface of such a sensor material, preadsorbed oxygen adions are released according to the reaction [58]:



The same is true for CO [57]:



As a result, electrons that were trapped in the oxygen adions return back to the conduction band of WO₃. Thus, the resistance of WO₃ decreases upon exposure to these gases. An increase in the sensitivity to acetone of the entire composition 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ may be associated with further electronic interaction between WO₃ particles (n-type) and Ni@rGO

(p-type). In this case, the transfer of electrons from WO₃ to rGO leads to the formation of spatially separated regions of positive and negative charges (possibly, a p–n junction is formed). It was shown [59] that electrons that were transferred from the n-type semiconductor and stored in the rGO sheets are withdrawn upon exposure to gas, thereby restoring the hole concentration and p-type conductivity of rGO. This is made possible by the energy band alignment between the semiconductor and rGO, the electron acceptor functionalization of the analyzed gas, and the p-type conductivity of the rGO. Thus, the electron-depleted WO₃ surface is more sensitive to the adsorption of acetone molecules and the transition of electrons from the adsorbed gas to the WO₃ conduction band.

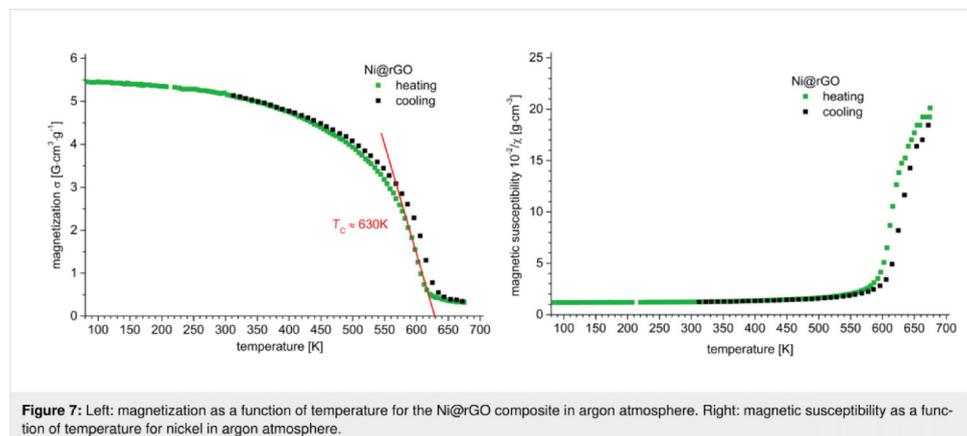
When considering the possible mechanism of the influence of nickel on the sensory properties of the Ni/rGO/WO₃ composite, in addition to selective catalytic activity, it is also possible to refer to the existing explanation for the interaction of clusters of metal particles with a semiconductor. In accordance with the literature data, the role of nickel in increasing the sensory sensitivity is most likely associated with the spillover effect [60,61]. When interacting with a gas atom, the barrier height at the Ni/rGO interface decreases due to this effect (the possibility of electron transfer from nickel particles to rGO and WO₃), which leads to a greater decrease in the resistance of the composite. In our case, these processes enhance the diffusion of charges at the WO₃/rGO interface, but the role of nickel particles remains to be further clarified.

Magnetic measurements

In order to investigate if nickel oxidation had occurred in the Ni@rGO composite during the heat treatment in the study of sensory properties (250 °C), the following model experiment was performed. The original Ni@rGO composite was annealed at a temperature of 250 °C for 2 h. In the following, its magnetic properties, namely the Curie temperature was determined from the temperature dependences of magnetization and magnetic susceptibility.

The results of the magnetic analysis (Figure 7a) indicate that the magnetic phase in the Ni@rGO composite is pure nickel. The Curie temperature of the composite ($T_c = 630$ K, Figure 7, left) and the reference value for pure nickel [62] coincide (Figure S3, Supporting Information File 1). Moreover, the fraction of the magnetic phase in the Ni@rGO composite, as shown by magnetization measurements, is 7.8 wt %. The same amount of nickel is present in the original Ni@rGO composite without heat treatment.

The temperature dependence of the magnetization was determined during several heating–cooling cycles. It was noted that



with an increase in the number of cycles, the Curie temperature of the sample increased from 345 to 357 °C. Most likely, the increase in the Curie temperature is associated with an increase in the size of the nickel particles as a result of their sintering in agglomerates with an increase in the degree of crystallinity. The maximum temperature during cycling reached 450 °C. It can also be assumed that a sintering of nickel nanoparticles (approximately 25 nm in size), which are located in the partly formed agglomerates in the initial composite, is possible (Figure 2, right).

The increase in the Curie temperature with the size of nanoparticles is known [63,64]. It is explained by a decrease in the fraction of the nickel particle surface layer with a noncollinear spin configuration, which causes the formation of a surface spin canting due to thermal fluctuation of magnetic moments. Figure 7 shows the temperature dependence of the magnetization obtained in the course of the last measurement cycle at which, for nickel particles, ferromagnetic rather than superparamagnetic behavior is manifested. Hence, the results of measurements of the magnetic susceptibility and magnetization indicate the presence of only a metallic nickel phase in the Ni@rGO composite after heat treatment in air.

Conclusion

Ni@rGO nanocomposites were found to be promising materials that enable the preparation of WO₃ gas and vapor sensor elements with improved sensory response. The addition of a very small amount of Ni@rGO (0.35 wt %) to WO₃ increases the gas response regarding NO₂ traces in air significantly compared to the WO₃ element without the addition of metal and graphene oxide. Low concentrations of acetone (3500 ppm) were better detected by the Ni@rGO/WO₃ composite than the higher con-

centration of 35,000 ppm. For CO gas, the response time and the recovery time were $T_{res} \approx 7$ min and $T_{rec} \approx 2$ min, respectively. The facile preparation of nickel nanoparticles supported on reduced graphene oxide paves the way for their application as dopant in other metal oxide gas sensors.

Experimental

Due to the sensitivity of the precursor substances towards moisture and oxidation, all experiments were carried out in a purified argon (grade 99.998 vol %) or nitrogen (grade 99.996 vol %) atmosphere by using standard Schlenk techniques. Samples were prepared and stored in a MBraun Glovebox. Solvents (acetonitrile, *n*-hexane, and methylene chloride) were dried by using a MBraun solvent purification system or distilled (1-methylimidazole and 1-chlorobutane) and stored over 4 Å molecular sieves in a nitrogen atmosphere. Final water contents measured by coulometric Karl Fischer titration (ECH/ANALYTIK JENA AQUA 40.00) did not exceed 10 ppm.

Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (Ni(COD)₂) was purchased from ABCR, stored at -4 °C and used without further purification. The ionic liquid [BMIm][NTf₂] was synthesized according to literature by reacting 1-methylimidazole with 1-chlorobutane to yield first [BMIm][Cl], which was further reacted with LiNTf₂ to give [BMIm][NTf₂] [65,66]. The IL was dried in a turbo molecular pump vacuum (10⁻⁷ mbar) at 80 °C for three days. Characterization was carried out by ¹H and ¹³C NMR. Quantitative anion exchange and IL purity of 99.9% was assessed by ion chromatography (Dionex ICS-1100, with IonPac® AS22, 4 × 250 mm column). The water content, measured by coulometric Karl Fischer titration, was below 10 ppm. rGO was synthesized in a two-step oxidation and ther-

mal reduction process using natural graphite (type KFL 99.5 from AMG Mining AG, former Kropfmühl AG, Passau, Germany) as starting material. Graphite was oxidized according to [67]. Reduction of the graphite oxide was performed at 400 °C. Before using rGO in the nanoparticle synthesis, it was dried at 100 °C using a turbo molecular pump at 5×10^{-7} mbar for several days.

Preparation of Ni@rGO in ionic liquid

Nickel nanoparticles on rGO (Ni@rGO) were prepared in septum-sealed 10 mL microwave vessels (CEM GmbH, Germany) in a CEM Discover microwave under argon atmosphere. Ni(COD)₂ (49.2 mg, 0.178 mmol) and rGO (10 mg) were suspended for 2 h in the dried and deoxygenated IL (2 g [BMIm][NTf₂]) before microwave decomposition (230 °C, 10 min, 50 W) to obtain a dispersion of 0.5 wt % of Ni nanoparticles on rGO in ionic liquid.

Preparation of WO₃ nanopowder

Tungsten oxide nanopowder was prepared according to [52] using the sol–gel method. A 1.23 mol/L aqueous solution of sodium tungstate dihydrate (Na₂WO₃·2H₂O) was added into a 12 mol/L aqueous solution of nitric acid under constant rapid stirring. The prepared sol of tungstic acid was washed in distilled water using multiple centrifugation steps. After drying until the xerogel was formed, the WO₃ nanopowder was calcined at 600 °C for 2 h.

Ni@rGO mixing of WO₃ xerogel

The Ni@rGO admixing of WO₃ samples was done by preparing a physical mixture of the WO₃ xerogel and Ni@rGO. At a pressure of 150 kPa, tablets were pressed from the powder (diameter 10 mm, thickness 2.5 mm, weight 0.75 g), which were sintered in air at 450 °C (4 h).

Characterization

Powder X-ray diffraction, P-XRD 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 nanoparticle/ionic liquid dispersion and washed several times with acetonitrile. P-XRD patterns were recorded for 1 h ($2\theta = 5$ – 100°).

Atomic absorption spectroscopy, AAS for metal analysis was performed on a PerkinElmer PinAAcle 900T, equipped with a flame furnace. Flame-AAS with an air/acetylene flame was used for the determination of the nickel content. Samples were digested in hot aqua regia two times (30 mL). The residues were re-dissolved in aqua regia, filtered and brought with water to a total volume of 10 mL. For the nickel measurements the samples were diluted 1:100.

Transmission electron microscopy, TEM was performed with a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope [68] operated at 200 kV accelerating voltage or FEI Titan 80-300 TEM operated at 300 kV accelerating voltage [69]. Conventional TEM images were recorded with a Gatan UltraScan 1000P detector. TEM samples were prepared by drop casting the with acetonitrile diluted material on 200 μ m carbon-coated copper grids, followed by washing the grid several times with acetonitrile to remove the excess ionic liquid. The size distribution was determined manually or with the aid of the Gatan Digital Micrograph software from at least 50 individual particles.

Gas sensing properties of the sensor elements were characterized using a custom-designed flow-type sensing measurement system inside a corundum chamber with precisely controlled temperature and atmosphere. Calibrated according to STB ISO 9001-2009, a CO/N₂ mixture was received from Joint Stock Company "Kryon". Liquid acetone was classified as "chemically pure" (purissimum). The NO₂ gas was obtained by dissolving Cu in nitric acid ("chemically pure" grade). The CO/air mixture was measured in flow mode. NO₂ and acetone were measured in a static mode. Here, a given amount of gas was introduced into a sealed chamber with a volume of 120 cm³. Electrical resistance of samples WO₃, rGO/WO₃, 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ in the range of 20–240 °C was measured by the two-probe method in a corundum cell using an Agilent 34401 digital multimeter. The cell was placed in a tube furnace with a temperature regulator. To enhance electrical conductivity and to improve contact Ag electrodes were deposited on parallel sides of the pellets. The measurement procedure was carried out for NO₂ and acetone in a stationary regime in a precisely controlled atmosphere (10 ppm NO₂ and 3500 ppm acetone in air) according to the method proposed in [70]. The sensing element was placed into a preheated and thermostabilized chamber. Then, calibrated testing gas mixtures were injected into the chamber and measurements were carried out at the indicated temperature. Sensitivity to CO was measured in a dynamic regime using the CO/N₂ gas mixture in flow mode. The CO/N₂ mixture was fed at a rate of 2 L/h for a period of 10 min.

We note that it was not possible to set a repeated exposure to analyte gas and T_{rec} in a stationary mode for technical reasons. In the stationary regime, the flanges of the measuring cell have rubber plugs through which the required amount of analyte is injected from a microdispenser with a needle. To determine parameters such as T_{rec} and T_{res} in this stationary regime the operation of purging the cell with air would be necessary. For this, the cell flanges need to be replaced with other flanges. The temperature at which the measurements were carried out in the stationary mode excludes quick manipulations of these flanges. Even at room temperature, it takes 1 to 2 min to partially disas-

semble the chamber and replace the flanges with plugs with flanges with air purge pipes. Therefore, it was practically impossible to measure the relaxation time in a heated cell. Even at room temperature, at best, the measurement procedure will be incorrect, since the possible recovery time is comparable to the time of manipulations with the cell components.

Magnetic measurements were carried out by using the ponderomotive method with automatized installation for measuring magnetic characteristics and for the determination of magnetic impurities in substances by nondestructive testing with a precision to 0.01%. The measurement error for the specific magnetization of the measured samples is equal to $\pm 0.005 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, for the magnetic susceptibility of samples with known mass it is equal to $\pm 1 \times 10^{-11} \text{ m}^3/\text{kg}$.

Supporting Information

Supporting Information File 1

Comparison with other gas sensors as well as the sensor response figures for CO and acetone.

[<https://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/supplementary/2190-4286-12-28-S1.pdf>]

Acknowledgements

We thank Dr. Juri Barthel from the Ernst Ruska-Centre (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany) for technical support.

Funding

Authors are thankful to the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for financial support within the priority project SPP 1708 “Material Synthesis Near Room Temperature” through grant Ja466/31-1, Ja466/31-2. We thank the Ernst Ruska-Centre (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany) for access to the TEM facility under project number ER-C D-066 and in the core-facilities program through grant MA 1280/40-1. We are thankful to the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research for financial support (BRFFR).

ORCID® iDs

Ilka Simon - <https://orcid.org/0000-0002-1143-4205>

Vladimir Pankov - <https://orcid.org/0000-0001-5478-0194>

Christoph Janiak - <https://orcid.org/0000-0002-6288-9605>

Preprint

A non-peer-reviewed version of this article has been previously published as a preprint: <https://doi.org/10.3762/bxiv.2020.145.v1>

References

- Mane, A. T.; Kulkarni, S. B.; Navale, S. T.; Ghanwat, A. A.; Shinde, N. M.; Kim, J.; Patil, V. B. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 16495–16502. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.001
- Tian, W.; Liu, X.; Yu, W. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 1118–1138. doi:10.3390/app8071118
- Meng, F.-L.; Guo, Z.; Huang, X.-J. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2015**, *68*, 37–47. doi:10.1016/j.trac.2015.02.008
- Varghese, S. S.; Lonkar, S.; Singh, K. K.; Swaminathan, S.; Abdala, A. *Sens. Actuators, B* **2015**, *218*, 160–183. doi:10.1016/j.snb.2015.04.062
- Basu, S.; Bhattacharyya, P. *Sens. Actuators, B* **2012**, *173*, 1–21. doi:10.1016/j.snb.2012.07.092
- Nunes, D.; Pimentel, A.; Gonçalves, A.; Pereira, S.; Branquinho, R.; Barquinha, P.; Fortunato, E.; Martins, R. *Semicond. Sci. Technol.* **2019**, *34*, 043001. doi:10.1088/1361-6641/ab011e
- Welchakun, K.; Samerjai, T.; Tamaekong, N.; Liewhiran, C.; Siriwong, C.; Kruefu, V.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S. *Sens. Actuators, B* **2011**, *160*, 580–591. doi:10.1016/j.snb.2011.08.032
- Sun, D.; Luo, Y.; Debliqy, M.; Zhang, C. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 2832–2844. doi:10.3762/bjnano.9.264
- Jeevitha, G.; Abhinayaa, R.; Mangalaraj, D.; Ponpandian, N.; Meena, P.; Mounasamy, V.; Madanagurusamy, S. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 1799–1811. doi:10.1039/c9na00048h
- Long, H.; Zeng, W.; Zhang, H. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2015**, *26*, 4698–4707. doi:10.1007/s10854-015-2896-4
- Xia, Y.; Li, R.; Chen, R.; Wang, J.; Xiang, L. *Sensors* **2018**, *18*, 1456–1477. doi:10.3390/s18051456
- Mattinen, M.; Wree, J.-L.; Stegmann, N.; Ciftiyurek, E.; Achhab, M. E.; King, P. J.; Mizohata, K.; Räisänen, J.; Schierbaum, K. D.; Devi, A.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8690–8701. doi:10.1021/acs.chemmater.8b04129
- D’Anna, F.; Grilli, M. L.; Petrucci, R.; Feroci, M. *Metals (Basel, Switz.)* **2020**, *10*, 475. doi:10.3390/met10040475
- Kukkola, J.; Mäklin, J.; Halonen, N.; Kyllönen, T.; Tóth, G.; Szabó, M.; Shchukarev, A.; Mikkola, J.-P.; Jantunen, H.; Kordás, K. *Sens. Actuators, B* **2011**, *153*, 293–300. doi:10.1016/j.snb.2010.10.043
- Vasilopoulou, M.; Pallis, L. C.; Georgiadou, D. G.; Douvas, A. M.; Argitis, P.; Kennou, S.; Sygellou, L.; Papadimitropoulos, G.; Kostis, I.; Stathopoulos, N. A.; Davazoglou, D. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1489–1497. doi:10.1002/adfm.201002171
- Li, J.; Liu, X.; Cui, J.; Sun, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 10108–10114. doi:10.1021/am508121p
- Gillet, M.; Aguir, K.; Lemire, C.; Gillet, E.; Schierbaum, K. *Thin Solid Films* **2004**, *467*, 239–246. doi:10.1016/j.tsf.2004.04.018
- Gu, H.; Wang, Z.; Hu, Y. *Sensors* **2012**, *12*, 5517–5550. doi:10.3390/s120505517
- Esfandiari, A.; Irajizad, A.; Akhavan, O.; Ghasemi, S.; Gholami, M. R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 8169–8179. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.117
- Ramkumar, S.; Rajarajan, G. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2017**, *123*, 401. doi:10.1007/s00339-017-0983-5
- Van Tong, P.; Hoa, N. D.; Van Duy, N.; Le, D. T. T.; Van Hieu, N. *Sens. Actuators, B* **2016**, *223*, 453–460. doi:10.1016/j.snb.2015.09.108
- Ji, H.; Zeng, W.; Li, Y. *Nanoscale* **2019**, *11*, 22664–22684. doi:10.1039/c9nr07699a
- Eranna, G.; Joshi, B. C.; Runthala, D. P.; Gupta, R. P. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *29*, 111–188. doi:10.1080/10408430490888977

24. Woo, H.-S.; Kwak, C.-H.; Chung, J.-H.; Lee, J.-H. *Sens. Actuators, B* **2015**, *216*, 358–366. doi:10.1016/j.snb.2015.04.035
25. Xiao, X.; Zhou, X.; Ma, J.; Zhu, Y.; Cheng, X.; Luo, W.; Deng, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 26268–26276. doi:10.1021/acsami.9b08128
26. Wang, T.; Huang, D.; Yang, Z.; Xu, S.; He, G.; Li, X.; Hu, N.; Yin, G.; He, D.; Zhang, L. *Nano-Micro Lett.* **2016**, *8*, 95–119. doi:10.1007/s40820-015-0073-1
27. Mao, S.; Lu, G.; Yu, K.; Bo, Z.; Chen, J. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2010**, *22*, 3521–3526. doi:10.1002/adma.201000520
28. Li, Q.; Liu, W.; Cao, G.; Li, X.; Wang, X. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 221604–221607. doi:10.1063/1.4952619
29. Su, P.-G.; Peng, S.-L. *Talanta* **2015**, *132*, 398–405. doi:10.1016/j.talanta.2014.09.034
30. Yin, P. T.; Shah, S.; Chhowalla, M.; Lee, K.-B. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2483–2531. doi:10.1021/cr500537t
31. Mirzaei, A.; Kim, S. S.; Kim, H. W. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *357*, 314–331. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.06.015
32. Zhang, J.; Zeng, D.; Wang, H.; Qin, Z.; Pang, A.; Xie, C. *Mater. Lett.* **2017**, *204*, 27–30. doi:10.1016/j.matlet.2017.06.008
33. Mahajan, S.; Jagtap, S. *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100483–100512. doi:10.1016/j.apmt.2019.100483
34. Bhati, V. S.; Ranwa, S.; Rajamani, S.; Kumari, K.; Raliya, R.; Biswas, P.; Kumar, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 11116–11124. doi:10.1021/acsami.7b17877
35. Wang, T.; Hao, J.; Zheng, S.; Sun, Q.; Zhang, D.; Wang, Y. *Nano Res.* **2018**, *11*, 791–803. doi:10.1007/s12274-017-1688-y
36. Le Hoa, T.; Tien, H. N.; van Luan, H.; Chung, J. S.; Hur, S. H. *Sens. Actuators, B* **2013**, *185*, 701–705. doi:10.1016/j.snb.2013.05.050
37. Jie, X.; Zeng, D.; Zhang, J.; Xu, K.; Wu, J.; Zhu, B.; Xie, C. *Sens. Actuators, B* **2015**, *220*, 201–209. doi:10.1016/j.snb.2015.05.047
38. Zhang, J.; Wu, J.; Wang, X.; Zeng, D.; Xie, C. *Sens. Actuators, B* **2017**, *243*, 1010–1019. doi:10.1016/j.snb.2016.12.062
39. Piloto, C.; Shafiei, M.; Khan, H.; Gupta, B.; Tesfamichael, T.; Motta, N. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *434*, 126–133. doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.152
40. Singkammo, S.; Wisitsoraat, A.; Sriprachubwong, C.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S.; Liewhiran, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3077–3092. doi:10.1021/acsami.5b00161
41. Ghosal, S.; Bhattacharyya, P. *CSI Trans. ICT* **2020**, *8*, 117–122. doi:10.1007/s40012-020-00299-z
42. Chen, L.; Huang, L.; Lin, Y.; Sai, L.; Chang, Q.; Shi, W.; Chen, Q. *Sens. Actuators, B* **2018**, *255*, 1482–1490. doi:10.1016/j.snb.2017.08.158
43. Wang, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhang, T. *Sens. Actuators, B* **2016**, *222*, 893–903. doi:10.1016/j.snb.2015.09.027
44. Davar, F.; Fereshteh, Z.; Salavati-Niasari, M. *J. Alloys Compd.* **2009**, *476*, 797–801. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.121
45. LaGrow, A. P.; Ingham, B.; Toney, M. F.; Tilley, R. D. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16709–16718. doi:10.1021/jp405314g
46. Wegner, S.; Rutz, C.; Schütte, K.; Barthel, J.; Bushmelev, A.; Schmidt, A.; Dilchert, K.; Fischer, R. A.; Janiak, C. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 6330–6340. doi:10.1002/chem.201605251
47. Chaban, V. V.; Fileti, E. E. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 81229–81234. doi:10.1039/c5ra16857k
48. Marquardt, D.; Vollmer, C.; Thomann, R.; Steurer, P.; Mülhaupt, R.; Redel, E.; Janiak, C. *Carbon* **2011**, *49*, 1326–1332. doi:10.1016/j.carbon.2010.09.066
49. 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
50. Srivastava, S.; Jain, K.; Singh, V. N.; Singh, S.; Vijayan, N.; Dilawar, N.; Gupta, G.; Senguttuvan, T. D. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 205501. doi:10.1088/0957-4484/23/20/205501
51. Qu, W.; Bao, H.; Zhang, L.; Chen, G. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 15746–15752. doi:10.1002/chem.201202913
52. Haiduk, Y. S.; Khort, A. A.; Lapchuk, N. M.; Savitsky, A. A. *J. Solid State Chem.* **2019**, *273*, 25–31. doi:10.1016/j.jssc.2019.02.023
53. Akhavan, O.; Choobtashani, M.; Ghaderi, E. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9653–9659. doi:10.1021/jp301707m
54. Guo, J.; Li, Y.; Zhu, S.; Chen, Z.; Liu, Q.; Zhang, D.; Moon, W.-J.; Song, D.-M. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 1356–1363. doi:10.1039/c1ra00621e
55. Morrison, S. R. *Sens. Actuators* **1987**, *12*, 425–440. doi:10.1016/0250-6874(87)80061-6
56. Heiland, G. *Sens. Actuators* **1981**, *2*, 343–361. doi:10.1016/0250-6874(81)80055-8
57. Kumar, A.; Kumar, R.; Singh, P.; Prasad, B.; Kumar, D.; Kumar, M. *Arabian J. Sci. Eng.* **2021**, *46*, 617–630. doi:10.1007/s13369-020-04630-3
58. Qin, L.; Xu, J.; Dong, X.; Pan, Q.; Cheng, Z.; Xiang, Q.; Li, F. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 185705. doi:10.1088/0957-4484/19/18/185705
59. Choi, S.-J.; Jang, B.-H.; Lee, S.-J.; Min, B. K.; Rothschild, A.; Kim, I.-D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2588–2597. doi:10.1021/am405088q
60. Sholehah, A.; Faroz, D. F.; Huda, N.; Utari, L.; Septiani, N. L. W.; Yulianto, B. *Chemosensors* **2019**, *8*, 2. doi:10.3390/chemosensors8010002
61. Hübner, M.; Koziej, D.; Grunwaldt, J.-D.; Weimar, U.; Barsan, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13249–13254. doi:10.1039/c2cp41349c
62. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid state physics (Repr)*; Brooks/Cole Thomson Learning: South Melbourne, 2012.
63. He, X.; Zhong, W.; Au, C.-T.; Du, Y. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 446. doi:10.1186/1556-276x-8-446
64. Cao, L.-f.; Xie, D.; Guo, M.-x.; Park, H. S.; Fujita, T. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2007**, *17*, 1451–1455. doi:10.1016/s1003-6326(07)60293-3
65. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178. doi:10.1021/ic951325x
66. Burrell, A. K.; Sesto, R. E. D.; Baker, S. N.; McCleskey, T. M.; Baker, G. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 449–454. doi:10.1039/b615950h
67. Hummers, W. S., Jr.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339. doi:10.1021/ja01539a017
68. Luysberg, M.; Heggen, M.; Tillmann, K. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A77. doi:10.17815/jlsrf-2-138
69. Thust, A.; Barthel, J.; Tillmann, K. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A41. doi:10.17815/jlsrf-2-66
70. Krechmar, S.; Bezpalkchenko, V.; Mishekin, A. *Zavod. Lab., Diagn. Mater.* **2008**, *75*, 21–22.

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the author(s) and source are credited and that individual graphics may be subject to special legal provisions.

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

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:
<https://doi.org/10.3762/bjnano.12.28>



Supporting Information

for

Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide/WO₃ nanocomposite – a promising candidate for gas sensing

Ilka Simon, Alexandr Savitsky, Rolf Mülhaupt, Vladimir Pankov and Christoph Janiak

Beilstein J. Nanotechnol. **2021**, *12*, 343–353. doi:10.3762/bjnano.12.28

Comparison with other gas sensors as well as the sensor response figures for CO and acetone

License and Terms: This is a supporting information file under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the author(s) and source are credited and that individual graphics may be subject to special legal provisions.

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

Kumulativer Teil

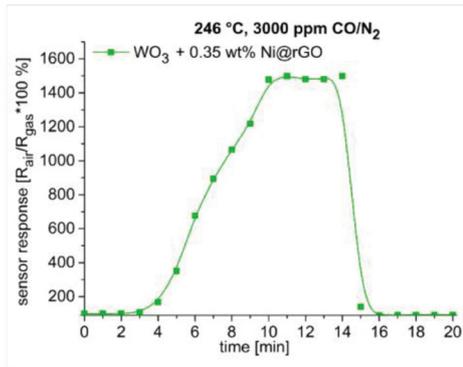


Figure S1: Time dependence of the sensor response of the 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ (green) samples under exposure to a CO vapor in nitrogen gas mixture at 3000 ppm. Response time: 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ (ca. 7 min.) Recovery time: 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ (ca. 2 min.)

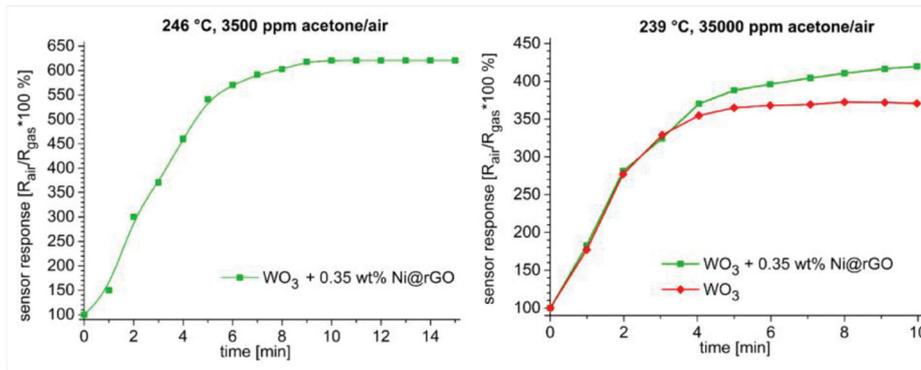


Figure S2: Left: time dependence of the sensor resistance values of the 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ samples (green) under exposure to an acetone vapor in air mixture at 3500 ppm. Right: time dependence of the sensor resistance values of the 0.35 wt % Ni@rGO/WO₃ (green) and WO₃ (red) samples under exposure to an acetone vapor in air mixture at 35000 ppm.

Kumulativer Teil

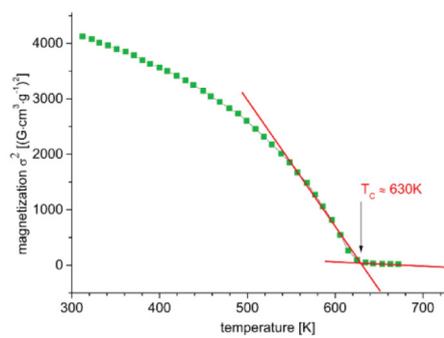


Figure S3: Square of the magnetization as a function of temperature for the reference sample of ferromagnetic nickel powder. Curie temperature $T_c = 630$ K.

Kumulativer Teil

Sensing materials – examples form literature

Table S1: A summary of graphene-based gas sensor characteristics for NO₂ gas.

Sensing Material	T _{res} (s)	Detection Limit	T _{rec} (s)	Ref.
GR	3000	4 / 100 ppb	3000	[1]
Ozone-treated GR	900	1.3 ppb	1800	[2]
rGO/hydrasine + WO ₃	25	5 ppm (250 °C)	200	[3]
Multilayred GR	1800	6 / 1 ppm	–	[4]
rGO + NiO	125	200% / 1 ppm (200 °C)	250	[5]
FGO/FeCl ₃ +α-Fe ₂ O ₃	80	180 ppb	44	[6]
rGO/hydrasine + ZnO	165	25.6 / 5 ppm (RT)	499	[7]
rGO+SnO ₂ aerogel	190	50 ppm	224	[8]
SnO ₂ /S-rGO	40	26.3 / 20 ppm (RT)	357	[8]
rGO/NaBH ₄	420	11.5% / 5 ppm	1680	[9]
rGO+SnO ₂	75	3.3 / 5 ppm (50 °C)	300	[10]
rGO/WO ₃	540	769% / 5 ppm (RT)	1080	[11]
rGO/In ₂ O ₃	240	8.2 / 30 ppm	1440	[12]
WO ₃ /GR	–	202% / 20 ppm (300 °C)	–	[13]
MWCNTs/WO ₃	10.5	77 / 5 ppm (RT)	20	[14]
WO ₃ /S-rGO	6	149% / 20 ppm (RT)	56	[15]
WO ₃ /rGO	250	40.8 / 56 ppm (RT)	–	[16]
WO ₃ /GR	0.42–3.3	96 / 1 ppm	0.42–3.3	[3]
NiO/SnO ₂ /rGO	220	62.27 / 60 ppm (RT)	835	[17]
(InOx/SnO ₂)+rGO	400	22 / 100 ppm (RT)	–	[18]
FeOx/WO ₃ /rGO	1500	5.9 / 3 ppm (RT)	7200	[19]
Ag/rGO/SnO ₂	49	2.17 / 5 ppm (RT)	339	[20]
0.35 wt % Ni/rGO/WO ₃	540	295% / 10 ppm (240 °C)	–	this work
1.00 wt % Ni/rGO/WO ₃	540	192% / 10 ppm (240 °C)	–	this work

Kumulativer Teil

Table S2: A summary of graphene-based gas sensor characteristics for acetone gas.

Sensing Material	T_{res} (s)	Detection Limit	T_{rec} (s)	Ref.
rGO/SnO ₂ NFs	<198	100 ppb (350 °C)	<114	[21]
rGO/ZnFe ₂ O ₄	4	10 ppm (275 °C)	18	[22]
Co ₃ O ₄ NFs + Ir NPs + GO	–	1.18 / 120 ppb (300 °C)	–	[23]
SnO ₂ /rGO	198	1000 / 5 ppm	114	[21]
SnO ₂ /GO		200% / 200 ppm		[24]
CuO/ZnO/rGO		9.4 / 10 ppm		[25]
WO ₃ /Pt/rGO	14.1	12.2 / 10 ppm (200 °C)	16.8	[26]
NiO/SnO ₂ /GR	5.4	2.17 / 200 ppm (150-350 °C)	150	[27]
0.35 wt % Ni/rGO/WO ₃	660	620% / 3500 ppm (246 °C)	–	this work
0.35 wt % Ni/rGO/WO ₃	660	420% / 35000 ppm (239 °C)	–	this work

Table S3: A summary of graphene-based gas sensor characteristics for CO gas.

Sensing Material	T_{res} (s)	Detection Limit	T_{rec} (s)	Ref.
CuO+rGO	70	2.56% / 1 ppm	160	[28]
0.35 wt % Ni/rGO/WO ₃	420	1480% / 3000 ppm (in N ₂)	120	this work

rGO – reduced graphene oxide, GO – Graphene oxide, GR – graphene; NPs – nanoparticles, NFs – nanofibers, DL – detection limit or response value at minimum measured concentration; T_{res} – period of time from gas sensor contact with gas to be detected to variation of resistance reach to 90% of R_a/R_g ; T_{rec} – period of time from gas sensor away from gas to be detected to variation of resistance reach to 90% of R_a/R_g ; RT = room temperature

References

- [1] Yavari, F.; Castillo, E.; Gullapalli, H.; Ajayan, P. M.; Koratkar, N. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 203120. doi:10.1063/1.4720074
- [2] Chung, M. G.; Kim, D. H.; Lee, H. M.; Kim, T.; Choi, J. H.; Seo, D. K.; Yoo, J.-B.; Hong, S.-H.; Kang, T. J.; Kim, Y. H. *Sens. Actuators, B* **2012**, *166-167*, 172–176. doi:10.1016/j.snb.2012.02.036

-
- [3] Srivastava, S.; Jain, K.; Singh, V. N.; Singh, S.; Vijayan, N.; Dilawar, N.; Gupta, G.; Senguttuvan, T. D. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 205501–205507. doi:10.1088/0957-4484/23/20/205501
- [4] Choi, H.; Jeong, H. Y.; Lee, D.-S.; Choi, C.-G.; Choi, S.-Y. *Carbon Lett.* **2013**, *14*, 186–189. doi:10.5714/Cl.2013.14.3.186
- [5] Le Hoa, T.; Tien, H. N.; van Luan, H.; Chung, J. S.; Hur, S. H. *Sens. Actuators, B* **2013**, *185*, 701–705. doi:10.1016/j.snb.2013.05.050
- [6] Dong, Y.; Zhang, X.; Cheng, X.; Xu, Y.; Gao, S.; Zhao, H.; Huo, L. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 57493–57500. doi:10.1039/C4ra10136g
- [7] Liu, S.; Yu, B.; Zhang, H.; Fei, T.; Zhang, T. *Sens. Actuators, B* **2014**, *202*, 272–278. doi:10.1016/j.snb.2014.05.086
- [8] Liu, X.; Cui, J.; Sun, J.; Zhang, X. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22601–22605. doi:10.1039/C4RA02453B
- [9] Su, P.-G.; Shieh, H.-C. *Sens. Actuators, B* **2014**, *190*, 865–872. doi:10.1016/j.snb.2013.09.078
- [10] Zhang, H.; Feng, J.; Fei, T.; Liu, S.; Zhang, T. *Sens. Actuators, B* **2014**, *190*, 472–478. doi:10.1016/j.snb.2013.08.067
- [11] Su, P.-G.; Peng, S.-L. *Talanta* **2015**, *132*, 398–405. doi:10.1016/j.talanta.2014.09.034.
- [12] Gu, F.; Nie, R.; Han, D.; Wang, Z. *Sens. Actuators, B* **2015**, *219*, 94–99. doi:10.1016/j.snb.2015.04.119
- [13] An, X.; Yu, J. C.; Wang, Y.; Hu, Y.; Yu, X.; Zhang, G. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8525–8531. doi:10.1039/c2jm16709c
- [14] Su, P.-G.; Pan, T.-T. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *125*, 351–357. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.11.001
- [15] Wang, T.; Hao, J.; Zheng, S.; Sun, Q.; Di Zhang; Wang, Y. *Nano Res.* **2018**, *11*, 791–803. doi:10.1007/s12274-017-1688-y
- [16] Jie, X.; Zeng, D.; Zhang, J.; Xu, K.; Wu, J.; Zhu, B.; Xie, C. *Sens. Actuators, B* **2015**, *220*, 201–209. doi:10.1016/j.snb.2015.05.047
- [17] Zhang, J.; Wu, J.; Wang, X.; Zeng, D.; Xie, C. *Sens. Actuators, B* **2017**, *243*, 1010–1019. doi:10.1016/j.snb.2016.12.062
- [18] Cui, S.; Wen, Z.; Mattson, E. C.; Mao, S.; Chang, J.; Weinert, M.; Hirschmugl, C. J.; Gajdardziska-Josifovska, M.; Chen, J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4462–4467. doi:10.1039/c3ta01673k
- [19] Piloto, C.; Shafiei, M.; Khan, H.; Gupta, B.; Tesfamichael, T.; Motta, N. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *434*, 126–133. doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.152
- [20] Wang, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhang, T. *Sens. Actuators, B* **2016**, *222*, 893–903. doi:10.1016/j.snb.2015.09.027

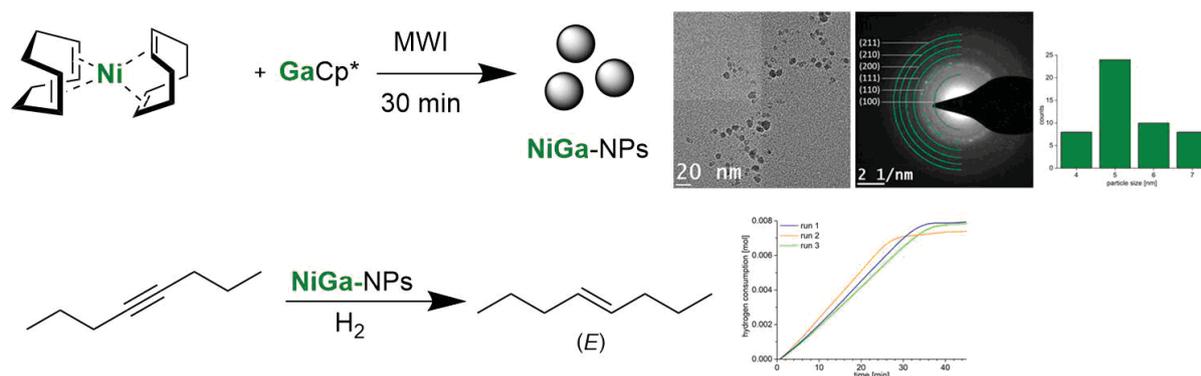
-
- [21] Choi, S.-J.; Jang, B.-H.; Lee, S.-J.; Min, B. K.; Rothschild, A.; Kim, I.-D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2588–2597. doi:10.1021/am405088q
- [22] Liu, F.; Chu, X.; Dong, Y.; Zhang, W.; Sun, W.; Shen, L. *Sens. Actuators, B* **2013**, *188*, 469–474. doi:10.1016/j.snb.2013.06.065
- [23] Choi, S.-J.; Ryu, W.-H.; Kim, S.-J.; Cho, H.-J.; Kim, I.-D. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 7160–7167. doi:10.1039/c4tb00767k
- [24] Han, M.; Liu, W.; Qu, Y.; Du, L.; Wei, H. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2017**, *28*, 16973–16980. doi:10.1007/s10854-017-7619-6
- [25] Wang, C.; Zhu, J.; Liang, S.; Bi, H.; Han, Q.; Liu, X.; Wang, X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18635–18643. doi:10.1039/C4TA03931A
- [26] Chen, L.; Huang, L.; Lin, Y.; Sai, L.; Chang, Q.; Shi, W.; Chen, Q. *Sens. Actuators, B* **2018**, *255*, 1482–1490. doi:10.1016/j.snb.2017.08.158
- [27] Singkammo, S.; Wisitsoraat, A.; Sriprachuabwong, C.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S.; Liewhiran, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3077–3092. doi:10.1021/acsami.5b00161
- [28] Zhang, D.; Jiang, C.; Liu, J.; Cao, Y. *Sens. Actuators, B* **2017**, *247*, 875–882. doi:10.1016/J.SNB.2017.03.108

3.3 Synthesis of nickel/gallium nanoalloys using a dual-source approach in 1-alkyl-3-methylimidazole ionic liquids

Ilka Simon, Julius Hornung, Juri Barthel, Jörg Thomas, Maik Finze, Roland A. Fischer, Christoph Janiak

Beilstein J. Nanotechnol. **2019**, *10*, 1754-1767.

doi:10.3762/bjnano.10.171



Kurzfassung

Für die Synthese von Nickel/Gallium-Nanopartikeln in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten wurde der Einfluss der Dispersionszeit vor der thermischen Zersetzung und der Zersetzungszeit im Mikrowellenreaktor auf die Phasenreinheit und Kristallinität der Nanopartikel untersucht. Nach 24 Stunden Dispersionszeit der Präkursoren Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) und Pentamethylcyclopentadienylgallium (GaCp^*) in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ wurden durch Mikrowellen-Heizung phasenreine NiGa-Nanopartikel mit einer Größe von 5 ± 1 nm erhalten. Um kristalline NiGa-Nanopartikel zu erhalten ist eine Zersetzungszeit von 30 Minuten im Mikrowellenreaktor nötig. Mit Dispersionszeiten von 1 oder 12 Stunden vor der Zersetzung wurden Ga(Ni)-Nanopartikel als Nebenprodukt zu NiGa-Nanopartikeln gebildet. Um die Untersuchungen zu vervollständigen, wurde GaCp^* erfolgreich in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ zersetzt und zu Ga_2O_3 dotierten Gallium-Partikeln mit einer Größe von 350 ± 100 nm umgesetzt. Die Bildung von Kern-Hülle-Partikeln konnte durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ausgeschlossen werden. Phasenreine NiGa-Nanopartikel wurden in der katalytischen Semihydrierung eines internen Alkyls getestet. Eine Vergleichsstudie wurde zwischen NiGa-Nanopartikeln in der ionischen Flüssigkeit, $\text{NiGa}@[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$, und ausgefällten NiGa-Nanopartikeln unter lösemittelfreien Bedingungen durchgeführt. $\text{NiGa}@[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ katalysiert die Hydrierung des internen Alkyls

Kumulativer Teil

4-Oktin mit einer Selektivität von 100 % zum *E*-4-Okten über fünf Zyklen, jedoch mit geringen Umsätzen. Nach dem Entfernen der ionischen Flüssigkeit erreichten ausgefällte NiGa-Nanopartikel einen erhöhten Umsatz von 90 % über drei Zyklen. Die Selektivität zum *E*-4-Okten lag dabei weiterhin bei 100 %. Die Eigenschaften als Katalysatoren für die selektive Semihydrierung zum reinen *E*-Alken konnte dadurch für die NiGa-Nanopartikel bestätigt werden.

Eigenanteile der Autorin an der Publikation:

- Synthese der bimetallischen NiGa-Nanopartikel in diversen ionischen Flüssigkeiten und selbständige Charakterisierung (TEM, TEM-EDX, STEM, STEM-EDX-Mapping XPS, TEM-SAED) sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Die TEM-Messungen wurden eigenständig am *Ernst-Ruska-Zentrum* in Jülich oder mit Unterstützung von *Jörg Thomas* am Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH in Düsseldorf durchgeführt. Die STEM-Messungen erfolgten mit Unterstützung von *Dr. Juri Barthel* am *Ernst Ruska Zentrum* in Jülich.
- Synthese und Charakterisierung (IC, KFT, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] und [BMIm][BF₄] sowie die Auswertung der Ergebnisse. IC- und KFT-Untersuchung der ionischen Flüssigkeiten [EMIm][B(CN)₄] und [EMIm][BF(CN)₃].
- 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, auch nach der Durchsicht der Gutachter (Revision). Anfertigung des Revisionsscheins.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „*Beilstein Journal of Nanotechnology*“ und die finale Abstimmung des Manuskripts erfolgte in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Christoph Janiak*

Synthesis of nickel/gallium nanoalloys using a dual-source approach in 1-alkyl-3-methylimidazole ionic liquids

Ilka Simon¹, Julius Hornung², Juri Barthel³, Jörg Thomas⁴, Maik Finze⁵, Roland A. Fischer² and Christoph Janiak^{*1,§}

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany, ²Lehrstuhl für Anorganische und Metallorganische Chemie TU München, Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching, Germany, ³Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie RWTH-Aachen, Ernst Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen, 52425 Jülich, Germany, ⁴Department Structure and Nano-/Micromechanics of Materials, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, 40237 Düsseldorf, Germany and ⁵Institut für Anorganische Chemie, Institut für nachhaltige Chemie & Katalyse mit Bor (ICB), Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

Beilstein J. Nanotechnol. **2019**, *10*, 1754–1767.
doi:10.3762/bjnano.10.171

Received: 26 April 2019
Accepted: 24 July 2019
Published: 21 August 2019

Associate Editor: J. J. Schneider

© 2019 Simon et al.; licensee Beilstein-Institut.
License and terms: see end of document.

Email:

Christoph Janiak* - janiak@uni-duesseldorf.de

* Corresponding author

§ Fax: +49-211-81-12287; Tel: +49-211-81-12286

Keywords:

ionic liquids; microwave decomposition; nickel/gallium nanoparticles; semihydrogenation catalysis; soft wet-chemical synthesis

Abstract

NiGa is a catalyst for the semihydrogenation of alkynes. Here we show the influence of different dispersion times before microwave-induced decomposition of the precursors on the phase purity, as well as the influence of the time of microwave-induced decomposition on the crystallinity of the NiGa nanoparticles. Microwave-induced co-decomposition of all-hydrocarbon precursors [Ni(COD)₂] (COD = 1,5-cyclooctadiene) and GaCp* (Cp* = pentamethylcyclopentadienyl) in the ionic liquid [BMIm][NTf₂] selectively yields small intermetallic Ni/Ga nanocrystals of 5 ± 1 nm as derived from transmission electron microscopy (TEM) and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) and supported by energy-dispersive X-ray spectrometry (EDX), selected-area energy diffraction (SAED) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). NiGa@[BMIm][NTf₂] catalyze the semihydrogenation of 4-octyne to 4-octene with 100% selectivity towards (*E*)-4-octene over five runs, but with poor conversion values. IL-free, precipitated NiGa nanoparticles achieve conversion values of over 90% and selectivity of 100% towards alkene over three runs.

1754

Introduction

The synthesis of Ni nanoparticles is well known and is most commonly carried out in organic solvents using reducing agents [1], thermal decomposition [2] or reductive hydrogenation [3]. Applications for Ni nanoparticles are Wittig-type olefination [4], Suzuki cross-coupling [5] and catalytic hydrogenation reactions [6]. The catalytic activity of Ni nanoparticles can be used in hydrogenation reactions of alkenes [7], styrene [8], and quinoline [9]. Semihydrogenation reactions of alkynes lead to overhydrogenation [10] or polymerization in the case of acetylene to form oligomers [11]. One can distinguish between the more stable face-centered cubic (fcc) [12] and the less stable hexagonal close-packed (hcp) [13] Ni phase. The magnetic properties of fcc Ni nanoparticles are similar to the bulk material with saturation magnetization values of 50 emu/g_{Ni} at 300 K [14]. Hcp Ni nanoparticles show very weak magnetic features with saturation magnetization values below 1 emu/g_{Ni} at 300 K [15]. Ni nanoparticles can easily be prepared from bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (Ni(COD)₂) in organic solvents [16] with the Ni atom already in the oxidation state zero and a low decomposition temperature of 60 °C [17]. Alternatively, ionic liquids can be used as solvents and stabilization agents for different metal nanoparticles from metal carbonyls [18] or organometallic complexes [19]. Ni nanoparticles from Ni(COD)₂ in ionic liquids can be obtained through spontaneous decomposition [20] or decomposition induced by microwave heating [21] as well as through ligand hydrogenation [22].

The complete removal of alkynes from alkenes is very important in industrial olefin polymerization reactions. Examples are the separation of acetylene from ethylene [22,23] or of phenylacetylene from styrene [24]. The presence of small quantities of alkynes significantly reduces the efficiency of catalysts in the subsequent polymerization reactions. Semihydrogenation reactions are an interesting way not only to remove but also to convert the alkynes to the respective polymerizable alkenes [25]. The addition of main-group metals such as gallium to transition metals can significantly improve the catalytic selectivity towards semihydrogenation reactions, e.g., PdGa [26–28] and RhGa [29]. Intermetallic nanoparticles of nickel and gallium have been proven as efficient catalysts in semihydrogenation reactions experimentally [30,31] and reasoned by theory [32].

The phase diagram of Ni/Ga shows nine different Ni/Ga phases (Supporting Information File 1, Figure S1) [33–36]. In a comparison of the CO₂ hydrogenation abilities of NiGa (β), Ni₃Ga (α) and Ni₅Ga₃ (δ) high selectivities towards the formation of methanol were found for Ni₅Ga₃ and NiGa [37]. At 165 °C Ni₅Ga₃ (δ) yielded 100% selectivity towards methanol [38]. Above 220 °C Ni₅Ga₃ is even more active than a conventional Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst with less CO formation in the reverse

water-gas shift reaction (rWGS). In Ni₅Ga₃ the Ga-rich step sites facilitate the methanol synthesis, the Ni-rich sites get self-poisoned by methanation and CO formation through rWGS [37]. In conclusion, Ni₅Ga₃(δ) was found to be the most active catalyst for CO₂ hydrogenation [39–41]. Semihydrogenation of phenylacetylene to styrene using NiGa, Ni₃Ga and Ni₅Ga₃ as catalysts indicated that using Ni₃Ga (α) yielded the highest activity with a turnover frequency (TOF) of 5.16 × 10⁻³ h⁻¹ with the highest selectivities [10,30,32,42].

Bimetallic nanoparticles containing Ga are difficult to synthesize from Ga³⁺ precursors, because of the high negative redox potential of Ga³⁺ as well as the low melting point of Ga metal leading to coagulation. During the synthesis of NiGa [42] or PdGa [27] nanoparticles from Ni²⁺ or Pd²⁺ precursors, using aminoborane as reducing agent, the formation of a transition-metal hydride was reported as a first step. These hydrides can then reduce the Ga³⁺ precursor, working as a nucleation center for the Ga atoms and prevent uncontrolled coagulation of the liquid metal. Through annealing, the single-phase products can be obtained [27,42].

The all-hydrocarbon precursor GaCp* (Cp* = pentamethylcyclopentadienyl), with the Ga atom in the oxidation state +1, was reported to form phase-pure NiGa and Ni₃Ga nanoparticles with Ni(COD)₂ in the ionic liquid [BMIm][BF₄] under microwave-induced pyrolysis at 230 °C [30]. GaCp* is reported to be thermally stable in organic solvents in the absence of hydrogen to up to 300 °C [43]. In imidazolium-based ionic liquids decomposition of GaCp* is possible at temperatures below 300 °C with the aid of transition metals. Reactions of transition-metal complexes are reported to show H/D activation/exchange reactions at the C2 imidazolium carbon atom of the ionic liquid cation. The generated N-heterocyclic carbene ligands (NHC) stabilize metal clusters and nanoparticles [44]. By insertion of the transition-metal center into the C2–H bond of imidazolium salts, transition-metal hydride complexes are formed [45]. Finally, H transfer reactions from the transition metal to GaCp* lead to the release of Cp*H without additional hydrogen [46]. Here, small NiGa nanoparticles were synthesized from Ni(COD)₂ and GaCp* in the ionic liquid [BMIm][NTf₂]. The nanoparticles were characterized and tested for the semihydrogenation reaction of 4-octyne following our work on the selective semihydrogenation reaction of the terminal alkyne 1-octyne and the internal alkyne diphenylacetylene with yields of 90% and selectivities of 94% and 87%, respectively [30].

Results and Discussion

Ni(COD)₂ and GaCp* were dispersed in equimolar ratio in [BMIm][NTf₂] for 24 h prior to the thermal decomposition.

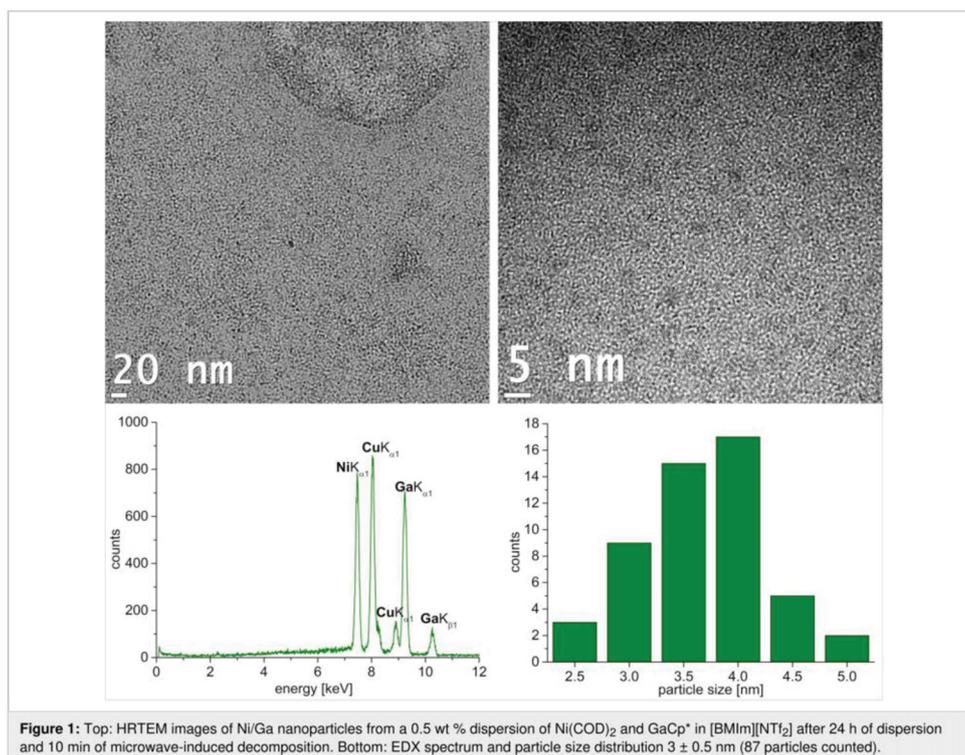
Through microwave irradiation at 230 °C, a black powder was obtained after 10 min. The TEM measurements show spherical and non-aggregated nanoparticles with a narrow size distribution of 3.0 ± 0.5 nm (Figure 1). To validate the intermetallic 1:1 NiGa phase of the obtained nanoparticles, powder X-ray diffraction pattern (P-XRD) or selected-area energy diffraction (SAED) are required. Presumably, due to the small size of the nanoparticles, these measurements yielded no diffractograms. Therefore, the nanoparticles can only be described as non-crystalline or amorphous. Quantification of EDX spectra from three different spots on the TEM grid gave a nearly equimolar ratio of nickel to gallium of 46:54 atom % (± 1 atom %). No oxygen peak was detected.

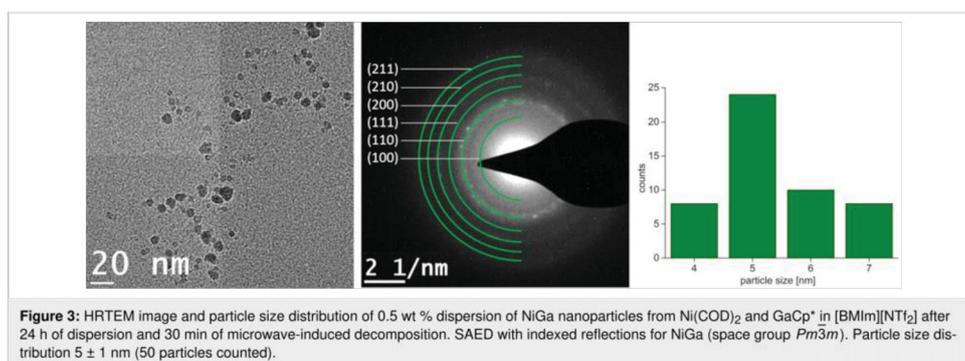
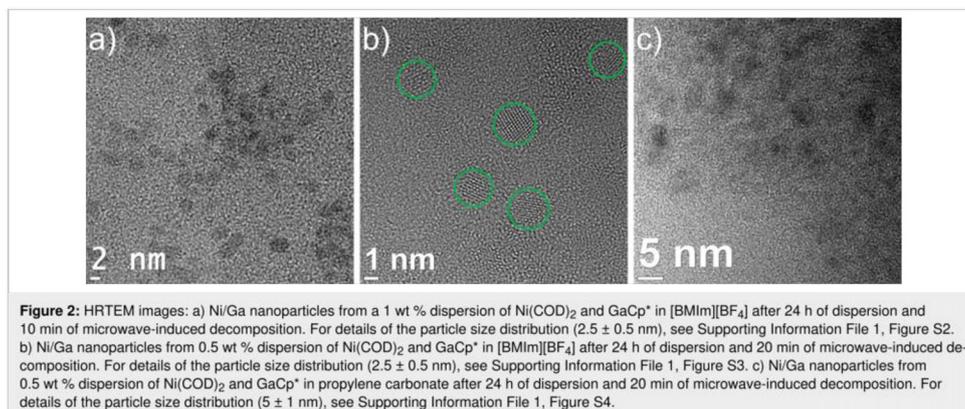
The ionic liquid [BMIm][BF₄] and the organic propylene carbonate (PC) yield, under the same reaction conditions, small non-aggregated and non-crystalline Ni/Ga nanoparticles (Figure 2) of a size distribution of 2.5 ± 0.5 nm ([BMIm][BF₄], Supporting Information File 1, Figure S2 and Figure S3) and 5 ± 1 nm (PC, Supporting Information File 1, Figure S4). EDX quantification over different spots on the TEM grid also shows

equimolar ratios of nickel to gallium (Supporting Information File 1, Figure S2 and Figure S3).

Annealing of nanoparticle samples is known to improve the crystallinity of the nanoparticles [47,48]. The decomposition of Ni(COD)₂ and GaCp* in [BMIm][NTf₂] was repeated under the same conditions, but with a longer decomposition time of 30 min, in order to induce annealing in the microwave reactor. Subsequently, the TEM images show spherical and crystalline nanoparticles with a small size distribution of 5 ± 1 nm (Figure 3). Through the increased decomposition time the particles were grown slightly larger. The metal composition quantification by EDX spectra from three different spots on the TEM grid gave an equimolar ratio of nickel to gallium of 47:53 atom % (± 1 atom %). The formation of intermetallic NiGa (β) nanoparticles was verified by SAED measurements (Figure 3, NiGa space group $Pm\bar{3}m$).

To elucidate the influence of the dispersion time prior to the microwave-induced thermal decomposition of Ni(COD)₂ and GaCp*, two samples with shorter dispersion times of 1 h and





12 h were prepared. Ni(COD)₂ and GaCp* were dispersed in equimolar ratio in [BMIm][NTf₂] for 1 h prior to the thermal decomposition. Through microwave irradiation at 230 °C, a black powder was obtained after 30 min. The TEM measurements show two different sizes of spherical, crystalline and aggregated nanoparticles (Figure 4). The SAED patterns can be differentiated into the cubic NiGa phase and orthorhombic Ga(Ni) phase (Figure 4, space group: NiGa *Pm* $\bar{3}$ *m*, Ga(Ni): *Cmce*. For the SAED pattern of only the small particles see Supporting Information File 1, Figure S5, bottom). The presence of the Ga-rich phases Ni₃Ga₄, Ni₂Ga₃, Ni₃Ga₇ and NiGa₅, which exist in the Ni/Ga phase diagram can be excluded by SAED measurements (for comparison see Supporting Information File 1, Table S1).

Quantification of the EDX spectrum of mostly the large particles show average ratios of nickel to gallium of 28:72 atom % (± 2 atom %, Supporting Information File 1, Figure S5 top left, for individual values see Supporting Information File 1,

Table S2). The missing nickel from the initial equimolar ratio can be explained by the possible formation of NiCp*, which is stable up to 290 °C [49]. Quantification of the EDX spectrum of only the small particles shows an equimolar ratio of nickel to gallium of 52:48 atom % (± 2 atom %) (Supporting Information File 1, Figure S5, top right). Therefore, the small nanoparticles with a size distribution of 6 ± 1 nm can be assigned to be NiGa nanoparticles. Moreover, the large particles with a size distribution of 90 ± 20 nm can be assigned to be Ga-rich nanoparticles. We suggest that they cannot be pure Ga nanoparticles, because the low melting point of Ga metal of 30 °C, would yield liquid Ga metal under the energy of the electron beam in the TEM. Thus, the orthorhombic Ga phase probably contains a few percent of metallic nickel.

Similarly, Ni(COD)₂ and GaCp* were dispersed in equimolar ratio in [BMIm][NTf₂] for 12 h prior to the thermal decomposition. Through microwave irradiation at 230 °C, a black powder was obtained after 30 min. The TEM measurements show

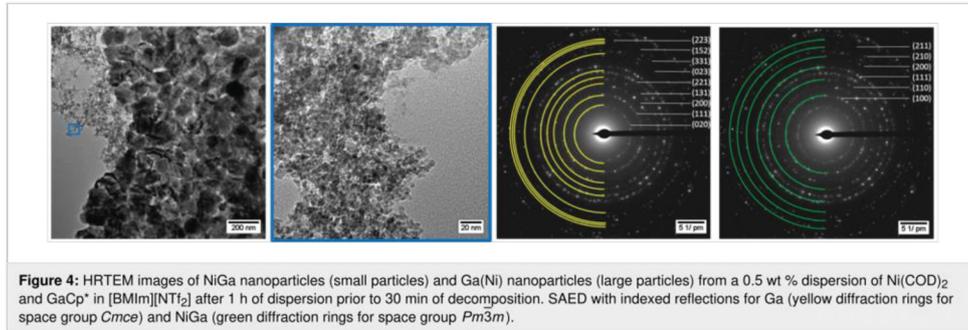


Figure 4: HRTEM images of NiGa nanoparticles (small particles) and Ga(Ni) nanoparticles (large particles) from a 0.5 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [BMIm][NTf₂] after 1 h of dispersion prior to 30 min of decomposition. SAED with indexed reflections for Ga (yellow diffraction rings for space group *Cmce*) and NiGa (green diffraction rings for space group *Pm3m*).

spherical, crystalline and aggregated small nanoparticles with size distribution of 7 ± 1 nm and large particles with a size distribution of 30 ± 10 nm (Figure 5). As before, the corresponding SAED patterns show cubic NiGa for the small particles and orthorhombic Ga(Ni) for the large particles (Figure 5,

space group: NiGa *Pm3m*, Ga: *Cmce*). The quantification of EDX spectra from three different spots on the TEM grid shows an averaged ratio of nickel to gallium of 38:62 atom % (± 1 atom %) (for individual values see Supporting Information File 1, Table S2).

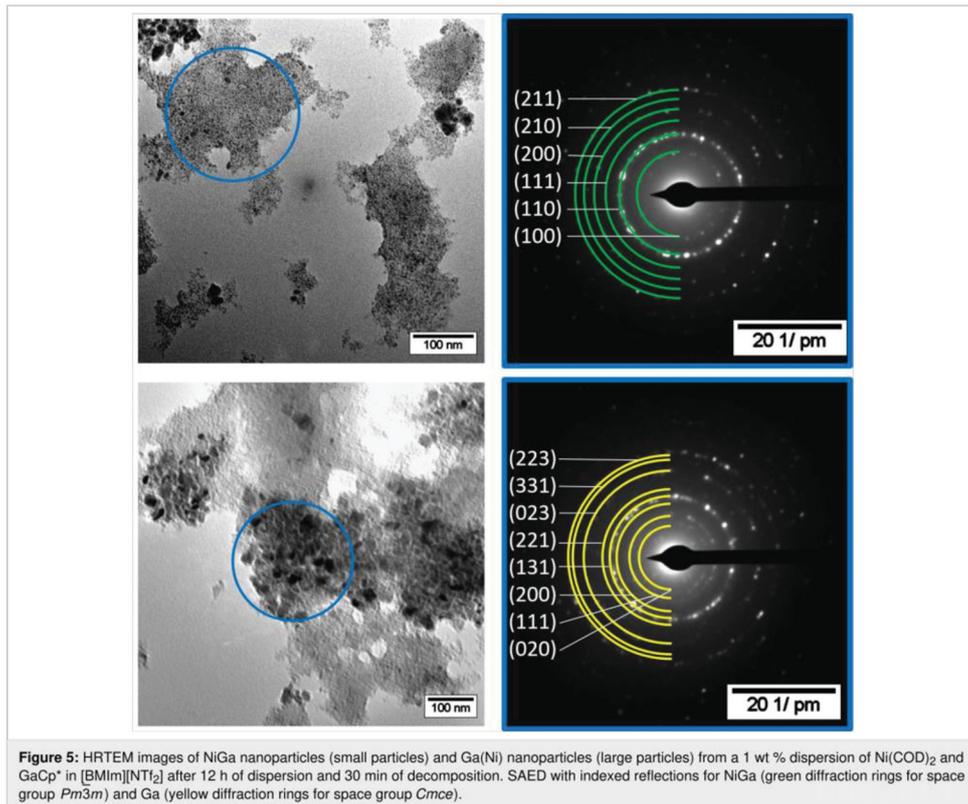


Figure 5: HRTEM images of NiGa nanoparticles (small particles) and Ga(Ni) nanoparticles (large particles) from a 1 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [BMIm][NTf₂] after 12 h of dispersion and 30 min of decomposition. SAED with indexed reflections for NiGa (green diffraction rings for space group *Pm3m*) and Ga (yellow diffraction rings for space group *Cmce*).

By using high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HRXPS), the electron binding energy of the O 1s orbital was measured to confirm that the Ga nanoparticles in both samples are doped with NiGa and not with Ga oxide (Figure 6).

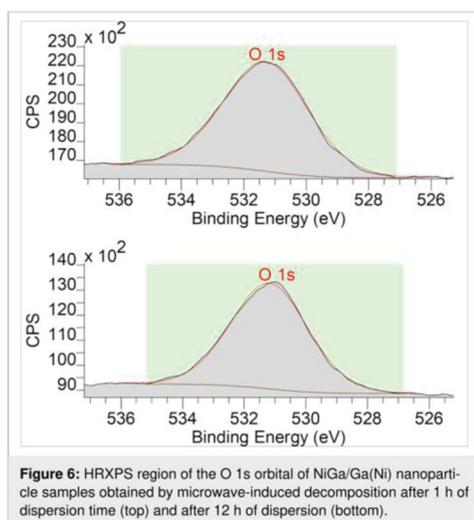


Figure 6: HRXPS region of the O 1s orbital of NiGa/Ga(Ni) nanoparticle samples obtained by microwave-induced decomposition after 1 h of dispersion time (top) and after 12 h of dispersion (bottom).

The concomitant Ga $2p_{3/2}$ -peak (Supporting Information File 1, Figure S6) indicates only one Ga species, but we note that the binding energies of the different Ga oxidation states are within 1 eV [50], which does not allow for an unequivocal assignment. The O 1s peaks at 531.30 eV and 531.18 eV clearly show only the presence of organic oxygen and no metal oxides for which the binding energy would have to appear around 529–530 eV [50] (for full XP spectra see Figure S6).

The comparison of the samples after 1 h and 12 h of dispersion shows, that the size of the Ga(Ni) nanoparticles was reduced from 90 ± 20 nm to 30 ± 10 nm, respectively (Figure 4, Figure 5). After the longer dispersion time the fraction of NiGa nanoparticles in the sample with Ga(Ni) particles increases. Evaluating the EDX spectra, the sample after 12 h of dispersion gave a nickel-to-gallium ratio of 38:62 atom % (± 1 atom %), while the 1 hour-dispersion time sample was highly Ni deficient with a ratio of 28:72 atom % (± 2 atom %). After 24 h of dispersion, the initial 1:1 ratio led to almost exclusively NiGa nanoparticles. Thus, a dispersion time of 24 h before microwave decomposition is needed to gain phase-pure NiGa nanoparticles without Ga(Ni) nanoparticles as by-products. We assume that during the dispersion a chemical reaction of the precursors to Ni/Ga clusters occurs. The formation of clusters from metal precursor materials in ionic liquids has been

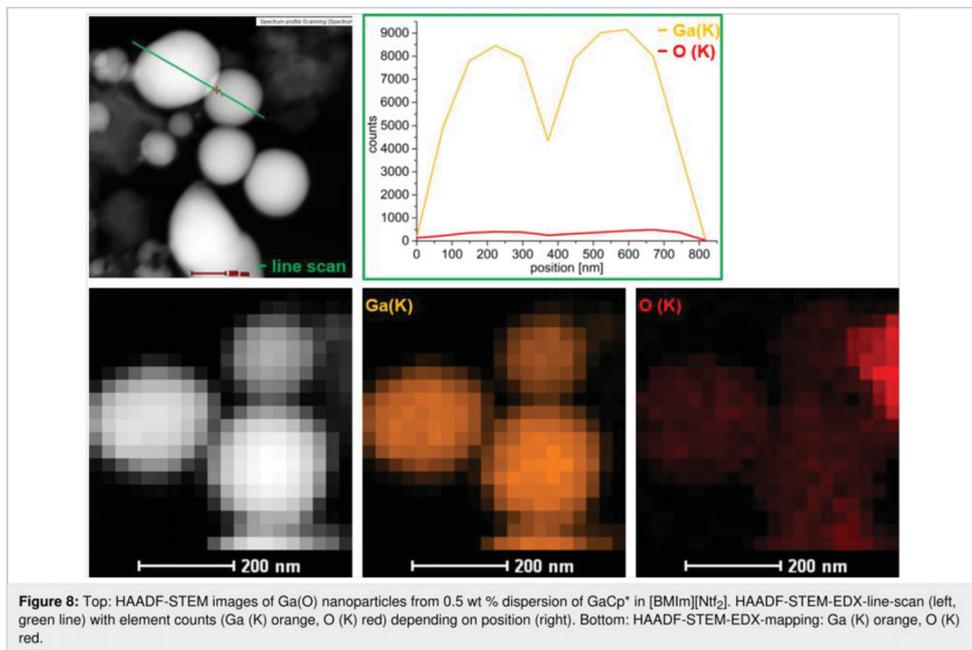
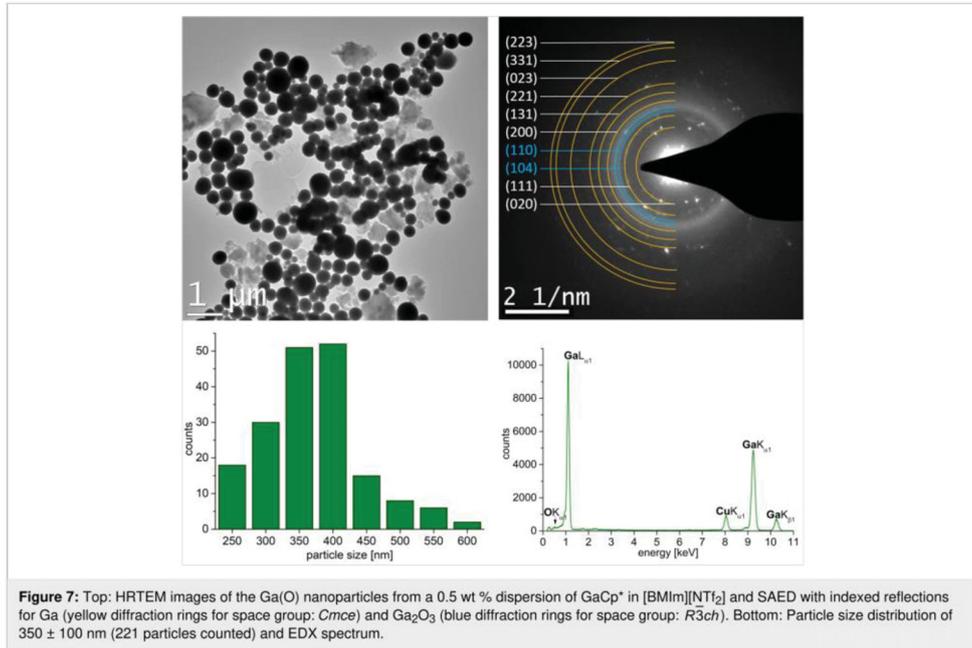
described before, for example, [EMIm][Ni(P₂S₈)] [51], [BMMIm]₁₆[Sn₂₄Se₅₆] [52], [Ru₂Bi₁₄Br₄][AlCl₄] [53], [Bi₅(AlCl₄)₃] [53], [Au(Bi₈)(AlCl₄)₅] [54], and [(CuBi₈)(AlCl₄)] [55]

In organic solvents, organometallic Ni complexes, e.g., Ni(COD)₂ and Ni(CO)₄ are known to form different types of intermetallic clusters with GaCp* and similar compounds, such as Ni(Cp*Ga)(CO)₃, Ni₄(Cp*Ga)₄(CO)₆, Ni(GaCp*)₄ [46,56–60]. For example, the reaction of Ni(COD)₂ with four equivalents of GaCp* in *n*-hexane led to the formation of Ni(GaCp*)₄ clusters [56]. Thus, the formation of such intermetallic clusters in ionic liquids is a working hypothesis for the required dispersion time of 24 h.

To validate the formation of “large” Ga nanoparticles from GaCp*, despite its high decomposition temperature of approximately 300 °C [43], GaCp* was dispersed in [BMIm][NTf₂] for 24 h prior to thermal decomposition. Through microwave irradiation at 230 °C, a grey powder was obtained after 30 min. The TEM measurements show spherical, crystalline and aggregated nanoparticles with a size distribution of 350 ± 100 nm (Figure 7).

The SAED-image confirms the formation of the orthorhombic Ga phase (space group: *Cmce*). Two additional reflections can be assigned to the two most intense ones of the Ga₂O₃ phase (space group: *R $\bar{3}ch$*). The TEM-EDX indicates a Ga(K)/O(K) ratio of $95.5 \pm 4\%$ (Figure 7). This ratio and the subsequent analyses by high-angle annular dark-field (HAADF)-scanning (STEM-EDX) have to be interpreted very cautiously as EDX is not very well suited for the quantification of elements lighter than fluorine. HAADF-STEM images (Figure 8) were recorded in order to elucidate whether the presence of the oxygen is due to surface oxidation or whether the Ga nanoparticles contain 5% oxygen. An EDX line scan over different particles shows that there is probably no oxide shell around the Ga nanoparticles. Further analysis using EDX mapping also suggests that there is no Ga core–oxide shell structure. Instead, an even distribution of oxygen within the Ga nanoparticles was found (Figure 8).

Furthermore, the cyanoborate ionic liquids [EMIm][B(CN)₄] and [EMIm][BF(CN)₃] were tested as a reaction medium for the equimolar ratio of Ni(COD)₂ and GaCp* with short (0.5 or 1 h) and long (24 h) dispersion times. Following microwave irradiation, TEM images show very different results (Figure 9). After 30 min of dispersion in [EMIm][B(CN)₄] non-aggregated Ni nanoparticles are formed with a size distribution of 4 ± 1 nm. EDX quantification from three different spots on the TEM grid showed only nickel (see Supporting Information File 1,



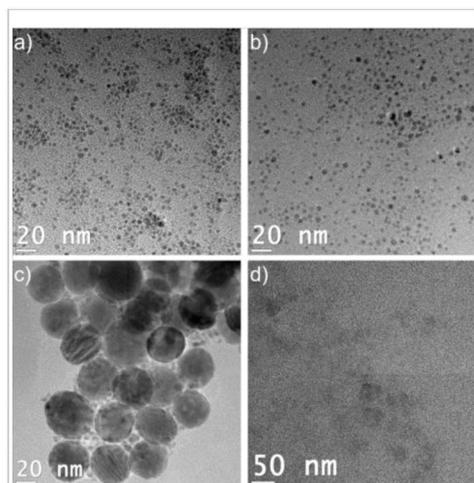


Figure 9: TEM images: a) Ni nanoparticles from 1 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [EMIm][B(CN)₄] after 30 min of dispersion and 30 min microwave-induced decomposition. For details of the particle size distribution of 4 ± 1 nm, see Supporting Information File 1, Figure S7. b) Ni/Ga nanoparticles from 1.5 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [EMIm][B(CN)₄] after 24 h of dispersion and 30 min of microwave-induced decomposition. For details of the particle size distribution of 4 ± 1 nm, see Supporting Information File 1, Figure S8. c) Ni and Ga nanoparticles from 1 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [EMIm][BF(CN)₃] after 1 h of dispersion time and 30 min of microwave-induced decomposition. For details of the particle size distribution of nickel with 5 ± 1 nm and of gallium with 40 ± 5 nm, see Supporting Information File 1, Figure S9 and Figure S10. d) No nanoparticle formation in [EMIm][BF(CN)₃] from Ni(COD)₂ and GaCp* after 24 h of dispersion and 30 min of microwave-induced decomposition.

Figure S7). After 24 h of dispersion in [EMIm][B(CN)₄] non-aggregated Ni/Ga nanoparticles are formed with a size distribution of 4 ± 1 nm. EDX quantification showed a ratio of nickel to gallium of 38:62 atom % (± 2 atom %) (see Supporting Information File 1, Figure S8). In both cases no SAED measurement was possible. In contrast, after 1 h of dispersion in [EMIm][BF(CN)₃] TEM images showed crystalline particles with two different sizes. The small particles had a size distribution of 5 ± 1 nm and the large particles had a size distribution of 40 ± 5 nm. Through EDX quantification and SAED measurements the small particles were matched to hexagonal Ni ($P6_3/mmc$) and the large particles were matched to cubic Ga ($I4\bar{3}d$) (see Supporting Information File 1, Figure S9 and Figure S10). After 24 h of dispersion in [EMIm][BF(CN)₃] no nanoparticle formation was observed.

Catalysis

Previously reported NiGa nanoparticles synthesized in [BMIm][BF₄] with a size distribution of 14 ± 5 nm were used

successfully in the semihydrogenation reaction of the terminal alkyne 1-octyne and the internal alkyne diphenylacetylene, with yields of 90% and selectivities of 94% and 87%, respectively. In this previous work 2 g of the alkyne substrate were mixed with 0.1 g of a 0.5 wt % NiGa@[BMIm][BF₄] dispersion (containing 3.9 μ mol NiGa) in a steel autoclave. Hydrogen was charged with 5 bar at 120 °C and the reaction was run for 3 h [30]. For comparison, the catalysis with NiGa@[BMIm][NTf₂] was carried out under analogous reaction conditions in the semihydrogenation reaction of the internal alkyne 4-octyne (see below Scheme in Table 2).

A linear increase of hydrogen consumption is seen in Figure 10. After three hours no plateau value was reached, and the reaction was stopped as the hydrogen consumption was still well below the expected 0.018 mol for a quantitative semihydrogenation. The catalyst was recycled over five runs. In all runs,

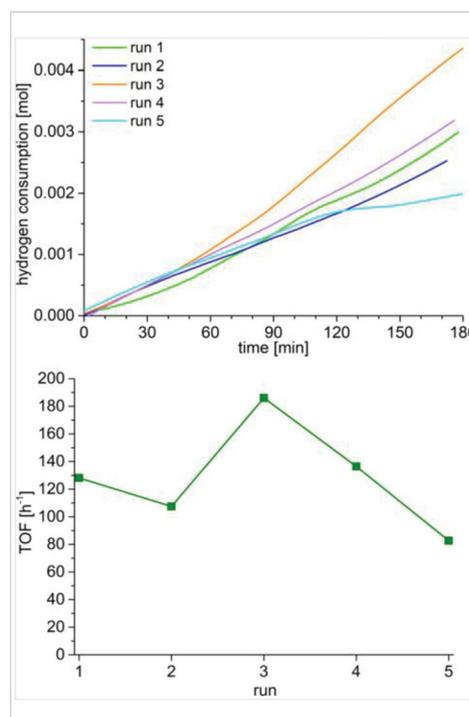


Figure 10: Top: Hydrogen uptake as a function of the time for the semihydrogenation of 0.018 mol 4-octyne (2 g, 2.7 mL) using 0.1 g NiGa@[BMIm][NTf₂] dispersion (1 wt % = 0.001 g in total metal, 7.8 μ mol NiGa) as catalyst at a 4-octyne/metal ratio of 1:2331, 150 °C, 5 bar H₂, 3 h. A 100% conversion corresponds to an H₂ uptake of 0.018 mol (36 mg, 403 mL). Bottom: TOF [h⁻¹] per run (TOF = mol_{substrate}/(mol_{catalyst}·time)).

conversions stayed below 20% (Table 1). TOF values are between 83–186 h⁻¹ reaching the highest value at the third run (Figure 10, Table 1).

GC–MS-analysis showed a 100% selectivity towards (*E*)-4-octene in all runs with the NiGa nanoparticles (Table 2).

Utilizing clusters like [Cp*Ru(COD)Cl] in catalytic semihydrogenation reactions, the formation of only (*E*)- [61–63] or (*Z*)- [64,65] derivatives are equally known [66]. When metal nanoparticles like the Lindlar catalyst PdPb@CaCO₃ are used, the formation of (*Z*)-alkenes [67–71] is favored. For the formation of (*E*)-alkenes the use of a tandem catalytic system Pd₃Pb@SiO₂ + RhSb@SiO₂ [72] is needed. Catalytic semihydrogenation of internal alkynes favors the formation of (*Z*)-alkenes because of their *syn*-addition style. However, after the initial formation of the *Z*-alkenes, through isomerization reactions the thermodynamically more stable (*E*)-alkenes can be obtained [65,73]. In the literature, the semihydrogenation reaction of the internal alkyne diphenylacetylene with NiGa@[BMIm][BF₄] led to the formation of a *Z/E*-mixture of diphenylethene [30].

During catalysis with nanoparticles in ionic liquids a two-phase system is often formed with the nanoparticles suspended in the denser ionic liquid in the lower phase and the organic substrate

in the upper phase. Studies have shown that catalyses in ionic liquids are slower due to diffusion limitations and, thus, lower conversion rates are obtained than in solventless systems [61]. Still, catalysis in ionic liquids achieves the same selectivities. Also, the IL prevents nanoparticle agglomeration to allow for catalyst recycling over several runs [61]. To examine the influence of the ionic liquid, the reaction was repeated under solventless conditions with precipitated, largely IL-free NiGa nanoparticles. The NiGa nanoparticles were precipitated from the IL with acetonitrile and the IL was removed as much as possible by washing with acetonitrile (see Supporting Information File 1, Figure S11). The precipitated NiGa nanoparticles exhibited over three runs very high conversion rates of 82–96% (Table 3).

After 30 min the hydrogen consumption reaches a plateau at an H₂ uptake value that typically corresponds to over 90% conversion (Figure 11, Table 3).

The selectivity towards the alkene still remains near 90% and can approach 100% (Table 4). Taking a closer look at the GC–MS results, *E/Z*-selectivity of 4-octene can be distinguished, as well as a bond-shift isomerization reaction to *E/Z*-3-octene. Bond-shift isomerization reactions towards 3-octene are dominant in the first run. In this first run also a 1:0.73 mol/mol

Table 1: Semihydrogenation of 4-octyne to 4-octene using NiGa@[BMIm][NTf₂].^a

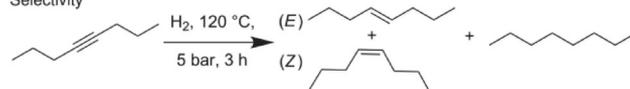
	run 1a	run 1b ^b	run 2b	run 2b	run 4b	run 5b
conversion	15%	19%	10%	20%	13%	5%
TOF	103 h ⁻¹	128 h ⁻¹	107 h ⁻¹	186 h ⁻¹	136 h ⁻¹	83 h ⁻¹

^a0.1 g NiGa@[BMIm][NTf₂] dispersion (1 wt % = 0.001 g in total metal, 7.8 μmol NiGa) and 2 g (2.7 mL, 18.2 mmol) of degassed dry 4-octyne (molar NiGa/substrate ratio = 1:2331) were stirred under 5 bar H₂ at 120 °C for 3 h. TOF [h⁻¹] per run (TOF = mol_{substrate}/(mol_{catalyst} · time)). ^bRuns 1b–5b were carried out with the same catalyst by removing the products in high vacuum.

Table 2: Selectivities of the semihydrogenation of 4-octyne to 4-octene using NiGa@[BMIm][NTf₂].^a

	run 1a	run 1b ^b	run 2b	run 2b	run 4b	run 5b
(<i>E</i>)-4-ene	100%	100%	100%	100%	100%	100%
(<i>Z</i>)-4-ene	0%	0%	0%	0%	0%	0%
<i>n</i> -octane	0%	0%	0%	0%	0%	0%

Selectivity



^a0.1 g NiGa@[BMIm][NTf₂] dispersion (1 wt % = 0.001 g in total metal, 7.8 μmol NiGa) and 2 g (2.7 mL, 18.2 mmol) of degassed dry 4-octyne (molar NiGa/substrate ratio = 1:2331) were stirred under 5 bar H₂ at 120 °C for 3 h. ^bRuns 1b–5b were carried out with the same catalyst by removing the products in high vacuum.

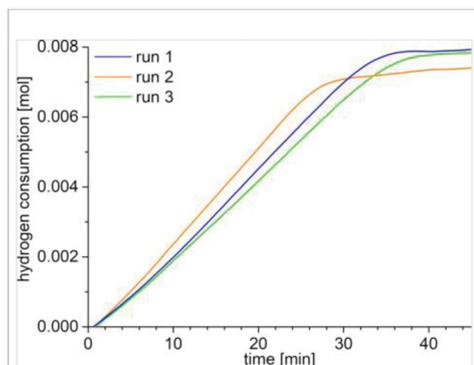


Figure 11: Hydrogen uptake as a function of the time for the semihydrogenation of 0.009 mol 4-octyne (1 g, 1.35 mL) using 10 mg precipitated, IL-free precipitated NiGa nanoparticles (77 μmol NiGa) as catalyst at a 4-octyne/metal ratio of 1:115, 150 $^{\circ}\text{C}$, 5 bar H_2 . A 100% conversion corresponds to an H_2 uptake of 0.009 mol (18 mg, 202 mL).

Table 3: Semihydrogenation of 4-octyne to 4-octene using precipitated, IL-free NiGa nanoparticles.^a

	run 1	run 2	run 3
conversion ^b	93–96%	92–93%	82–92%
TOF	170 h^{-1}	211 h^{-1}	154 h^{-1}

^a10 mg precipitated, IL-free NiGa nanoparticles (77 μmol) and 1 g (1.35 mL, 9 mmol) of degassed dry 4-octyne (molar NiGa/substrate ratio = 1:115) were stirred under 5 bar H_2 at 120 $^{\circ}\text{C}$. Runs 1–3 were carried out with the same catalyst by removing the products in high vacuum. TOF [h^{-1}] per run (TOF = $\text{mol}_{\text{substrate}}/(\text{mol}_{\text{catalyst}} \cdot \text{time})$).

^bRuns 1–3 were carried out twice with the same catalyst by removing the products in high vacuum. For each of the two runs the conversion values are given.

E/Z-mixture of 4-octene was formed. In the second and third run, *E*-4-octene was the predominant product.

In comparison, precipitated NiGa nanoparticles have higher TOF values as NiGa@[BMIm][NTf₂] (compare Table 1 and Table 3, Supporting Information File 1, Table S3). TOF values are slightly increased for precipitated, IL-free NiGa nanoparticles.

To determine whether the precipitated NiGa nanoparticles used in the catalytic reaction change over time HRTEM images are measured (Figure 12). After three runs, the particles are more agglomerated, but their size distribution did not change. Particles are still at a size of 5 ± 1 nm.

Conclusion

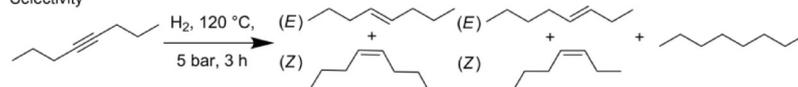
After 24 h of dispersion of all-hydrocarbon precursors Ni(COD)₂ and GaCp* in the ionic liquid [BMIm][NTf₂], microwave-induced co-decomposition yielded phase-pure NiGa nanoparticles of 5 ± 1 nm. In order to gain crystalline NiGa nanoparticles, 30 min of microwave-induced decomposition were found to be required. With dispersion times of 1 or 12 h before the microwave-induced decomposition, Ga(Ni) nanoparticles were formed as a by-product to NiGa nanoparticles. To complete this investigation, GaCp* was successfully decomposed in [BMIm][NTf₂] to Ga₂O₃-doped Ga particles with a size of 350 ± 100 nm. The formation of core-shell sparticles can be ruled out by HRTEM/STEM-EDX-measurements.

Phase-pure NiGa nanoparticles were tested in the semihydrogenation of an internal alkyne. A comparison study between NiGa nanoparticles in ionic liquid and precipitated NiGa nanoparticles under solventless conditions was performed. NiGa@[BMIm][NTf₂] catalyzed the hydrogenation of the

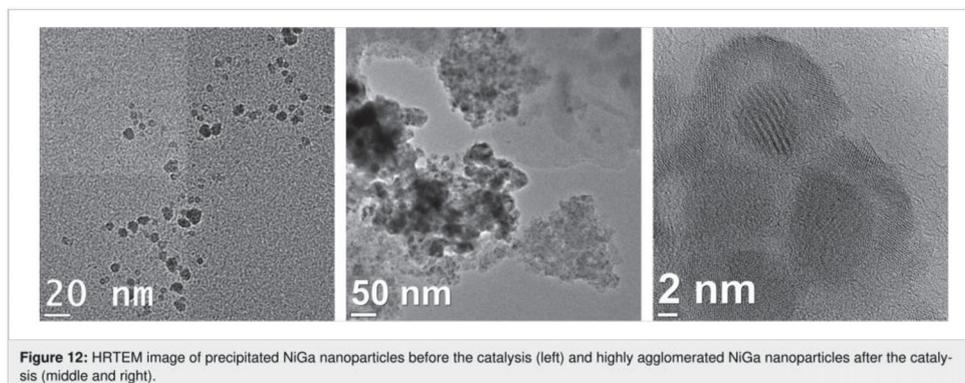
Table 4: Selectivities of the semihydrogenation of 4-octyne to 4-octene using precipitated, IL-free NiGa nanoparticles.^a

	run 1	run 2	run 3
(<i>E</i>)-4-ene ^b	46–48%	87–92%	82–88%
(<i>Z</i>)-4-ene ^b	32–34%	0%	0%
(<i>E</i>)-3-ene ^b	4–6%	0%	0%
(<i>Z</i>)-3-ene ^b	7–12%	0–5%	0–4%
<i>n</i> -octane	0%	0%	0%

Selectivity



^a10 mg precipitated, IL-free NiGa nanoparticles (77 μmol) and 1 g (1.35 mL, 9 mmol) of degassed dry 4-octyne (molar NiGa/substrate ratio = 1:115) were stirred under 5 bar H_2 at 120 $^{\circ}\text{C}$. Runs 1–3 were carried out with the same catalyst by removing the products in high vacuum. ^bRuns 1–3 were carried out twice with the same catalyst by removing the products in high vacuum. For each of the two runs the composition values are given.



internal alkyne 4-octyne with 100 % selectivity towards *E*-4-octene over 5 runs, but with poor conversions. After the removal of the IL, precipitated NiGa nanoparticles achieved an increased conversion higher than 90% over 3 runs. The selectivities towards the alkene still reached 100%.

Experimental

Due to the sensitivity of the precursor substances towards hydrolysis and oxidation, that is, moisture and oxygen (air), all experiments were carried out in a purified argon or nitrogen atmosphere by using standard Schlenk techniques. Samples were prepared and stored in an MBraun Glovebox. Solvents (acetonitrile, *n*-hexane, and methylene chloride) were dried by using an MBraun solvent purification system or 4 Å molecular sieves (1-methylimidazole, 1-chlorobutane) and stored over 4 Å molecular sieves in a nitrogen atmosphere. Remaining water contents of the solvents were measured by a coulometric Karl-Fischer titration (ECH/ANALYTIK JENA AQUA 40.00) and did not exceed 10 ppm.

Ni(COD)₂ was purchased from ABCR, stored at -4 °C and used without further purification. GaCp* was synthesized according to literature under strictly inert dry argon conditions [69]. The ionic liquid [BMIm][NTf₂] was synthesized according to the literature by reacting 1-methylimidazole with 1-chlorobutane to yield first [BMIm][Cl], which was further reacted with LiNTf₂ to give [BMIm][NTf₂] [74,75]. The IL was dried under ultra-high vacuum (10⁻⁷ mbar) at 80 °C for three days. [EMIm][B(CN)₄] and [EMIm][BF(CN)₃] was synthesized similarly by metathesis reaction of [EMIm][Br] with K[B(CN)₄] and K[BF(CN)₃], respectively [76,77]. Propylene carbonate was dried over 4 Å molecular sieves for several days. Characterization was carried out by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. Quantitative anion exchange and IL purity of 99.9% was assessed by ion chromatography (Dionex ICS-1100, with

IonPac® AS22, 4 × 250 mm column). The water content measured by coulometric Karl-Fischer titration was below 10 ppm.

Powder X-ray diffraction. PXRD data were obtained at ambient temperature on a Bruker D2 Phaser using a flat sample holder and Cu Kα radiation (λ = 1.54182 Å, 35 kV). Samples had been precipitated with acetonitrile from the nanoparticle/IL dispersion and washed several times with acetonitrile. PXRDs were measured for 1 h.

Transmission electron microscopy. TEM was performed with a FEI Tecnai G2 F20 electron microscope [78] operated at 200 kV accelerating voltage, with a FEI Titan 80-300 TEM operated at 300 kV accelerating voltage [79] or with a Philips CM20 operated at 200 kV accelerating voltage. Conventional TEM images were recorded with a Gatan UltraScan 1000P detector.

Energy-dispersive X-ray spectroscopy. EDX spectra for elemental (metal) analysis were recorded using an exposure time of 3 min. High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) was also performed with the FEI Tecnai G2 F20 electron microscope. All EDX spectra acquired in STEM mode were averaged scans over selected areas of about 100 × 100 nm². The EDX spectra of an isolated particle were measured at several points with a spatial resolution of 1 nm² (acquisition time of 30 s at each point). The instrumental errors of this high-resolution EDX scan led to an estimated standard deviation of 10–15% relative error. TEM samples were prepared by drop-casting the diluted material on 200 μm carbon-coated copper 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.

Selected-area electron diffraction (SAED) patterns have been recorded with the above mentioned TEM instruments. The area selection was achieved with a round aperture moved 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 a 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).

High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy, HRXPS-(ESCA-) measurements were performed with a Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X XP-spectrometer, operating at 70–80 $^{\circ}\text{C}$, a pressure of 7.0×10^{-9} bar 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. Spectra were obtained with an Al K α X-ray source, using C 1s as a reference for the binding energy [50].

Gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) data were recorded on a Thermo Finnigan Trace DSQ (Shimadzu GC2014, column Ultra2, crosslinked 5% PhMe silicone, 25 m \times 0.2 mm \times 11 mm).

Preparation of nanoparticles in ionic liquid

Syntheses of Ni/Ga nanoparticles were prepared in septum-sealed 10 mL CEM microwave-vials in a CEM Discover microwave under argon atmosphere. Ni(COD) $_2$ and GaCp* were suspended for a chosen time (30 min, 1 h, 12 h or 24 h) in the dried and desoxygenated IL or PC before microwave decomposition to gain 0.5–1.5 wt % dispersion of the nanoparticles. All precursor dispersions were decomposed at a power of 50 W to a temperature of 230 $^{\circ}\text{C}$ for a chosen time (10 min, 20 min, 30 min). For specific mass values, dispersion and decomposition times see Supporting Information File 1, Table S4. In the case of Ga(O) nanoparticles in [BMIm][NTf $_2$] GaCp* (15.6 mg, 0.076 mmol) was suspended for 24 h in the dried and desoxygenated [BMIm][NTf $_2$] (1 g, 0.71 mL, density = 1.41 g/cm 3) before microwave decomposition (60 min, 50 W, 230 $^{\circ}\text{C}$) to gain 0.5 wt % nanoparticles in ionic liquid.

Catalytic hydrogenation of alkynes

A Büchi stainless steel autoclave with a glass inlet was charged with 0.1 g of freshly synthesized NiGa@[BMIm][NTf $_2$] dispersion (1 wt % in total metal, 8 μmol NiGa). 2 g of degassed, dry substrate 4-octyne (2.7 mL, 18.2 mmol) was added. For the

hydrogenation without ionic liquid 10 mg precipitated NiGa nanoparticles (0.86 mmol) were mixed with 1 g of degassed, dry substrate 4-octyne (1.3 mL, 9.1 mmol). The reaction mixture was heated to 120 $^{\circ}\text{C}$. After reaching the reaction temperature, the autoclave was pressurized with 5 bar H $_2$ (Büchi press flow gas controller, bpc), which was kept constant by the Büchi bpc. After reaching a plateau value or after a maximum time of 3 h the reaction was stopped, the autoclave was cooled down and a 0.5 g sample was analyzed for its content by GC/MS and NMR. Conversion and selectivity were determined by GC/MS [retention times in min: 1.67 (octane), 1.75 ((Z)-4-octene), 1.78 ((E)-4-octene), 1.86 ((Z)-3-octene), 1.94 ((E)-3-octene), 2.29 (4-octyne), Shimadzu GC2014, column Ultra2, crosslinked 5% PhMe silicone, 25 m \times 0.2 mm \times 11 mm].

Supporting Information

The supporting information contains further analysis of Ni/Ga nanoparticles in the ionic liquids [BMIm][BF $_4$], [EMIm][B(CN) $_4$], and [EMIm][BF(CN) $_3$], and in propylene carbonate after different dispersion times prior to the decomposition and different time periods of microwave-induced decomposition. Furthermore, additional particle size distributions, XP spectra and catalytic results, as well as particle preparation descriptions are given.

Supporting Information File 1

Additional experimental details.

[<https://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/supplementary/2190-4286-10-171-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, Fi1628/4-2, PO780/14-1 and the Ernst Ruska-Centre core facilities program through grant MA 1280/40-1. The authors also gratefully acknowledge technical assistance by Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf for TEM measurements.

ORCID® iDs

Ilika Simon - <https://orcid.org/0000-0002-1143-4205>

Maik Finze - <https://orcid.org/0000-0002-6098-7148>

Roland A. Fischer - <https://orcid.org/0000-0002-7532-5286>

Christoph Janiak - <https://orcid.org/0000-0002-6288-9605>

References

1. Wu, S.-H.; Chen, D.-H. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259*, 282–286. doi:10.1016/s0021-9797(02)00135-2

2. Luo, X.; Chen, Y.; Yue, G.-H.; Peng, D.-L.; Luo, X. *J. Alloys Compd.* **2009**, *476*, 864–868. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.117
3. Golindano, T. d. C.; Martínez, S. I.; Delgado, O. Z.; Rivas, G. P. *NSTI Nanotech* **2005**, *2*, 634–637.
4. Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6034–6042. doi:10.1002/ejoc.200900951
5. Park, J.; Kang, E.; Son, S. U.; Park, H. M.; Lee, M. K.; Kim, J.; Kim, K. W.; Noh, H.-J.; Park, J.-H.; Bae, C. J.; Park, J.-G.; Hyeon, T. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2005**, *17*, 429–434. doi:10.1002/adma.200400611
6. Reina, A.; Favier, I.; Pradel, C.; Gómez, M. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3544–3552. doi:10.1002/adsc.201800786
7. Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10637–10643. doi:10.1016/j.tet.2009.10.057
8. Dhakshinamoorthy, A.; Pitchumani, K. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1818–1823. doi:10.1016/j.tetlet.2008.01.061
9. Jiang, H.-y.; Zhang, S.-s.; Sun, B. *Catal. Lett.* **2018**, *148*, 1336–1344. doi:10.1007/s10562-018-2361-0
10. Wang, L.; Li, F.; Chen, Y.; Chen, J. *J. Energy Chem.* **2019**, *29*, 40–49. doi:10.1016/j.jechem.2018.02.001
11. Trimm, D. L.; Liu, I. O. Y.; Cant, N. W. *Appl. Catal., A* **2010**, *374*, 58–64. doi:10.1016/j.apcata.2009.11.030
12. Wang, H.; Li, X.; Li, M.; Xie, K.; Liao, L. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1268–1271. doi:10.3762/bjnano.6.130
13. Tzitzios, V.; Basina, G.; Gjoka, M.; Alexandrakis, V.; Georgakilas, V.; Niarchos, D.; Boukos, N.; Petridis, D. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3750–3755. doi:10.1088/0957-4484/17/15/023
14. Vorobjova, A. I.; Shimanovich, D. L.; Yanushkevich, K. I.; Prischepa, S. L.; Outkina, E. A. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 1709–1717. doi:10.3762/bjnano.7.163
15. Gong, J.; Wang, L. L.; Liu, Y.; Yang, J. H.; Zong, Z. G. *J. Alloys Compd.* **2008**, *457*, 6–9. doi:10.1016/j.jallcom.2007.02.124
16. Fernández, G.; Sort, J.; Pleixats, R. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 8597–8603. doi:10.1002/slct.201801839
17. Schunn, R. A.; Ittel, S. D.; Cushing, M. A.; Baker, R.; Gilbert, R. J.; Madden, D. P. *Inorg. Synth.* **2007**, *94*, 94–98. doi:10.1002/9780470132593.ch25
18. Vollmer, C.; Redel, E.; Abu-Shandi, K.; Thomann, R.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Janiak, C. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 3849–3858. doi:10.1002/chem.200903214
19. Siebels, M.; Mai, L.; Schmolke, L.; Schütte, K.; Barthel, J.; Yue, J.; Thomas, J.; Smarsly, B. M.; Devi, A.; Fischer, R. A.; Janiak, C. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1881–1894. doi:10.3762/bjnano.9.180
20. Konnerth, H.; Pechtl, M. H. G. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 9594–9597. doi:10.1039/c7nj02210g
21. Wegner, S.; Rutz, C.; Schütte, K.; Barthel, J.; Bushmelev, A.; Schmidt, A.; Dilchert, K.; Fischer, R. A.; Janiak, C. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 6330–6340. doi:10.1002/chem.201605251
22. Migowski, P.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4814–4821. doi:10.1039/b703979d
23. Borodziński, A.; Bond, G. C. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2008**, *50*, 379–469. doi:10.1080/01614940802142102
24. Maurer, B. R.; Galobardes, M. Selective hydrogenation of phenylacetylene in the presence of styrene. U.S. Patent 4,822,936, April 18, 1989.
25. Molnár, Á.; Sárkány, A.; Varga, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 185–221. doi:10.1016/s1381-1169(01)00159-9
26. Armbrüster, M.; Kovnir, K.; Behrens, M.; Teschner, D.; Grin, Y.; Schlögl, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14745–14747. doi:10.1021/ja106568t
27. Armbrüster, M.; Wowsnick, G.; Friedrich, M.; Heggen, M.; Cardoso-Gil, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9112–9118. doi:10.1021/ja202869d
28. Krajčí, M.; Hafner, J. *J. Catal.* **2012**, *295*, 70–80. doi:10.1016/j.jcat.2012.07.025
29. Desai, S. P.; Ye, J.; Zheng, J.; Ferrandon, M. S.; Webber, T. E.; Platero-Prats, A. E.; Duan, J.; Garcia-Holley, P.; Camaioni, D. M.; Chapman, K. W.; Delferro, M.; Farha, O. K.; Fulton, J. L.; Agliardi, L.; Lercher, J. A.; Penn, R. L.; Stein, A.; Lu, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15309–15318. doi:10.1021/jacs.8b08550
30. Schütte, K.; Doddli, 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
31. Li, C.; Chen, Y.; Zhang, S.; Zhou, J.; Wang, F.; He, S.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 824–831. doi:10.1002/cctc.201300813
32. Hu, M.; Yang, W.; Liu, S.; Zhu, W.; Li, Y.; Hu, B.; Chen, Z.; Shen, R.; Cheong, W.-C.; Wang, Y.; Zhou, K.; Peng, Q.; Chen, C.; Li, Y. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 614–619. doi:10.1039/c8sc03178a
33. Feschotte, P.; Eggmann, P. *J. Less-Common Met.* **1979**, *63*, 15–30. doi:10.1016/0022-5088(79)90205-4
34. Micke, K.; Markovski, S. L.; Ipsier, H.; van Loo, F. J. *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, *102*, 1240–1244. doi:10.1002/bbpc.19981020930
35. Okamoto, H. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2010**, *31*, 575–576. doi:10.1007/s11669-010-9785-6
36. Yuan, W. X.; Qiao, Z. Y.; Ipsier, H.; Eriksson, G. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2004**, *25*, 68–74. doi:10.1007/s11669-004-0172-z
37. Studt, F.; Sharafutdinov, I.; Abild-Pedersen, F.; Elkjær, C. F.; Hummelshøj, J. S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 320–324. doi:10.1038/nchem.1873
38. Sharafutdinov, I.; Elkjær, C. F.; Pereira de Carvalho, H. W.; Gardini, D.; Chiarello, G. L.; Damsgaard, C. D.; Wagner, J. B.; Grunwaldt, J.-D.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. *J. Catal.* **2014**, *320*, 77–88. doi:10.1016/j.jcat.2014.09.025
39. Torelli, D. A.; Francis, S. A.; Crompton, J. C.; Javier, A.; Thompson, J. R.; Bruntschwig, B. S.; Soriaga, M. P.; Lewis, N. S. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2100–2104. doi:10.1021/acscatal.5b02888
40. Chiang, C. L.; Lin, K. S.; Lin, Y. G. *Top. Catal.* **2017**, *60*, 685–696. doi:10.1007/s11244-017-0771-7
41. Tang, Q.; Shen, Z.; Huang, L.; He, T.; Adidharma, H.; Russell, A. G.; Fan, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 18539–18555. doi:10.1039/c7cp03231e
42. Liu, Y.; Liu, X.; Feng, Q.; He, D.; Zhang, L.; Lian, C.; Shen, R.; Zhao, G.; Ji, Y.; Wang, D.; Zhou, G.; Li, Y. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2016**, *28*, 4747–4754. doi:10.1002/adma.201600603
43. Cokoja, M.; Parala, H.; Schröter, M.-K.; Birkner, A.; van den Berg, M. W. E.; Grünert, W.; Fischer, R. A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1634–1642. doi:10.1021/cm052667w
44. Scholten, J. D.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Dalton Trans.* **2007**, 5554–5560. doi:10.1039/b707888a
45. Clement, N. D.; Cavell, K. J.; Jones, C.; Elsevier, C. *J. Angew. Chem. Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277–1279. doi:10.1002/anie.200353409

46. Cadenbach, T.; Gemel, C.; Schmid, R.; Halbherr, M.; Yussenko, K.; Cokoja, M.; Fischer, R. A. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3930–3934. doi:10.1002/ange.200805605
Angew. Chem., Int. Ed. **2009**, *48*, 3872–3876. doi:10.1002/anie.200805605
47. Gutel, T.; Garcia-Antón, J.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Chaudret, B.; Basset, J.-M. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3290–3292. doi:10.1039/b706139k
48. Bilecka, I.; Niederberger, M. *Nanoscale* **2010**, *2*, 1358–1374. doi:10.1039/b9nr00377k
49. Kölle, U.; Khouzami, F.; Lueken, H. *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1178–1196. doi:10.1002/cber.19821150334
50. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P.; Bomben, K. D.; Chastain, J. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: New York, NY, U.S.A., 1992.
51. Santner, S.; Heine, J.; Dehnen, S. *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 886–904. doi:10.1002/ange.201507736
Angew. Chem. Int. Ed. **2016**, *55*, 876–893. doi:10.1002/anie.201507736
52. Thiele, G.; Santner, S.; Dehnen, S. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2017**, *232*, 8806. doi:10.1515/zkri-2016-1976
53. Groh, M. F.; Isaeva, A.; Ruck, M. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 10886–10891. doi:10.1002/chem.201201038
54. Müller, U.; Isaeva, A.; Richter, J.; Knies, M.; Ruck, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3580–3584. doi:10.1002/ejic.201600637
55. Knies, M.; Kaiser, M.; Isaeva, A.; Müller, U.; Doert, T.; Ruck, M. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 127–132. doi:10.1002/chem.201703916
56. Jutzi, P.; Neumann, B.; Reumann, G.; Stämmler, H.-G. *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314. doi:10.1021/om970913a
57. Jutzi, P.; Neumann, B.; Reumann, G.; Schebaum, L. O.; Stämmler, H.-G. *Organometallics* **1999**, *18*, 2550–2552. doi:10.1021/om990045c
58. Buchin, B.; Steinke, T.; Gemel, C.; Cadenbach, T.; Fischer, R. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2756–2762. doi:10.1002/zaac.200500129
59. Gemel, C.; Steinke, T.; Cokoja, M.; Kempfer, A.; Fischer, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176. doi:10.1002/ejic.200400569
60. Steinke, T.; Gemel, C.; Cokoja, M.; Winter, M.; Fischer, R. A. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2349–2352. doi:10.1002/ange.200353114
Angew. Chem., Int. Ed. **2004**, *43*, 2299–2302. doi:10.1002/anie.200353114
61. Fürstner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11–24. doi:10.1021/jacs.8b09782
62. Karunananda, M. K.; Mankad, N. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14598–14601. doi:10.1021/jacs.5b10357
63. Zhou, Y.-P.; Mo, Z.; Luecke, M.-P.; Driess, M. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 4780–4784. doi:10.1002/chem.201705745
64. Becica, J.; Glaze, O. D.; Wozniak, D. I.; Dobreiner, G. E. *Organometallics* **2018**, *37*, 482–490. doi:10.1021/acs.organomet.7b00914
65. Hauwert, P.; Maestri, G.; Sprengers, J. W.; Catellani, M.; Elsevier, C. J. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3267–3270. doi:10.1002/ange.200705638
Angew. Chem., Int. Ed. **2008**, *47*, 3223–3226. doi:10.1002/anie.200705638
66. Kusy, R.; Grell, K. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6196–6199. doi:10.1021/acs.orglett.6b03254
67. Kluwer, A. M.; Koblenz, T. S.; Jonischkeit, T.; Woelk, K.; Elsevier, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15470–15480. doi:10.1021/ja052729j
68. Lee, J.-K.; Kim, D.-W.; Cheong, M.-S.; Lee, H.-J.; Cho, B.-W.; Kim, H.-S.; Mukherjee, D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 2195–2200. doi:10.5012/bkcs.2010.31.8.2195
69. Savoia, D.; Tagliavini, E.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344–5348. doi:10.1021/jo00339a017
70. Schwab, F.; Weidler, N.; Lucas, M.; Claus, P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10406–10408. doi:10.1039/c4cc04183f
71. Wagh, Y. S.; Asao, N. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 847–851. doi:10.1021/jo502313d
72. Furukawa, S.; Komatsu, T. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2121–2125. doi:10.1021/acscatal.5b02953
73. Tokmic, K.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700–13705. doi:10.1021/jacs.6b08128
74. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178. doi:10.1021/ic951325x
75. Burrell, A. K.; Sesto, R. E. D.; Baker, S. N.; McCleskey, T. M.; Baker, G. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 449. doi:10.1039/b615950h
76. Ignat'ev, N. V.; Finze, M.; Sprenger, J. A. P.; Kerpen, C.; Bernhardt, E.; Willner, H. *J. Fluorine Chem.* **2015**, *177*, 46–54. doi:10.1016/j.jfluchem.2015.03.007
77. Ignat'ev, N. V.; Finze, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3539–3560. doi:10.1002/ejic.201900403
78. Luysberg, M.; Heggen, M.; Tillmann, K. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A77. doi:10.17815/jlsrf-2-138
79. Thust, A.; Barthel, J.; Tillmann, K. *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>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the authors and source are credited.

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.10.171](https://doi.org/10.3762/bjnano.10.171)



Supporting Information

for

Synthesis of nickel/gallium nanoalloys using a dual-source approach in 1-alkyl-3-methylimidazole ionic liquids

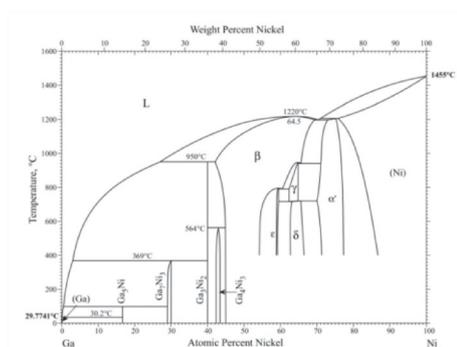
Ilka Simon, Julius Hornung, Juri Barthel, Jörg Thomas, Maik Finze, Roland A. Fischer and Christoph Janiak

Beilstein J. Nanotechnol. doi:

Additional experimental details

License and Terms: This is a supporting information file under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the authors and source are credited.
The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<https://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

Kumulativer Teil



Phase	Composition, at.% Ni	Pearson symbol	Space group	Strukturbericht designation	Prototype
(Ga)	0	<i>oC8</i>	<i>Cmca</i>	<i>A11</i>	Ga
Ga ₃ Ni	16.7
Ga ₇ Ni ₃	29-30	<i>cI40</i>	<i>Im$\bar{3}m$</i>	<i>D8_F</i>	Ge ₇ Ir ₃
Ga ₁₂ Ni ₂	40	<i>hP5</i>	<i>P$\bar{3}m1$</i>	<i>D5₁₃</i>	Al ₃ Ni ₂
Ga ₄ Ni ₃	42.4-43.4	<i>cI112</i>	<i>Ia$\bar{3}d$</i>
β	42-69.4	<i>cP2</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	<i>B2</i>	CsCl
ϵ	59-59.5
γ	62.5-65	<i>hP4</i>	<i>P6₃/mmc</i>	<i>B8₁</i>	NiAs
δ	63-66.5	<i>oC16</i>	<i>Cmmm</i>	...	Ga ₄ Pt ₅
α'	70-77	<i>cP4</i>	<i>Pm$\bar{3}m$</i>	<i>L1₂</i>	AuCu ₃
(Ni)	75.7-100	<i>cF4</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	<i>A1</i>	Cu

Figure S1: Phase diagram and crystal structure data for Ni/Ga taken from literature [1].

Kumulativer Teil

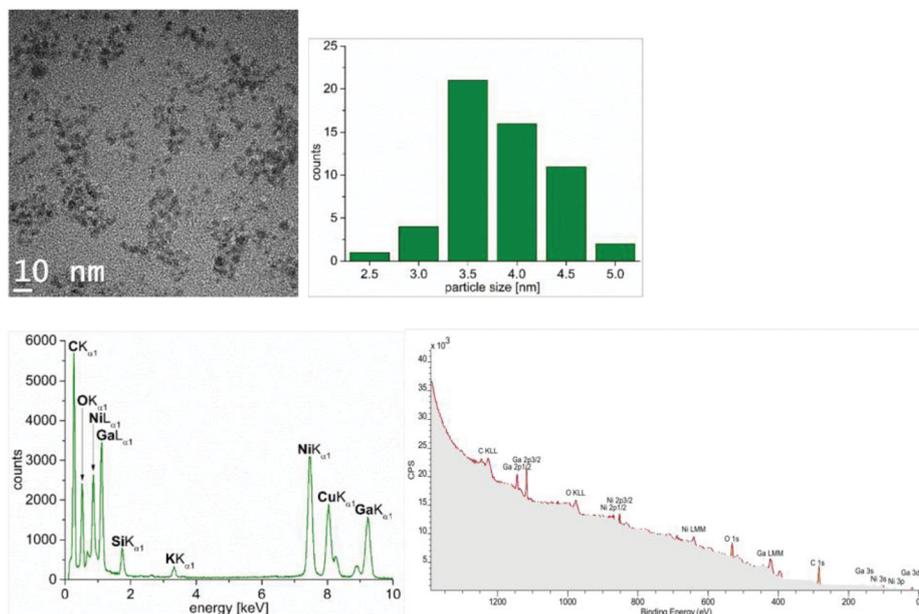


Figure S2: HR-TEM-Images and particle size distribution of the Ni/Ga-nanoparticles from 1 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [BMIm][BF₄] (top) with 24 hours dispersion time, 10 minutes microwave decomposition time. Particle size 2.5 ± 0.5 nm (65 particles counted). EDX- and XPS-spectra (bottom). EDX-Quantification from three different spots on the TEM-Grid showed equimolar ratio of nickel to gallium of 41:59 atom % (± 1 atom %). No SAED-measurement was possible.

S3

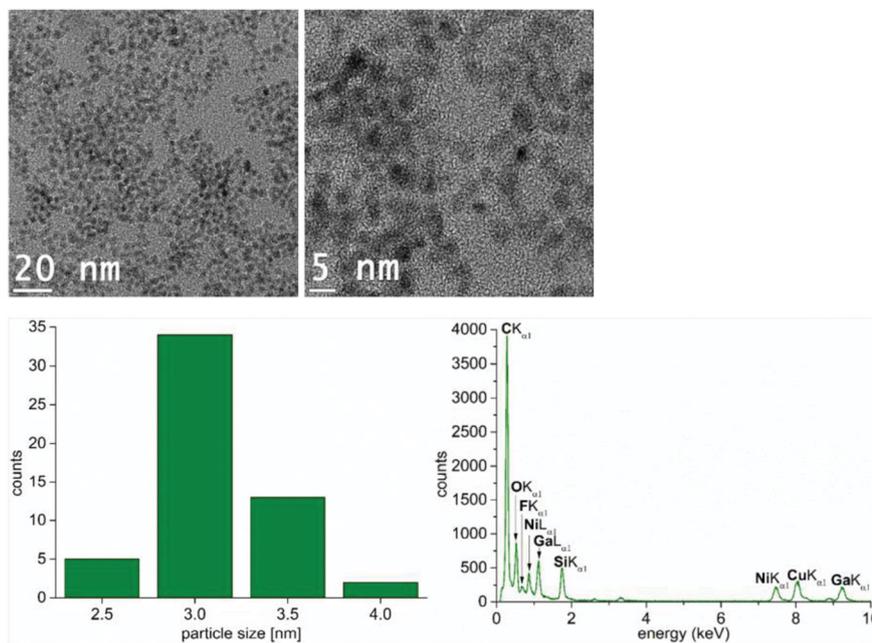


Figure S3: HR-TEM-Images of the Ni/Ga-nanoparticles from 0.5 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [BMIm][BF₄] (top) with 24 hours dispersion time, 20 minutes microwave decomposition. Particle size distribution 2.5 ± 0.5 nm (56 particles counted) and EDX-spectra (bottom). EDX-Quantification from three different spots on the TEM-Grid showed equimolar ratio of nickel to gallium of 57:43 atom % (±2 atom %). No SAED-measurement was possible.

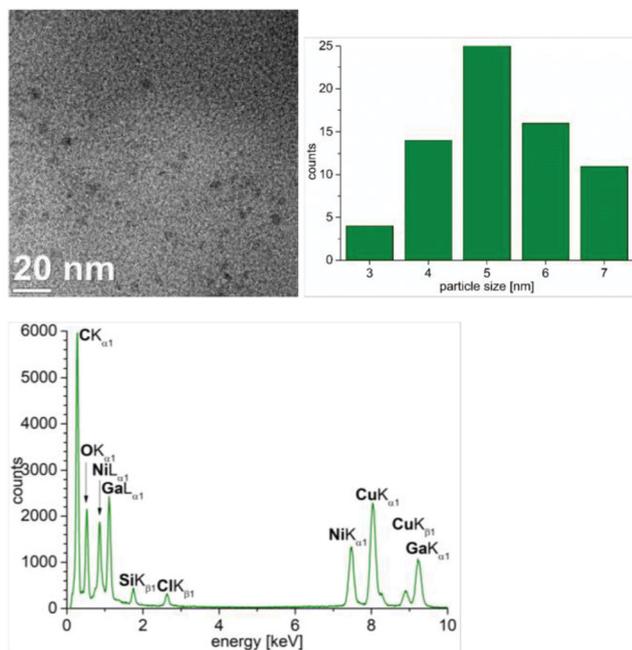


Figure S4: HR-TEM-Images and particle size distribution of the Ni/Ga-nanoparticles from 0.5 wt-% dispersion of $\text{Ni}(\text{COD})_2$ and GaCp^* in propylene carbonate (PC). 24 hours dispersion time before decomposition, 20 minutes microwave decomposition. Particle size 5 ± 1 nm (70 particles counted). EDX-Quantification from three different spots on the TEM-Grid showed equimolar ratio of nickel to gallium of 45:55 atom % (± 1 atom %). No SAED-measurement possible.

Kumulativer Teil

Table S1: Comparison of d-spacing values (hkl-index) of experimental results (exp.) vs NiGa, Ga and Ga-rich phases. For literature d-spacing values the nine most intense reflections were chosen.

exp.	NiGa [$Pm\bar{3}m$]	Ga [$Cmce$]	Ni ₃ Ga ₄ [$Ia\bar{3}d$]	Ni ₂ Ga ₃ [$P\bar{3}m$]	Ni ₃ Ga ₇ [$Im\bar{3}m$]	NiGa ₅ [$I4/mcm$]
0.398		0.382 (020)	0.466 (211)	0.489 (001) 0.351 (100)	-	-
0.283	0.288 (100)	0.294 (111)	0.305 (321) 0.285 (400)	0.285 (101)	0.267 (310) 0.244 (222)	0.271 (211)
0.231		0.225 (200)	-	-	0.226 (321)	0.223 (220) 0.213 (114/213)
0.201	0.204 (110)	0.199 (131)	0.208 (521) 0.202 (440)	0.203 (110) 0.201 (102/012)	0.199 (330/411)	0.200 (310) 0.193 (204)
0.181		0.178 (221)	-	-	0.189 (420)	-
0.164	0.167 (111)		0.165 (444)	-	0.172 (422)	-
0.141	0.144 (200)	0.140 (023)	0.143 (800)	0.143 (202)	0.149 (440) 0.141 (600)	-
0.134	0.129 (210)		-	-	-	0.132 (404)
0.127		0.124 (331) 0.122 (152)	0.128 (840)	-	-	0.127 (334) 0.125 (217)
0.121	0.118 (211)	0.119 (223)	0.117 (844)	0.117 (300) 0.117 (122/21 $\bar{2}$) 0.115 (104)	0.115 (633)	-

Kumulativer Teil

Table S2: EDX-quantification results from NiGa- and Ga(Ni)-nanoparticles in [BMIm][NTf₂], 1 hour and 12 hours dispersion time.

mostly large Ga(Ni)- next to some small NiGa-nanoparticles in [BMIm][NTf ₂], 1 hour dispersion time					
spot number	#1	#2	#3	Ø	σ
Ni (K) [%]	28	24	30	28	2
Ga (K) [%]	72	76	70	72	2
NiGa- and Ga(Ni)-nanoparticles in [BMIm][NTf ₂], 12 hour dispersion time					
spot number	#1	#2	#3	Ø	σ
Ni (K) [%]	36	38	40	38	1
Ga (K) [%]	64	62	60	62	1

Kumulativer Teil

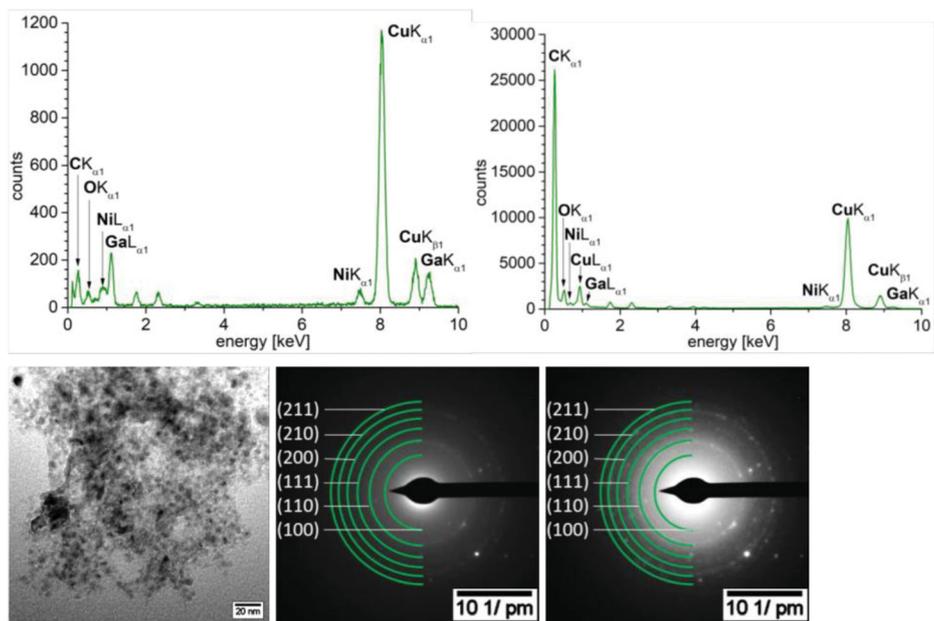


Figure S5: Top: EDX-spectra of mostly large Ga(Ni)-nanoparticles (left) and only small NiGa-nanoparticles (right) from a 0.5 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [BMIm][NTf₂] after 1 hour dispersion time prior to 30 min decomposition. Bottom: HR-TEM-image of NiGa-nanoparticles. SAED with indexed reflections for NiGa (green diffraction rings for space group $Pm\bar{3}m$) with two different contrasts.

Kumulativer Teil

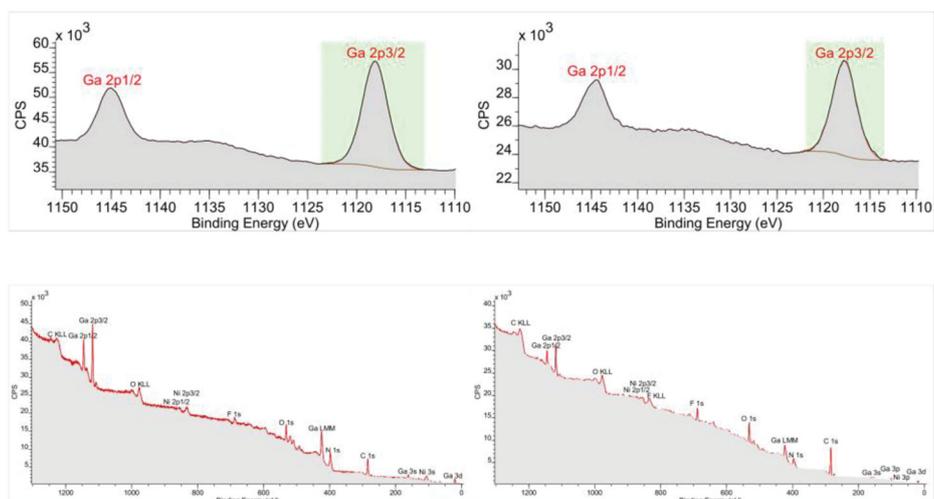


Figure S6: Top: HR-XPS-spectral region of the Ga $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ -orbital of NiGa/ Ga(Ni)-nanoparticles samples obtained by microwave-induced decomposition after 1 hour dispersion time (left) and 12 hours dispersion time (right). Bottom: full XP-spectra of NiGa/ Ga(Ni)-nanoparticles samples obtained by microwave-induced decomposition after 1 hour dispersion time (left) and 12 hours dispersion time (right).

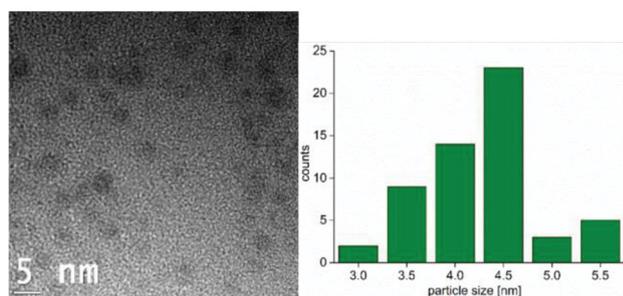


Figure S7: HR-TEM-Images and particle size distribution of the Ni-nanoparticles from 1 wt % dispersion of $\text{Ni}(\text{COD})_2$ and GaCp^* in $[\text{EMIm}][\text{B}(\text{CN})_4]$. 30 minutes dispersion time, 30 minutes microwave decomposition. Particle size: 4 ± 1 nm (56 particles counted). EDX-Quantification from three different spots on the TEM-Grid showed only nickel. No SAED-measurement possible.

S9

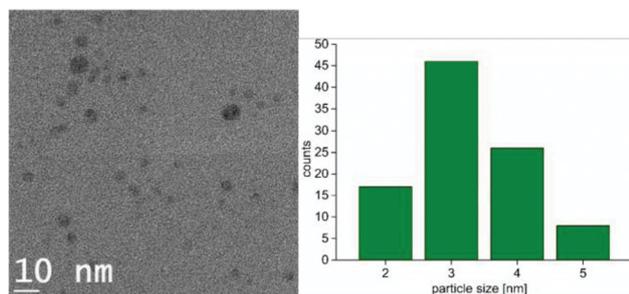


Figure S8: HR-TEM-Images and particle size distribution of the Ni/Ga-nanoparticles from 1 wt % dispersion of Ni(COD)₂ and GaCp* in [EMIm][B(CN)₄]. 24 hours dispersion time, 30 minutes microwave decomposition. Particle size: 4 ± 1 nm (97 particles counted). EDX-Quantification from different spots on the TEM-Grid showed No SAED-measurement possible.

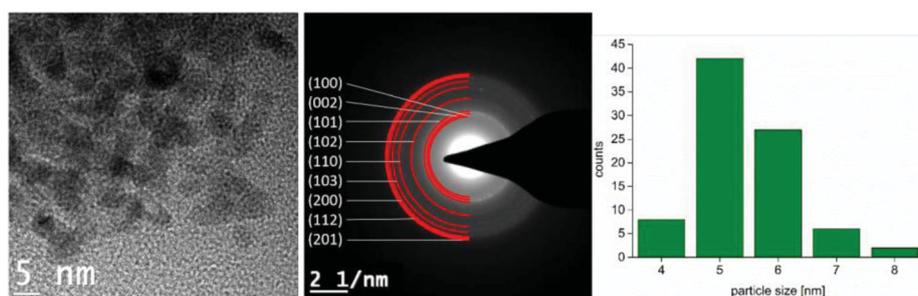


Figure S9: TEM-image and particle size distribution of 1.0 wt % Ni-nanoparticles in [EMIm][FB(CN)₃] from Ni(COD)₂ and GaCp*. 1 hour dispersion time, 30 minutes microwave decomposition. SAED with indexed reflections for Ni (space group: *P6₃/mmc*), particle size: 5 ± 1 nm (85 particles counted). EDX-Quantification from this spot showed ratio of nickel to gallium of 87:13 atom % (±1 atom %).

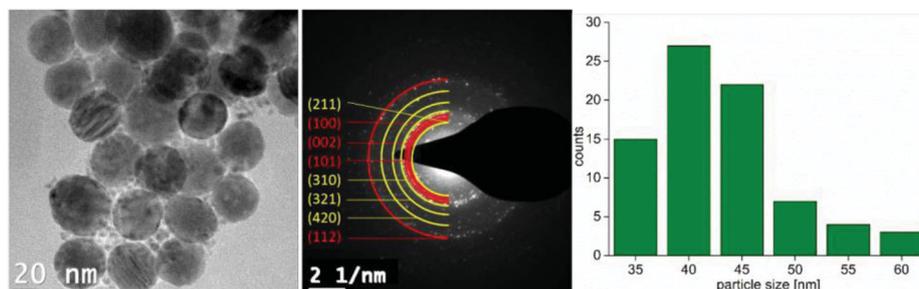


Figure S10: TEM-image and particles size distribution of 1.0 wt % Ni- and Ga(Ni)-nanoparticles in [EMIm][FB(CN)₃] from Ni(COD)₂ and GaCp*. 1 hour dispersion time, 30 minutes microwave decomposition. SAED with indexed reflections for Ni (red diffraction rings for space group: $P6_3/mmc$) and Ga (yellow diffraction rings for space group: $\bar{I}43d$), particle size: Ni: 5 ± 1 nm, Ga(Ni): 40 ± 5 nm. EDX-Quantification from this spot showed ratio of nickel to gallium of 49:51 atom % (± 1 atom %).

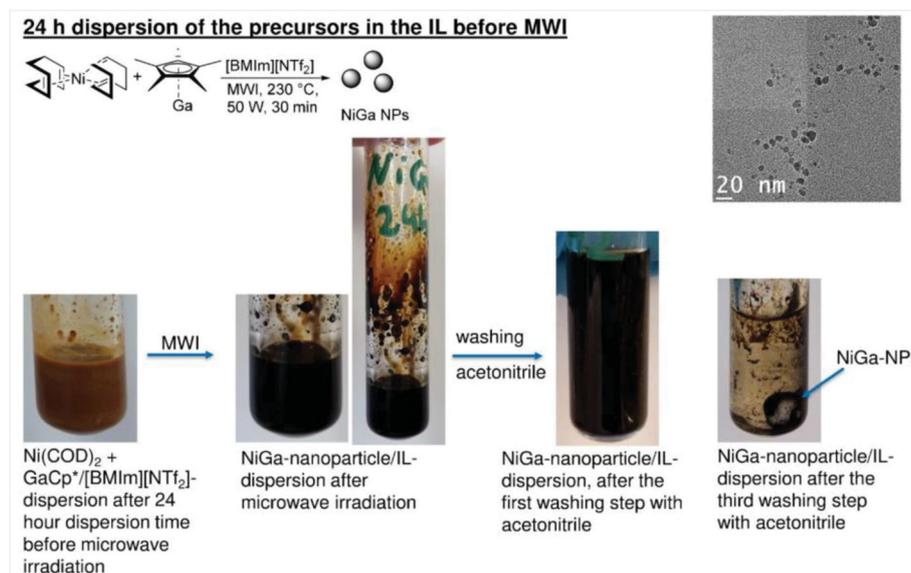


Figure S11: preparation of NiGa-nanoparticles from 24 hour dispersion time and 30 minutes decomposition time.

Table S3: Semihydrogenation of 4-octyne to 4-octene using IL-free, precipitated NiGa-nanoparticles in comparison to NiGa@[BMIm][NTf₂].^a

	NiGa-nanoparticles				NiGa@[BMIm][NTf ₂]			
	conversion	selectivity	TON	TOF	conversion	selectivity	TON	TOF
	4-octene				4-octene			
	[%]	[%]	–	[h ⁻¹]	[%]	[%]	–	[h ⁻¹]
run 1	93–96	82–89	157	170	15-19	100	384	128
run 2	92–93	95–100	175	211	10	100	322	107
run 3	82–92	96–100	143	154	20	100	558	186

^a 0.1 g NiGa@[BMIm][NTf₂] dispersion (1 wt % = 0.001 g in total metal, 7.8 μmol NiGa) and 2 g (2.7 mL, 18.2 mmol) of degassed dry 4-octyne (molar NiGa:substrate ratio = 1:2331) were stirred under 5 bar H₂ at 120 °C for 3 h. Runs 1–3 were carried out with the same catalyst by removing the products in high vacuum. In a typical catalytic test reaction 10 mg precipitated, IL-free NiGa-nanoparticles (77 μmol) and 1 g (1.35 mL, 9 mmol) of degassed dry 4-octyne (molar NiGa:substrate ratio = 1:115) were stirred under 5 bar H₂ at 120 °C. Runs 1–3 were carried out with the same catalyst by removing the products in high vacuum. TON per run (TON = mol_{substrate}/mol_{catalyst}). TOF [h⁻¹] per run (TOF = mol_{substrate}/(mol_{catalyst}*time)).

Kumulativer Teil

Table S4: Mass of Ni(COD)₂, GaCp* IL and PC, wt % total metal dispersion, dispersion and decomposition times in IL or PC.

IL/PC	IL/PC g (mL)	Ni(COD) ₂ mg (mmol)	GaCp* mg (mmol)	wt % total metal dispersion	dispersion time [h]	decomp. time [min]
[BMIm][BF ₄]	1.9341 (1.51)	43.1 (0.157)	31.8 (0.154)	0.995	24	10
[BMIm][BF ₄]	1.2012 (0.94)	13.1 (0.048)	9.8 (0.048)	0.499	24	20
[BMIm][NTf ₂]	1.2064 (0.84)	13.1 (0.048)	10 (0.049)	0.502	24	10
[BMIm][NTf ₂]	0.9998 (0.70)	12.6 (0.046)	8.2 (0.040)	0.544	24	30
[BMIm][NTf ₂]	1.0057 (0.70)	11.7 (0.043)	10.3 (0.050)	0.572	1	30
[BMIm][NTf ₂]	1.0023 (0.70)	22.3 (0.081)	19.4 (0.094)	1.066	12	30
PC	1.2001 (1.00)	13.1 (0.048)	10.0 (0.0049)	0.504	24	20
[EMIm][B(CN) ₄]	1.0015 (0.96)	22.4 (0.081)	18.4 (0.089)	1.0045	0.5	30
[EMIm][B(CN) ₄]	0.2533 (0.24)	8.8 (0.032)	6.2 (0.030)	1.493	24	20
[EMIm][BF(CN) ₃]	1.0045 (0.94)	22.5 (0.082)	17.6 (0.085)	1.025	1	30
[EMIm][BF(CN) ₃]	0.3156 (0.19)	10.6 (0.039)	7.9 (0.038)	1.478	24	30
[BMIm][NTf ₂]	1.0586 (0.74)	–	15.6 (0.076)	0.492	24	60

¹ H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2010**, 31, 575–576.

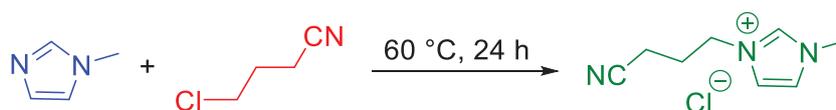
4 Unveröffentlichter Teil

4.1 Nickel-Nanopartikel in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten

Durch die Funktionalisierung des Kations oder Anions können Ionische Flüssigkeiten weiter modifiziert werden.¹⁷⁹ Funktionalisierte ionische Flüssigkeiten (FILs) oder auch „*task specific ionic liquids*“ (TSILs) sind so noch besser auf ihre potenzielle Anwendung hin einsetzbar. Die Funktionalisierung des Imidazolium-Kations kann durch Amin-, Ether-, Säure-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Nitril-, Thiol-Gruppen, sowie fluorierte Ketten erfolgen.¹⁸⁰ Durch die Funktionalisierung können die Eigenschaften wie Löslichkeit, Hydrophobizität, Schmelzpunkt und Viskosität angepasst werden.¹⁸¹ FILs werden eingesetzt als Reaktionsmedium in der Katalyse/Synthese, zur Nanopartikel Synthese/Stabilisierung, Oberflächenmodifikation von Molekularsieben oder als Präkursor zur Synthese von porösen Materialien.¹⁸⁰ In diversen Studien konnte gezeigt werden, dass die Verwendung einer FIL einen Einfluss auf die Größe¹⁸² und Morphologie¹⁷⁹ der synthetisierten Nanopartikel im Vergleich zur nicht-funktionalisierten Ionischen Flüssigkeit hat. Pd-Nanopartikel aus der thermischen Zersetzung in [BMIm][NTf₂] sind größer (6.2 ± 1.1 nm) als Pd-Nanopartikel aus [(EOH)MIm][NTf₂] (4.0 ± 0.6 nm).¹⁸³ Pd-Nanopartikel aus [(BCN)MIm][BF₄] haben eine ähnliche Größe (~ 5 nm) im Vergleich zu [BMIm][BF₄], sind jedoch weniger agglomeriert.¹⁸⁴ Die Ionische Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] ist bekannt für die Mikrowellen gestützte Synthese von Nickel-Nanopartikeln.³³ Als Vergleich soll nun eine FIL synthetisiert und die Eigenschaften der Nickel-Nanopartikel-Stabilisierung untersucht werden. Es wurde sich dazu entschieden, das Imidazolium-Kation an der Butylkette terminal durch eine Nitril-Funktionalität zu modifizieren. Die Synthese der ionischen Flüssigkeit [(BCN)MIm][NTf₂] und die darauf folgende Synthese von Nickel-Nanopartikeln in [(BCN)MIm][NTf₂] erfolgte in Zusammenarbeit *Vahan Abgarjan* im Rahmen seiner Bachelorarbeit.

4.1.1 Synthese von [(BCN)MIm][NTf₂]

Die Synthese der funktionalisierten ionischen Flüssigkeit [(BCN)MIm][NTf₂] ist literaturbekannt¹⁸⁵ und wird analog zur ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] mittels einer zweistufigen Synthese durchgeführt.



Reaktionsgleichung 1: *Klassische* Synthese von [(BCN)MIm][Cl].

Ausgehend von 1-Methylimidazol und 4-Chlorobutyronitril wird [(BCN)MIm][Cl] nach mehrfachem Umkristallisieren als weißes Pulver erhalten. Die Reinheit wird mittels ¹H- und

^{13}C -NMR bestätigt (siehe Abbildung 10). Der Schmelzpunkt liegt mit $102.3 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ höher als der Literaturwert von $80 \text{ }^\circ\text{C}^{185}$ bzw. $90.3 \text{ }^\circ\text{C}^{188}$ und impliziert eine höhere Reinheit.

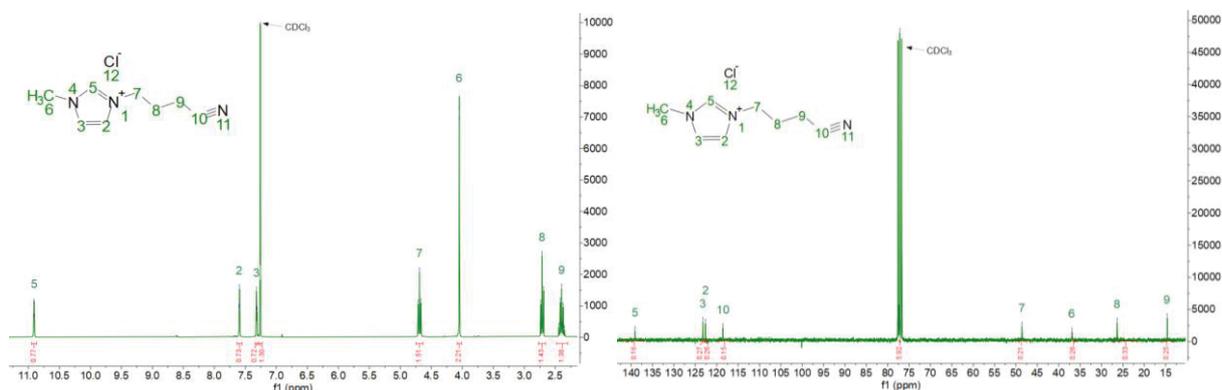
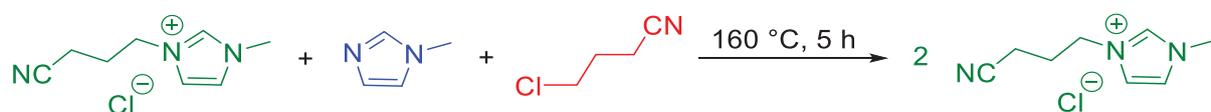


Abbildung 10: ^1H -NMR (links) und ^{13}C -NMR (rechts) der *klassischen* Synthese von $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{Cl}]$.

Insgesamt dauerte die Synthese mittels der *klassischen* Syntheseroute mehrere Tage. Ist $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{Cl}]$ vorhanden kann zeiteffizient innerhalb eines Tages die funktionalisierte ionische Flüssigkeit vervielfältigt werden. Dazu wurde eine analoge Reaktion zur literaturbekannten *Vervielfältigung* von $[\text{BMIm}][\text{Cl}]^{186}$ getestet.



Reaktionsgleichung 2: *Vervielfältigung* von $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{Cl}]$.

In eine Schmelze von $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{Cl}]$ wurden 1-Methylimidazol und 4-Chlorbutyronitril eingetropt und unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Nach mehrfachem Umkristallisieren konnte $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{Cl}]$ als weißes Pulver in ähnlichen Ausbeuten zur zuvor beschriebenen *klassischen* Methode erhalten werden. Die Reinheit wird mittels ^1H - und ^{13}C -NMR bestätigt (siehe Abbildung 11)

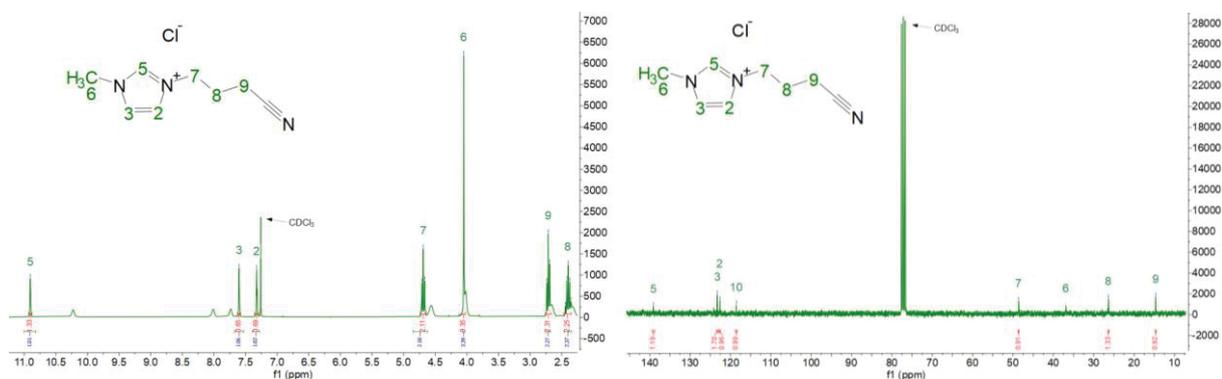


Abbildung 11: ^1H -NMR (links) und ^{13}C -NMR (rechts) der *Vervielfältigung* von $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{Cl}]$.

[(BCN)MIm][Cl] wird im Folgenden durch einen Anionen-Austausch im wässrigen Milieu mittels Li[NTf₂] zu [(BCN)MIm][NTf₂] umgesetzt.



Reaktionsgleichung 3: Synthese von [(BCN)MIm][NTf₂].

Nach einigen Aufreinigungsschritten wird die funktionalisierte ionische Flüssigkeit im Vakuum getrocknet. ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR bestätigt die Reinheit des Produktes (siehe Abbildung 12).

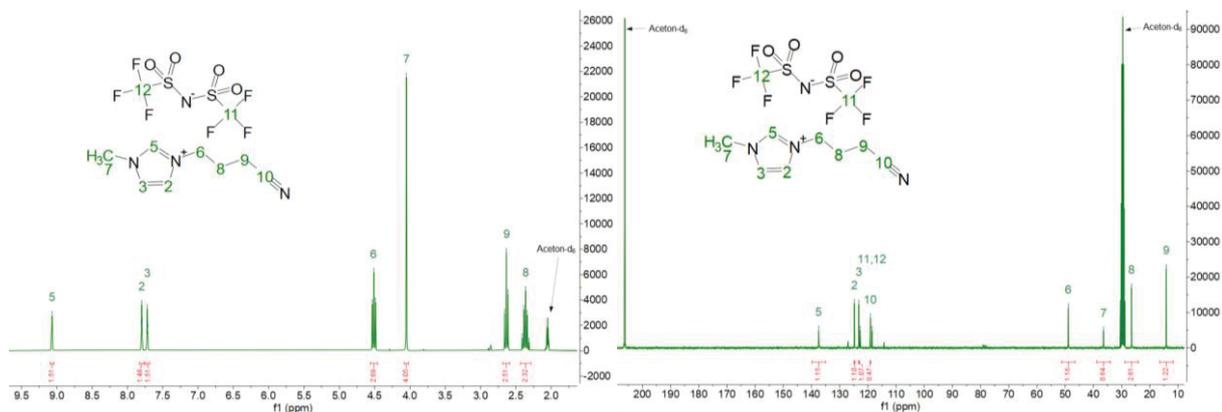


Abbildung 12: ¹H-NMR (links) und ¹³C-NMR (rechts) der Synthese von [(BCN)MIm][NTf₂].

Im IR-Spektrum von [(BCN)MIm][NTf₂] ist deutlich die zusätzliche Absorptionsbande bei 2250 cm⁻¹ der CN-Valenzschwingung¹⁸⁷ zu erkennen (siehe Abbildung 13, links). Zusätzlich verschwindet im Vergleich zu [BMIm][NTf₂] die aliphatische C-H-Schwingung bei 2900 cm⁻¹ der terminalen Methylgruppe der Butylkette des Kations.¹⁸⁸ Alle anderen Banden können [BMIm][NTf₂] zugeordnet werden (siehe Abbildung 13, rechts).

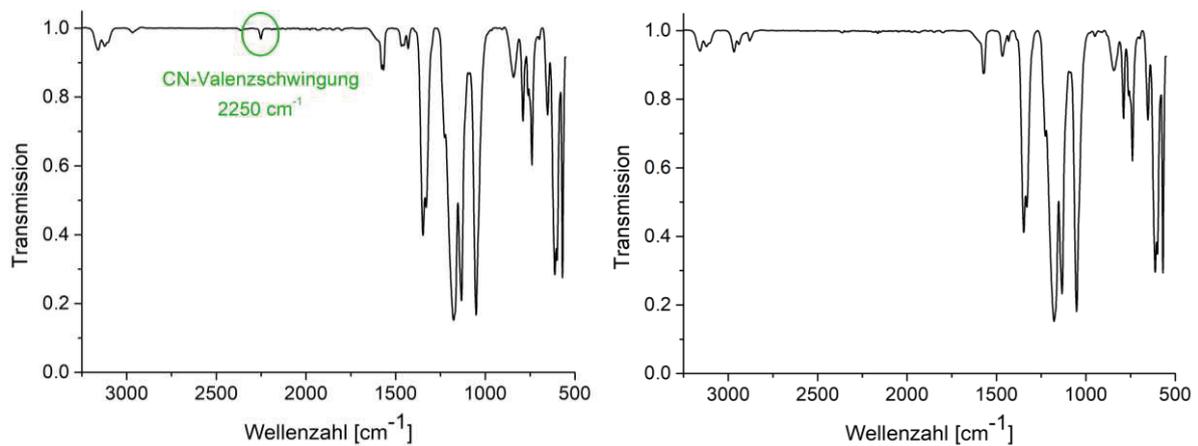


Abbildung 13: IR-Spektrum von [(BCN)MIm][NTf₂] (links) und [BMIm][NTf₂] (rechts). Grün: CN-Valenzschwingung.

Des Weiteren wurde der Wassergehalt mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Dieser liegt bei $39.9 \text{ ppm} \pm 0.1 \text{ ppm}$. Durch eine Ionenchromatographie kann der Anionen-Gehalt bestimmt werden (siehe Abbildung 14, links). Verunreinigungen durch Fluorid, Chlorid und Bromid sind kaum vorhanden. Der Anionengehalt von $[\text{NTf}_2]$ liegt höher als der berechnete Wert. Um $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ in der Nanopartikelsynthese in der Mikrowelle nutzen zu können, muss die funktionalisierte ionische Flüssigkeit eine thermische Stabilität bis $250 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen. Hierzu wurde eine Thermogravimetrie (TGA) ausgenommen (siehe Abbildung 14, rechts). $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ ist bis $415 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabil und weist dann einen Massenverlust von 80% auf. Der Literaturwert lautet $384.3 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁸⁸

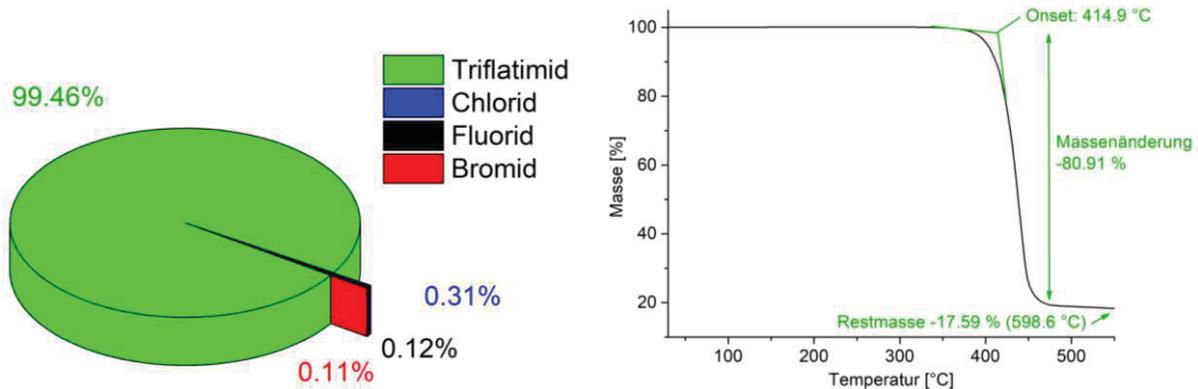
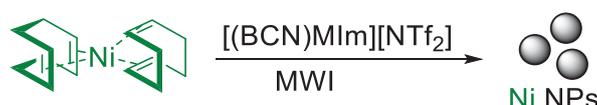


Abbildung 14: Bestimmung des Anionengehalts von $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ durch Ionenchromatographie (links). Bestimmung der Zersetzungstemperatur von $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ mittels Thermogravimetrie (rechts).

4.1.2 Synthese von Nickel-Nanopartikeln in $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$

Die funktionalisierte ionische Flüssigkeit $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ soll in der Nanopartikelsynthese von Nickel getestet werden. Für die Synthese von Übergangsmetallen ist es wichtig, dass die verwendete ionische Flüssigkeit eine hohe Reinheit und einen geringen Wassergehalt aufweist. Außerdem muss sie eine thermische Stabilität bis mindestens $250 \text{ }^\circ\text{C}$ besitzen, um in der Mikrowellensynthese genutzt werden zu können. Der vorherige Abschnitt bestätigt, dass $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ diese Bedingungen erfüllt. Der Präkursor $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wird in $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ unter inerten Bedingungen dispergiert und anschließend in der Mikrowelle thermisch zersetzt.



Reaktionsgleichung 4: Synthese von Nickel-Nanopartikeln in $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$.

Unveröffentlichter Teil

Die erhaltenen Nanopartikel wurden anschließend mittels P-XRD untersucht (siehe Abbildung 15). Die Reflexe im P-XRD können hexagonalem Nickel zugeordnet werden.

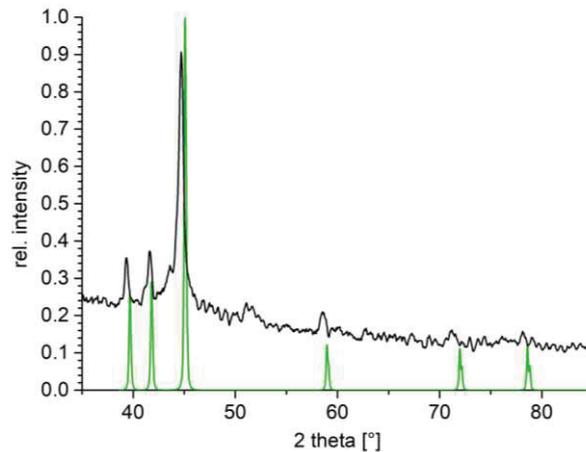


Abbildung 15: Pulverdiffraktogramm der Nickel-Nanopartikel aus der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Schwarz: gemessene Probe, Grün: Literaturreflexe (Raumgruppe $P 6_3/mmc$).

Das XP-Spektrum zeigt keine Metall-Fluoride und Metall-Oxide (siehe Abbildung 16). Auch die Betrachtung des HR-XP-Spektrums von Nickel 2 p 1/2 und 2 p 3/2 zeigt nur elementares Nickel (Abbildung 16, Bild im Bild). Die asymmetrische Peak-Form ist literaturbekannt für elementares Nickel.¹⁸⁹

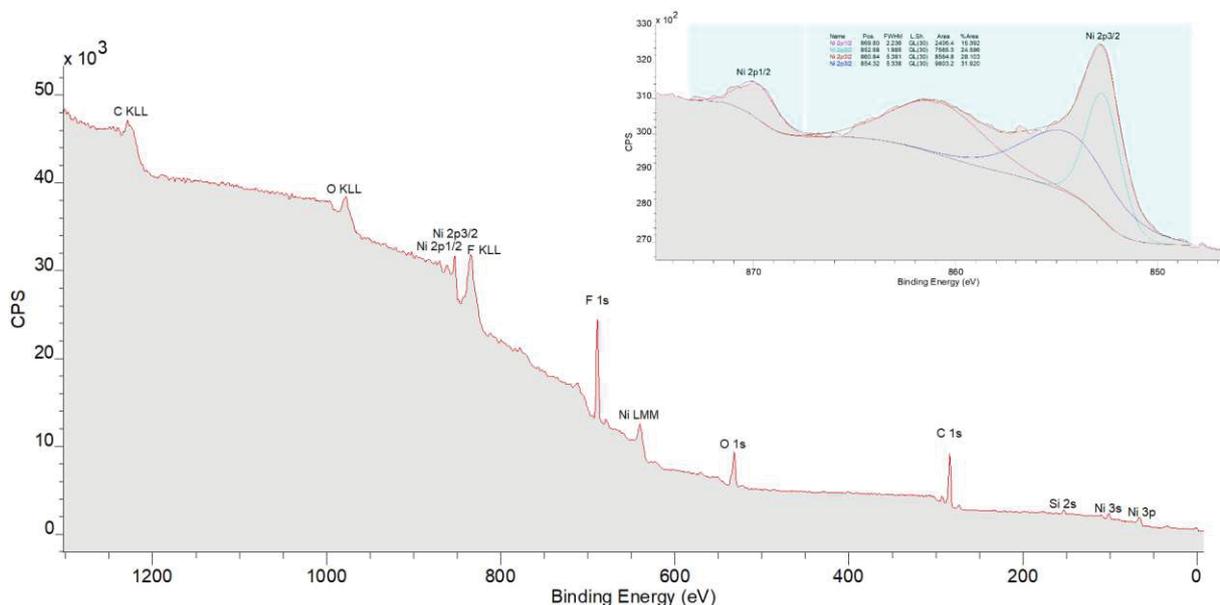


Abbildung 16: XP-Spektrum von Nickel-Nanopartikel aus der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Bild im Bild: HR-XP-Spektrum von Nickel 2 p 1/2 und 2 p 3/2.

TEM-Aufnahmen zeigen agglomerierte sphärische Nanopartikel mit einer Größe von 7 ± 2 nm (siehe Abbildung 17). Aufnahmen am Rande des TEM-Grids zeigen die reinen Nanopartikel ohne die ionische Flüssigkeit.

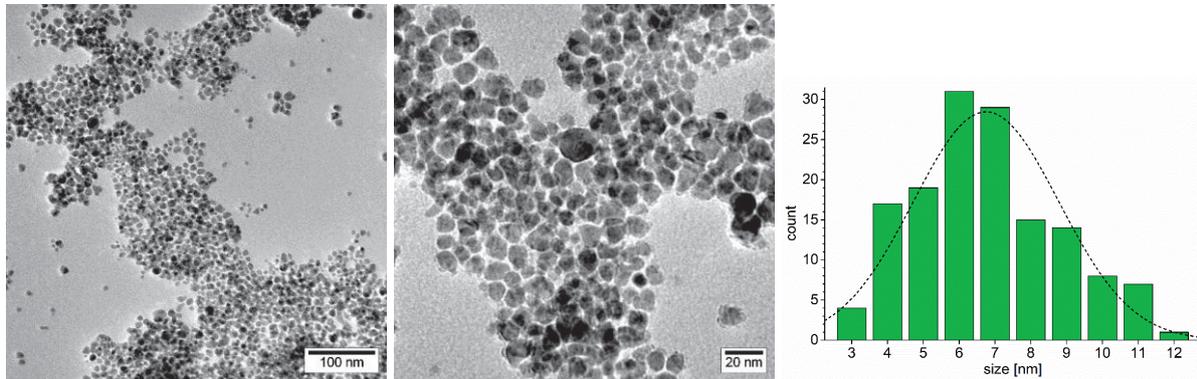


Abbildung 17: TEM-Aufnahmen und Partikelgrößenverteilung von Nickel-Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. Partikelgröße 7 ± 2 nm (145 Partikel gezählt). TEM-Aufnahmen vom Rand des TEM-Grids. Die ionische Flüssigkeit ist vollständig entfernt.

Im Vergleich dazu sind Nickel-Nanopartikel, synthetisiert unter analogen Bedingungen in $[\text{BmIm}][\text{NTf}_2]$, mit 11 ± 2 nm etwas größer.³³ Ein Blick in die Literatur zeigt, dass dies auch für die Synthese von Pd-Nanopartikeln bekannt ist (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: ausgewählter Vergleich der Nanopartikelgröße synthetisiert in $[\text{BmIm}][\text{NTf}_2]$ vs. funktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten.

Nanopartikel	Zersetzung	IL / FIL	Größe [nm]	Literatur
Ni	Thermal	$[\text{BmIm}][\text{NTf}_2]$	11 ± 2	Ref. ³³
		$[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	7 ± 2	Kapitel 4.1.2
Pd	Gesputtert	$[\text{BmIm}][\text{NTf}_2]$	3.3 ± 1.5	Ref. ¹⁹⁰
		$[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	2.9 ± 1.2	
Pd	Thermal	$[\text{BmIm}][\text{NTf}_2]$	6.2 ± 1.1	Ref. ¹⁸³
		$[(\text{EOH})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$	4.0 ± 0.6	

In der Mitte des TEM-Grids werden stark agglomerierte Partikel mit einer Hülle gefunden (siehe Abbildung 18, links, Mitte). Das aufgenommene SAED zeigt jedoch nur die hexagonale Nickel-Phase (siehe Abbildung 18, rechts). In der Literatur ist für Gold-Nanopartikel eine Hülle aus Trinatriumcitrat bekannt.¹⁹¹ Somit könnte es bei der gezeigten Hülle um die ionische Flüssigkeit handeln, die sich um die Nanopartikel gelegt hat.

Unveröffentlichter Teil

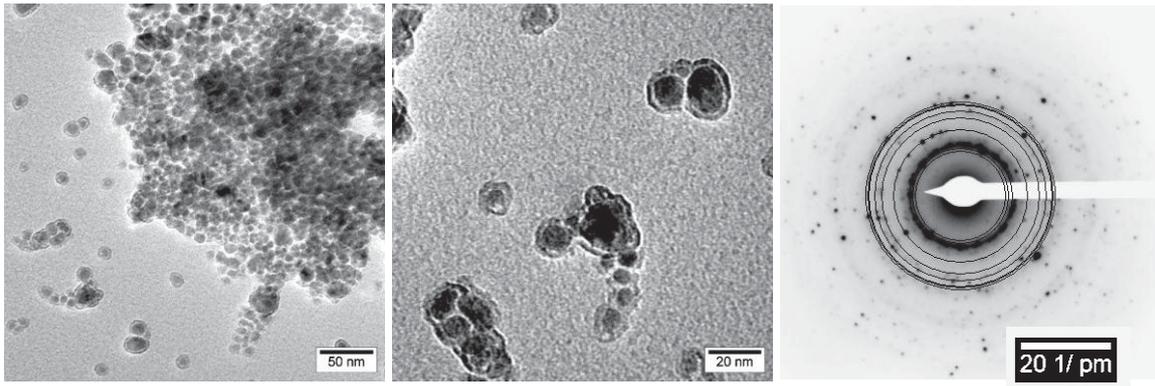


Abbildung 18: TEM-Aufnahmen (links, Mitte) und SAED (rechts) von Nickel-Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in $[(\text{BCN})\text{MIm}][\text{NTf}_2]$. SAED: Raumgruppe Nickel ($P6_3/mmc$). TEM-Aufnahmen von der Mitte des TEM-Grids. Die ionische Flüssigkeit ist um die Partikel als Hülle zu erkennen.

4.2 Trägerung von Nickel-Nanopartikeln

Mit Hilfe von verschiedenen Kohlenstoffmaterialien können Nanopartikel stabilisiert und deren Agglomeration verhindert werden. Graphen (G) und Graphenoxid (GO) sind bekannte Trägermaterialien für Nanopartikel (siehe Abbildung 19, links). rGO (reduziertes Graphen Oxid) kann durch thermische Reduktion von GO erhalten werden. Je nach gewählter Temperatur während der Reduktion bleiben unterschiedlich viele Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche zurück.³⁶ Diese können als Ankergruppen für Nanopartikel dienen (siehe Kapitel 1.3 Graphen basierende Trägermaterialien)

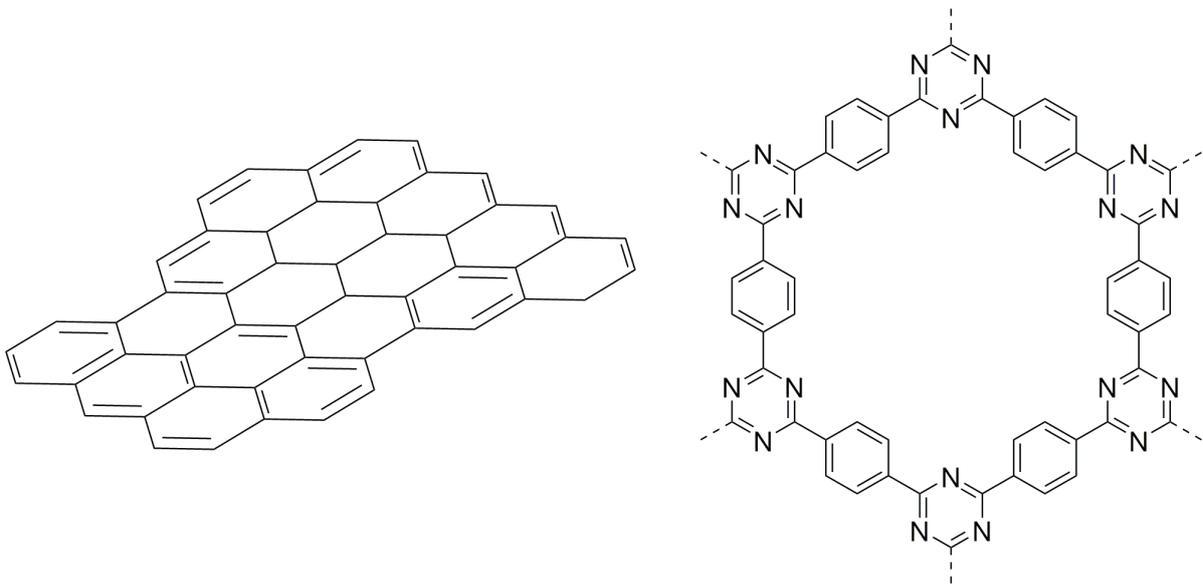
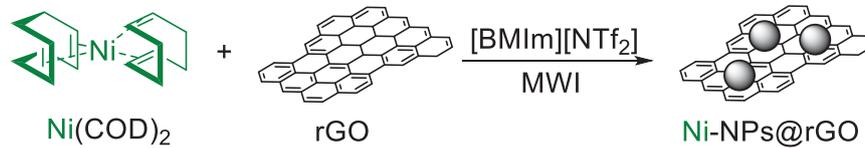


Abbildung 19: Struktur von Graphen (links) und CTF-1(rechts).

Alternativ zu Graphen basierenden Materialien wurden kovalente Triazin-Netzwerke (*covalent triazine framework*, CTF, siehe Abbildung 19, rechts) als Trägermaterialien für Nanopartikel getestet. Hier dienen aromatische Stickstoffatome anstelle von Sauerstoffgruppen als Ankergruppen für Metall-Nanopartikel. In ionischen Flüssigkeiten konnten so Rh¹⁹⁴- und Ni¹⁹²- Nanopartikel erfolgreich auf CTF-1 geträgert werden. Rh@CTF-1 konnte erfolgreich in der Wasserstoffbildungsreaktion (*hydrogen evolution reaction*, HER) eingesetzt werden.¹⁹⁴ Ni@CTF-1 kann als Elektrokatalysator für Sauerstoffbildungs- (*oxygen evolution reaction*, OER) und Sauerstoffreduktionsreaktionen (*oxygen reduction reaction*, ORR) eingesetzt werden.¹⁹² Nickel-Nanopartikel konnten bereits erfolgreich auf rGO aufgebracht werden. Hierfür wurde GO bei 400 °C zu rGO thermisch reduziert (rGO-400). Um den Effekt der Anzahl an Sauerstoff-Ankergruppen auf der Oberfläche von rGO auf die Nanopartikel-Stabilisierung zu untersuchen, wurde als Vergleich rGO, welches bei 750 °C reduziert wurde, verwendet (rGO-750). Ni@CTF-1 wurde nach Literaturangaben synthetisiert und zusammen mit Ni@rGO-750 als elektrochemischer Katalysator getestet.

4.2.1 Synthese von Ni@rGO-750

Getrocknetes rGO-750 wurde mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ vor der Mikrowellenzersetzung dispergiert, um 1 Gew.-% Nickel-Nanopartikel und 1 Gew.-% rGO-750 zu erhalten.



Reaktionsgleichung 5: Synthese von Nickel-Nanopartikeln geträgert auf rGO-750 aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und rGO-750.

Das Pulverdiffraktogramm zeigt die Reflexe von hexagonalem Nickel (siehe Abbildung 20).

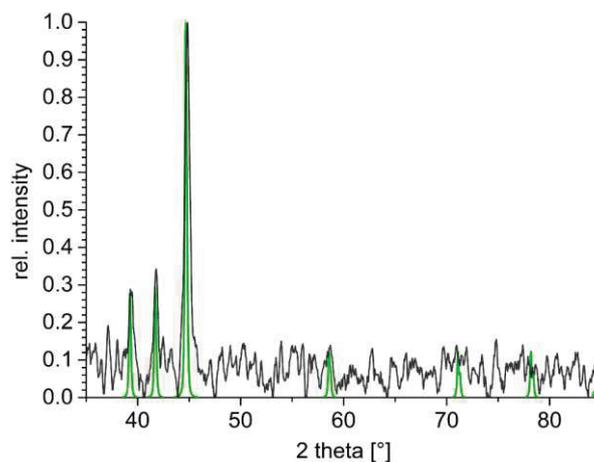


Abbildung 20: Pulverdiffraktogramm von Nickel-Nanopartikeln@rGO-750 aus 1 Gew.-% Dispersion aus $(\text{Ni}(\text{COD})_2)$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. (Nickel Raumgruppe: $P6_3/mmc$)

Die TEM-Bilder zeigen sphärische Nickel-Nanopartikel mit einer Partikelgrößenverteilung von 20 ± 5 nm (siehe Abbildung 21). Alle Partikel sind auf rGO-750 geträgert.

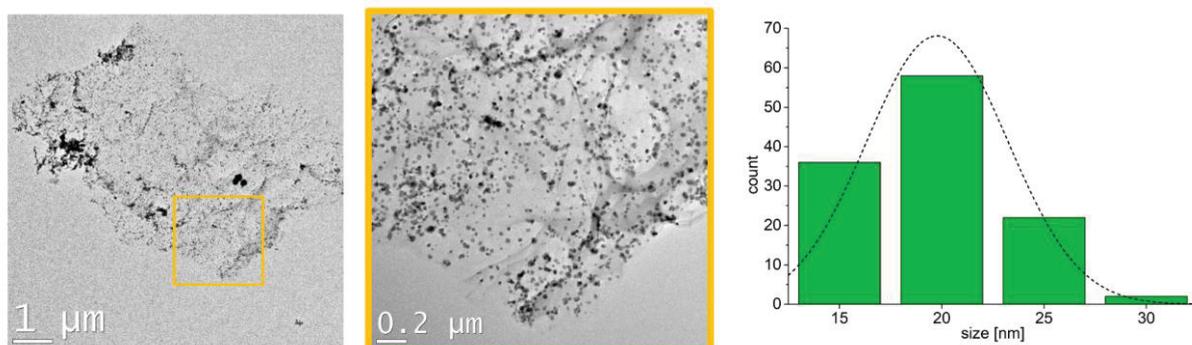
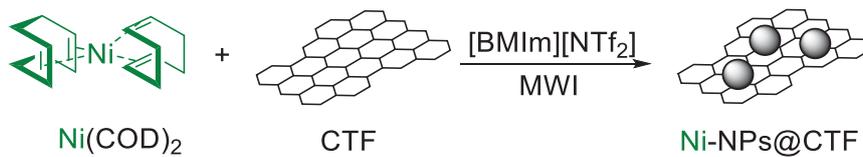


Abbildung 21: TEM-Bilder von Nickel-Nanopartikeln@rGO-750 aus 1 Gew.-% Dispersion aus $(\text{Ni}(\text{COD})_2)$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Partikelgrößenverteilung 20 ± 5 nm.

Ein Größenvergleich zeigt, dass Ni@rGO-400 etwas größer ist (25 ± 5 nm) (siehe Kapitel 3.1 und 3.2). Nicht geträgerte Ni-Nanopartikel in [BMIm][NTf₂] sind jedoch kleiner (11 ± 2 nm).³³ Mittels AAS wurde ein Nickelgehalt von 20 Gew-% auf der Oberfläche von rGO-750 nachgewiesen. Im Vergleich dazu konnte auf rGO-400 nur 8 Gew-% Nickel geträgert werden.

4.2.2 Synthese von Ni@CTF-1

Die Synthese von Ni@CTF-1 ist literaturbekannt¹⁹² und erfolgt analog zur Synthese von Ni@rGO-750 (Kapitel 4.2.1). Das gewählte CTF-1 wurde bei 400 °C von *Dr. Marvin Siebels* synthetisiert.¹⁹⁴



Reaktionsgleichung 6: Synthese von Nickel-Nanopartikeln geträgert auf CTF-1 aus Ni(COD)₂ und CTF-1.

Die erhaltenen Nanopartikel wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht (siehe Abbildung 22). Das Pulverdiffraktogramm zeigt hexagonales Nickel.

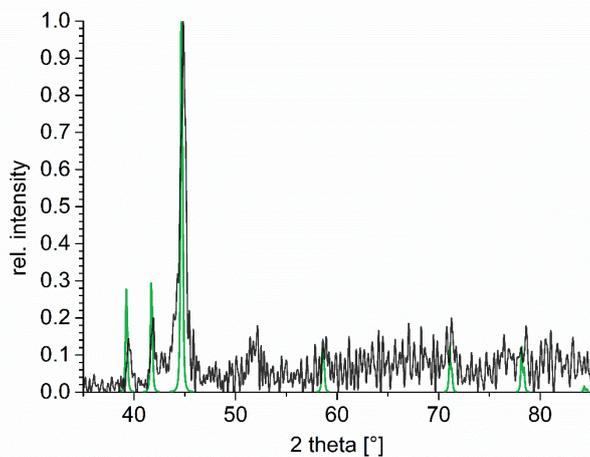


Abbildung 22: Pulverdiffraktogramm von Nickel-Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von Ni(COD)₂ in [BMIm][NTf₂]. Schwarz: gemessene Probe, Grün: Referenz Nickel Raumgruppe: *P* 6₃/*mmc*

Die TEM-Bilder zeigen sphärische Nickel-Nanopartikel mit einer Partikelgrößenverteilung von 8 ± 1 nm (siehe Abbildung 23).

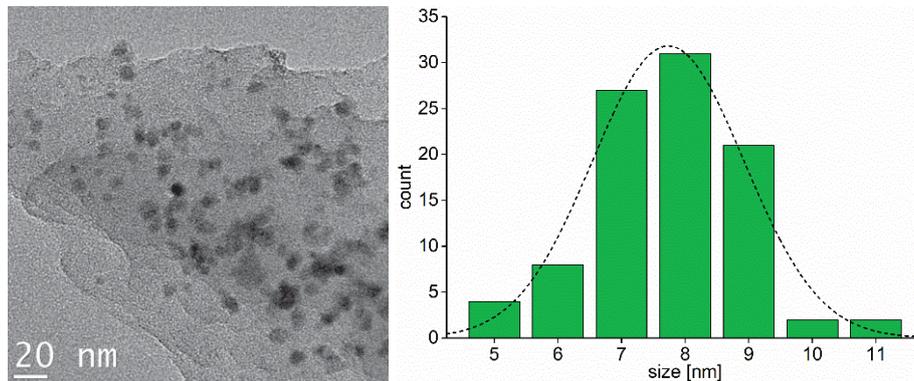


Abbildung 23: TEM-Aufnahme (links) und Partikelgrößenverteilung (rechts) der Nickel-Nanopartikel@CTF-1 aus der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Partikelgröße 8 ± 2 nm (95 Partikel gezählt).

Laut Literatur sind $\text{Ni}@\text{CTF-1}$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ (synthetisiert bei 400°C , 35 Gew.-% Beladung) etwas Größer mit 10 ± 3 nm.¹⁹² Nicht geträgerte Ni-Nanopartikel in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$, $\text{Ni}@r\text{GO-400}$ und $\text{Ni}@r\text{GO-750}$ sind im Vergleich zu $\text{Ni}@\text{CTF-1}$ größer (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Größenvergleich der Nickel-Nanopartikel laut TEM ohne und mit den Trägermaterialien rGO-400, rGO-750 und CTF-1.

Trägermaterial	Größe der Nickel-Nanopartikel laut TEM	Referenz
CTF-1	8 ± 1 nm	Kapitel 4.2.2
CTF-1	10 ± 3 nm	Ref. ¹⁹²
rGO-400	25 ± 5 nm	Kapitel 3.1, 3.2
rGO-750	20 ± 5 nm	Kapitel 4.2.1
Ohne	11 ± 2 nm	Ref. ³³

CTF-1 sind in den TEM-Bildern mit der typischen Scherbenform¹⁹³ zu erkennen (siehe Abbildung 24). Alle Nickel-Nanopartikel sind auf dem CTF-1 geträgert.

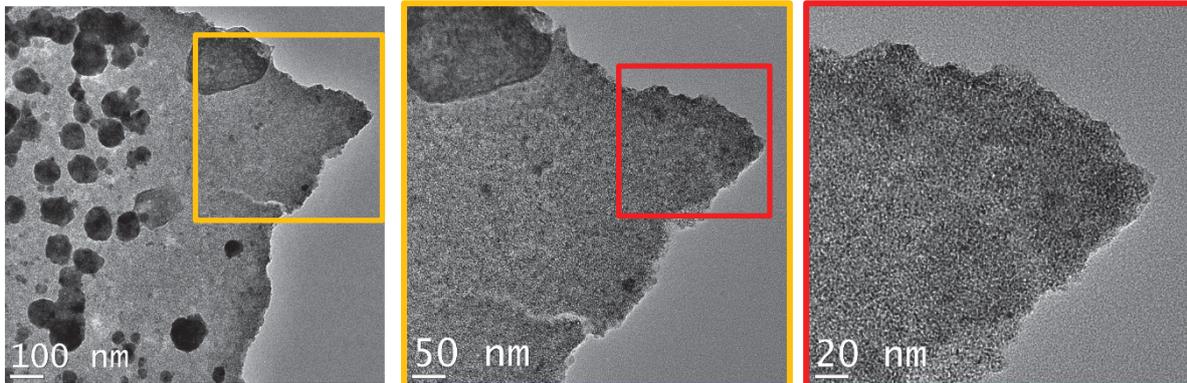


Abbildung 24: TEM-Aufnahmen von 1 Gew.-% Nickel-Nanopartikeln@CTF-1 in [BMIm][NTf₂] aus Ni(COD)₂.

Mittels AAS wurde ein Nickelgehalt von 38 Gew.-% auf der Oberfläche von CTF-1 nachgewiesen. Laut Literatur wird ein Wert von 35 Gew.-% erwartet.¹⁹² Im Vergleich dazu konnte auf rGO-400 weniger geträgert werden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Vergleich des Nickel-Gehaltes laut AAS auf den Trägermaterialien rGO-400, rGO-750 und CTF-1.

Trägermaterial	Gew.-% Nickel laut AAS	Referenz
CTF-1	38	Kapitel 0
CTF-1	35	Ref. ¹⁹²
rGO-400	8	Kapitel 3.1, 3.2
rGO-750	20	Kapitel 4.2.1

4.2.3 Elektrochemische Katalyse

Ni@rGO-750 und Ni@CTF-1 wurden in der elektrochemischen Katalyse der Wasserstoffbildungsreaktion (*hydrogen evolution reaction*, HER) von Prof. Dr. Xiao-Yu Yang getestet. Ni@CTF-1 ist ein bekannter Elektrokatalysator in der Sauerstoffbildungs- (*oxygen evolution reaction*, OER) und Sauerstoffreduktionsreaktionen (*oxygen reduction reaction*, ORR).¹⁹²

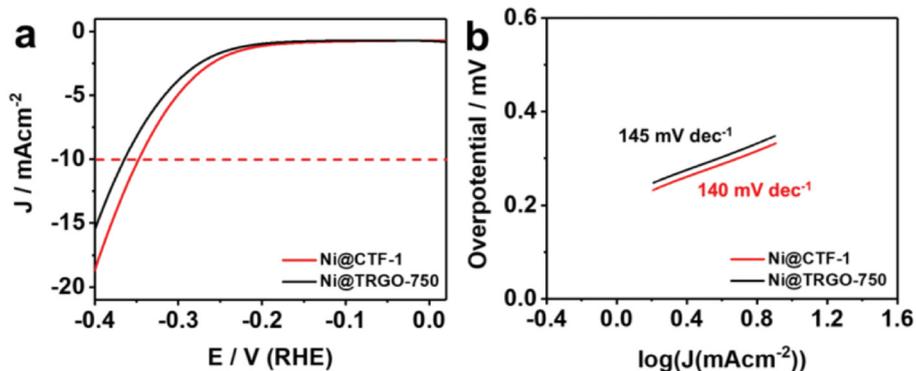
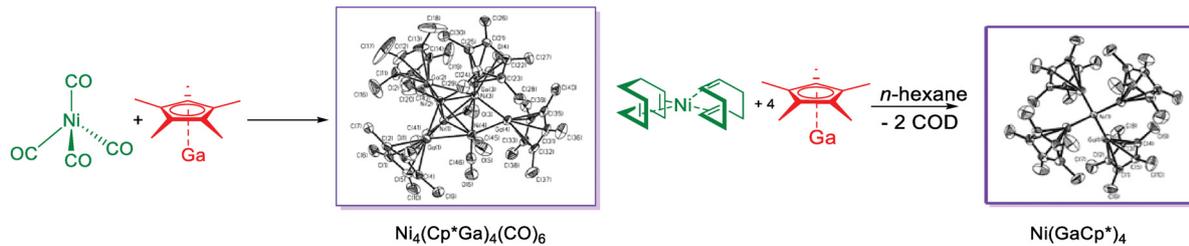


Abbildung 25: Polarisationsskizze von Ni@CTF-1 (rot) und Ni@rGO-750 (schwarz) für HER in 1 M KOH mit einer Potentialscanrate von 10 mVs^{-1} (links). Entsprechender Tafelplot (rechts)

Abbildung 25 zeigt die HER-Polarisationsskizze von Ni@CTF-1 und Ni@rGO-750, mit einem Onset-Potential von -183 mV bzw. -206 mV . Die Stromdichte von Ni@CTF-1 ist größer als die von Ni@rGO-750 bei gleichem Betriebspotential. Bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} zum Beispiel liegt das Betriebspotential von Ni@CTF-1 bei -347 mV , wohingegen Ni@rGO-750 ein negativeres Betriebspotential von -365 mV ergibt. Um einen Einblick in den Mechanismus der katalytischen Aktivität von Ni@CTF-1 und Ni@rGO-750 in HER zu erhalten, wurde aus dem Tafelplots die Reaktionskinetik berechnet. Die aus den Tafelplots berechnete Reaktionskinetik ergibt eine Steigung von 140 mV dec^{-1} für Ni@CTF-1. Dieser Wert ist niedriger als der von Ni@rGO-750 mit 145 mV dec^{-1} (siehe Abbildung 25, rechts). Insgesamt ist Ni@CTF-1 ein etwas besserer Katalysator in der elektrochemischen Wasserstoffbildungsreaktion als Ni@rGO-750 erweist sich aber nach dem aktuellen Stand der Forschung als unterlegen zu gängigen Systemen.¹⁹⁴

4.3 NiGa-Nanopartikel aus *Single-Source*-Präkursoren

In organischen Lösemitteln können organometallische Ni-Komplexe wie z.B. $\text{Ni}(\text{COD})_2$ oder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ verschiedene intermetallische Cluster mit GaCp^* bilden. In der Literatur sind $\text{Ni}(\text{Cp}^*\text{Ga})(\text{CO})_3$, $\text{Ni}_4(\text{Cp}^*\text{Ga})_4(\text{CO})_6$ und $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$ bekannt.^{97,195,196,197,198,199} So entsteht aus der Reaktion von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit vier äquivalenten GaCp^* in dem organischen Lösemittel *n*-Hexan ein $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$ -Cluster.¹⁹⁵



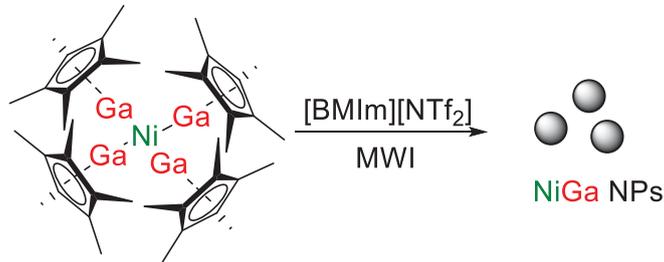
Reaktionsgleichung 7: links: Synthese und Kristallstruktur von $\text{Ni}_4(\text{Cp}^*\text{Ga})_4(\text{CO})_6$.¹⁹⁵ rechts: Synthese und Kristallstruktur von $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$.¹⁹⁵

Die Reaktion von Metallpräkursoren in ionischen Flüssigkeiten kann zur Bildung von Clustern führen, wie beispielsweise $[\text{EMIm}][\text{Ni}(\text{P}_2\text{S}_8)]$,²⁰⁰ $[\text{BMMIm}]_{16}[\text{Sn}_{24}\text{Se}_{56}]$,²⁰¹ $[\text{Ru}_2\text{Bi}_{14}\text{Br}_4][\text{AlCl}_4]$,²⁰² $[\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3]$,²⁰² $[\text{Au}(\text{Bi}_8)(\text{AlCl}_4)_5]$,²⁰³ und $[(\text{CuBi}_8)(\text{AlCl}_4)]$.²⁰⁴

Im Vergleich zu dem zuvor gewählten *Dual-Source*-Ansatz aus einem Nickel- und einem Gallium-Präkursor (siehe Kapitel 3.3 *Synthesis of nickel/gallium nanoalloys using a dual-source approach in 1-alkyl-3-methylimidazole ionic liquids*) soll nun ein *Single-Source*-Ansatz verfolgt werden. In einem *Single-Source*-Präkursor ist das Verhältnis von Nickel und Gallium im Präkursor festgelegt. Das Ziel ist so gezielt und phasenrein verschiedene Ni_xGa_y -Phasen zu erhalten. Die Präkursoren $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$, $\text{Ni}(\text{cdt})\text{GaCp}^*$ und $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PEt}_3)_2$ wurden von *Dr. Julius Hornung* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Fischer* synthetisiert.

4.3.1 Synthese von NiGa-Nanopartikeln aus Ni(GaCp*)₄

Der Präkursor Ni(GaCp)₄ wird für 24 Stunden in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] dispergiert und anschließend in der Mikrowelle zersetzt.



Reaktionsgleichung 8: Reaktionsgleichung zur thermischen Zersetzung von Ni(GaCp*)₄ in [BMIm][NTf₂].

Die TEM-Aufnahmen zeigen sphärische Nanopartikel mit einer Größe von 6 ± 1 nm, die auf einem Untergrund liegen (siehe Abbildung 26, links, Mitte). Das TEM-EDX zeigt ein Elementverhältnis von 26 at-% Ni zu 74 at-% Ga. Da das TEM-EDX über eine große Fläche aufgenommen wird und sich die Partikel auf einem Untergrund befinden, spiegelt dieses Verhältnis eher das Nickel zu Gallium Verhältnis im verwendeten Präkursor wider. Die genauere Untersuchung der Partikel zeigt, dass diese kristallin sind, wodurch eine SAED-Aufnahme möglich ist (siehe Abbildung 26, rechts). Den Beugungsringen im SAED kann die Phase NiGa (Raumgruppe $P m\bar{3}m$) zugeordnet werden. Hier liegen Nickel und Gallium in einem 1 : 1 Verhältnis vor.

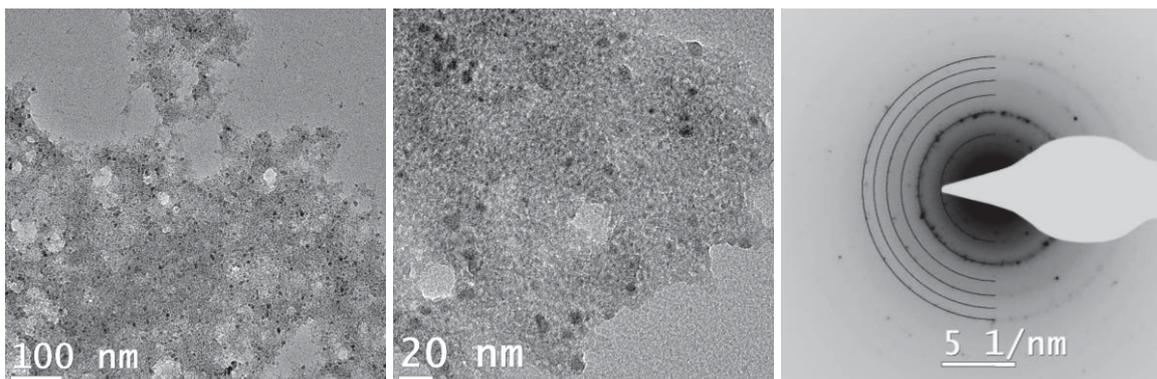


Abbildung 26: TEM-Aufnahme (links, Mitte) und SAED (rechts) von NiGa-Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von Ni(GaCp*)₄ in [BMIm][NTf₂]. Beugungsringe im SAED zeigen NiGa (Raumgruppe $P m\bar{3}m$). Partikelgrößenverteilung 6 ± 1 nm.

Die Partikel werden anschließend mittels HAADF-STEM untersucht (siehe Abbildung 27). Hier kann neben einem Flächen-EDX auch Punkt-EDX von einzelnen Partikeln aufgenommen werden. Das Flächen-EDX (siehe Abbildung 27, links) zeigt wie auch im TEM ein

Elementverhältnis von Nickel zu Gallium von 1 : 3. Der große Gallium-Anteil lässt sich aus dem Überschuss an Gallium im Präkursor erklären. Das Punkt-EDX (siehe Abbildung 27, rechts) von fünf einzelnen Partikeln ergibt für Nickel zu Gallium ein Verhältnis von 1 : 1. Dies entspricht der NiGa-Phase, die auch mittels SAED bestimmt wurde.

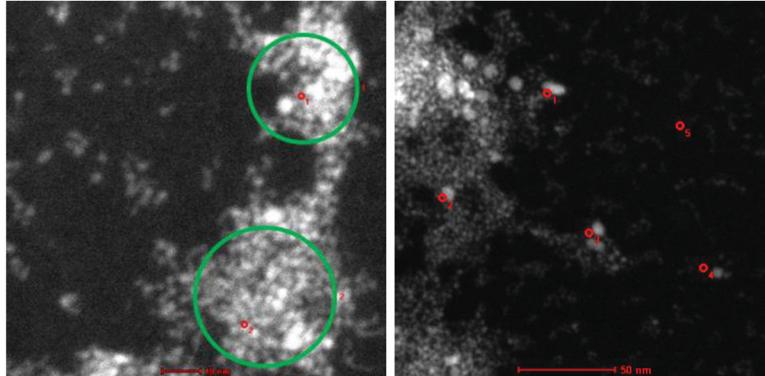


Abbildung 27: HAADF-STEM-Aufnahmen von NiGa-Nanopartikeln nach der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. links: Flächen-EDX von Präkursor Bulkmaterial an zwei Stellen (grüne Kreise, 24 at-% Ni : 76 at-% Ga). rechts: Punkt-EDX einzelner Nanopartikel an 5 Stellen (rote Punkte, 41 at-% Ni : 59 at-% Ga).

Im HR-TEM werden einzelne Nanopartikel betrachtet (siehe Abbildung 28, links). Durch die gute Auflösung ist die kristallographische Struktur des Nanopartikels auf atomarer Ebene sichtbar und erlaubt weitere Analytik. Das Bild eines einzelnen NiGa-Nanopartikels in der Gitterebene (110) (siehe Abbildung 28, Mitte) wird in ein Leistungsspektrum (engl. *power spectrum*) durch Fourier-Transformation (FT) mit der Zonenachse (111) gewandelt (siehe Abbildung 28, rechts). Hier können nun die Gitterabstände des reziproken Gitters zwischen den kristallinen Reflexen abgelesen werden und so die Raumgruppe bestimmt werden. Das Ergebnis stimmt mit der Raumgruppe aus dem SAED überein.

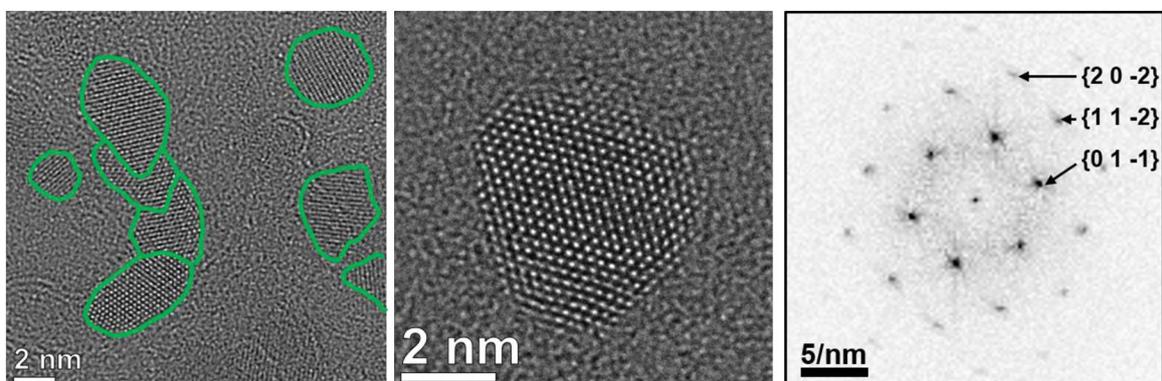


Abbildung 28: HR-TEM-Aufnahme Links: zusammenwachsende Nanopartikel. Partikelgröße: 6 ± 1 nm. Mitte: NiGa-Nanopartikel in der (110)-Gitterebene. Rechts: Powerspektrum (FT) mit Zonenachse $\{111\}$, Gitterkonstante: $a = 2.89 \text{ \AA}$, Raumgruppe: $P m\bar{3}m (221)$.

Vergleichend zum TEM-EDX wird ein XP-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 29). Anhand der Verschiebung des Sauerstoff- und Fluor-Peaks können keine Metall-Fluoride und Metall-Oxide nachgewiesen werden. Es handelt sich bei Nickel und Gallium somit um die reinen Metalle. Eine Quantifizierung des HR-XP-Spektrums von Nickel und Gallium (siehe Abbildung 29, Bild im Bild) ergibt ein Verhältnis von 22 at-% : 78 at-%. Dies entspricht dem Nickel-Gallium-Verhältnis im eingesetzten Präkursor $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$.

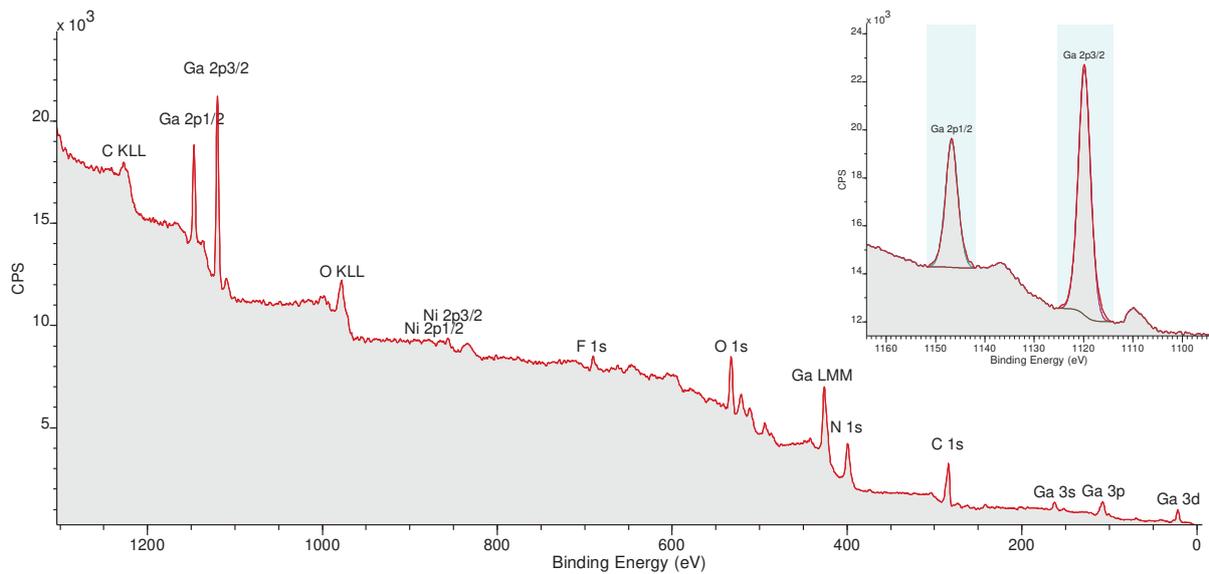
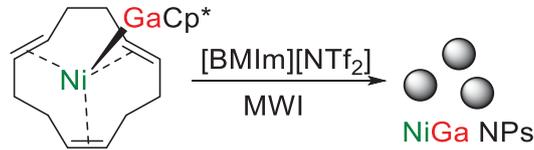


Abbildung 29: XP-Spektren von NiGa-Nanopartikeln nach der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Bild im Bild: HR-XP-Spektrum des 2p 3/2 und 2 p 1/2 Peak von Gallium.

4.3.2 Synthese von NiGa Nanopartikeln aus Ni(cdt)GaCp*

Der Präkursor Ni(cdt)GaCp* wird für 24 Stunden in [BMIm][NTf₂] dispergiert und anschließend in der Mikrowelle zersetzt. Im Präkursor liegt Nickel : Gallium im Verhältnis 1 : 1 vor.



Reaktionsgleichung 9: Thermischen Zersetzung von Ni(cdt)GaCp* in [BMIm][NTf₂].

Die TEM-Aufnahmen zeigen sphärische Nanopartikel mit einer Größenverteilung von 3 ± 1 nm (siehe Abbildung 30, links, Mitte). Das TEM-EDX ergibt ein Verhältnis von 51 at-% Nickel zu 49 at-% Gallium und entspricht dem Elementverhältnis analog zum Präkursor. Da die Partikel kristallin sind, kann ein Beugungsbild aufgenommen werden (siehe Abbildung 30, rechts). Den Beugungsringen im SAED kann die Phase NiGa (Raumgruppe $P m\bar{3}m$) zugeordnet werden. Hier liegen Nickel und Gallium in einem 1 : 1 Verhältnis vor.

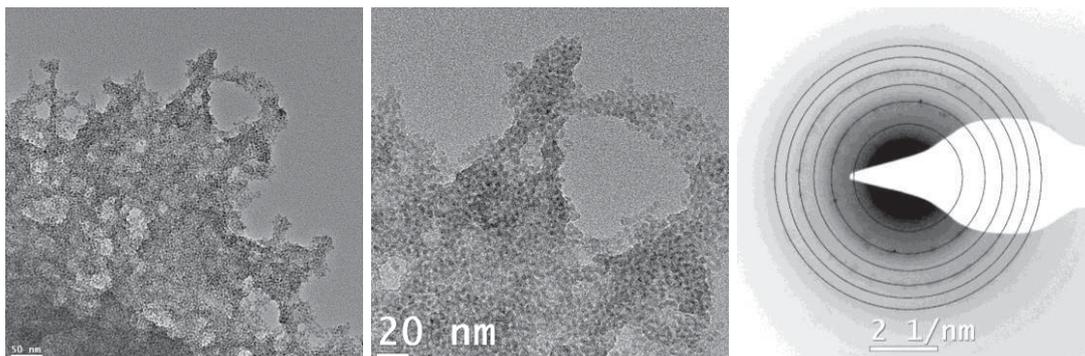


Abbildung 30: TEM-Aufnahme von NiGa-Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von Ni(cdt)GaCp* in [BMIm][NTf₂]. Beugungsringe im SAED zeigen NiGa (Raumgruppe $P m\bar{3}m$).

Des Weiteren wird ein STEM-EDX-Mapping durchgeführt (siehe Abbildung 31). Die Aufnahmen zeigen ebenfalls das äquimolare Verhältnis von NiGa.

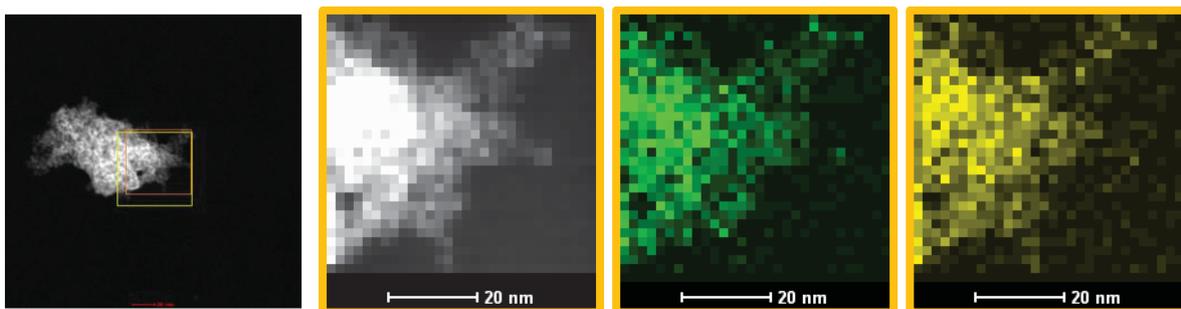
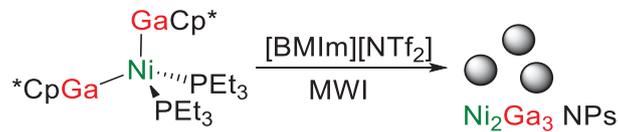


Abbildung 31: STEM-EDX-Mapping von NiGa-Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von Ni(cdt)GaCp* in [BMIm][NTf₂]. Grün: Nickel, Gelb: Gallium.

4.3.3 Synthese von NiGa-Nanopartikeln aus Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂

Der Präkursor Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂ wird für 24 Stunden in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] dispergiert und anschließend in der Mikrowelle zersetzt. Im Präkursor liegt Nickel : Gallium im Verhältnis 1 : 2 vor.



Reaktionsgleichung 10: Reaktionsgleichung zur thermischen Zersetzung von Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂ in [BMIm][NTf₂]

Die TEM-Aufnahmen zeigen sphärische Nanopartikel mit einer Größenverteilung von 10 ± 1 nm (siehe Abbildung 32, links, Mitte). Das TEM-EDX ergibt ein Verhältnis von 34 at-% Nickel zu 66 at-% Gallium und entspricht dem Elementverhältnis analog zum Präkursor. Da die Partikel kristallin sind, kann ein Beugungsbild aufgenommen werden (siehe Abbildung 32, rechts). Den Beugungsringen im SAED kann die Phase Ni₂Ga₃ (Raumgruppe $P\bar{3}m$) zugeordnet werden.

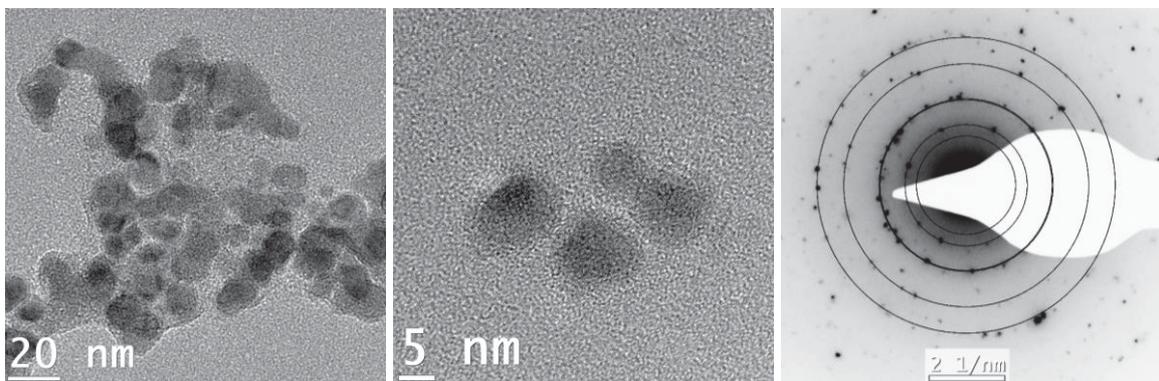


Abbildung 32: TEM-Aufnahme von Ni₂Ga₃-Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂ in [BMIm][NTf₂]. Beugungsringe im SAED zeigen Ni₂Ga₃ (Raumgruppe $P\bar{3}m$). Partikelgrößenverteilung 10 ± 1 nm.

Da die Partikel größer sind und im SAED stark kristallin wirken, kann ein erfolgreiches Pulverdiffraktogramm der Probe aufgenommen werden (siehe Abbildung 33). Hier bestätigt sich die Ni₂Ga₃-Phase (Raumgruppe $P\bar{3}m$).

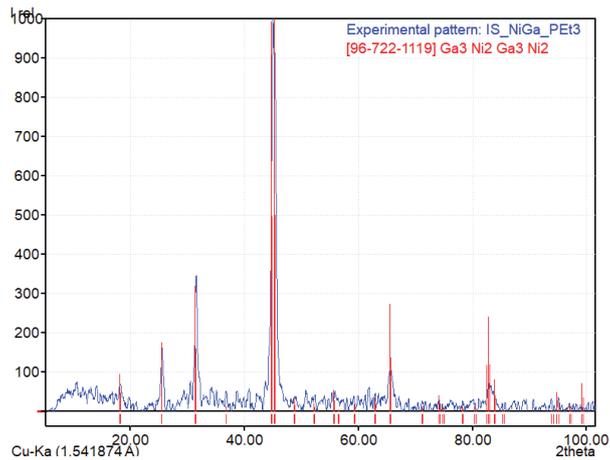


Abbildung 33: Pulverdiffraktogramm von Ni_2Ga_3 -Nanopartikeln aus der thermischen Zersetzung von $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PEt}_3)_2$ in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Blau: gemessenes Diffraktogramm, Rot: Literaturreflexe von Ni_2Ga_3 (Raumgruppe $P\bar{3}m$).

Mit den *Single-Source*-Präkursoren $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$, $\text{Ni}(\text{cdt})\text{GaCp}^*$ und $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PEt}_3)_2$ können verschiedene Ni/Ga-Phasen und Nanopartikelgrößen erhalten werden (siehe Tabelle 4). Mit den *Single-Source*-Präkursoren $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$ und $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PEt}_3)_2$ wurde untersucht, ob gezielt andere Ni:Ga-Verhältnisse als ein 1:1-Verhältnis synthetisiert werden können. Für die thermische Zersetzung des Präkursors $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PEt}_3)_2$ konnte erfolgreich die Ni_2Ga_3 -Phase erhalten werden. $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$ hingegen liefert nur das 1:1-Verhältnis. Im Präkursor $\text{Ni}(\text{cdt})\text{GaCp}^*$ liegen Ni:Ga im äquimolaren Verhältnis vor. Diese Phase kann auch nach der thermischen Zersetzung erhalten werden, jedoch sind die NiGa-Nanopartikel aus $\text{Ni}(\text{cdt})\text{GaCp}^*$ mit 3 ± 1 nm kleiner als NiGa-Nanopartikel aus einem *Dual-Source*-Ansatz (5 ± 1 nm). Auffällig ist, dass die Ni_2Ga_3 -Nanopartikel aus $\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PEt}_3)_2$ mit 10 ± 1 nm am größten sind.

Tabelle 4: Vergleich der Nanopartikel-Größe und Ni_xGa_y -Phase aus verschiedenen *Single-Source*-Präkursoren und einem *Dual-Source*-Ansatz.

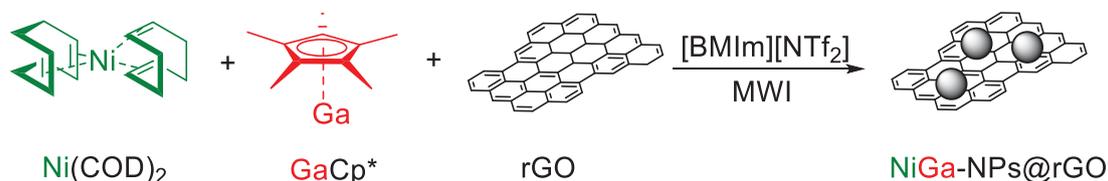
Präkursor	Ni_xGa_y -Phase laut SAED/P-XRD	Nanopartikel-Größe	Referenz
$\text{Ni}(\text{COD})_2 + \text{GaCp}^*$	NiGa	5 ± 1 nm	Kapitel 3.3
$\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_4$	NiGa	6 ± 1 nm	Kapitel 4.3.1
$\text{Ni}(\text{cdt})\text{GaCp}^*$	NiGa	3 ± 1 nm	Kapitel 4.3.2
$\text{Ni}(\text{GaCp}^*)_2(\text{PEt}_3)_2$	Ni_2Ga_3	10 ± 1 nm	Kapitel 4.3.3

4.4 Trägerung von NiGa-Nanopartikeln

Graphenbasierte Materialien als Träger für Metall-Nanopartikel wurden bereits in Kapitel 3.1, 3.2 und 4.2.1 für Nickel-Nanopartikel beschrieben. Auch bimetallische Nanopartikel können auf Graphen geträgert werden wie beispielsweise PtNi-Nanopartikel mit einer Größe von 3-30 nm auf rGO-800²⁰⁵. Anknüpfend an die erfolgreiche Synthese und Trägerung von Ni-Nanopartikeln sollen nun NiGa-Nanopartikel auf rGO-400, rGO-750 und CTF-1 geträgert werden.

4.4.1 Synthese von NiGa@rGO-400

Getrocknetes rGO-400 wurde mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ vor der Mikrowellenzersetzung dispergiert, um 0.5 Gew.-% NiGa-Nanopartikel und 0.5 Gew.-% rGO-400 zu erhalten.



Reaktionsgleichung 11: Synthese von NiGa-Nanopartikel auf rGO-400 aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$, GaCp^* und rGO-400.

Die TEM-Bilder zeigen sphärische NiGa-Nanopartikel mit einer Partikelgrößenverteilung von 5 ± 1 nm auf (siehe Abbildung 34, links, Mitte). Nicht geträgerte NiGa-Nanopartikel in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ sind genauso groß (siehe Kapitel 3.3). Da die Partikel kristallin sind, kann durch eine SAED-Aufnahme die Phase bestimmt werden (siehe Abbildung 34, rechts). Den Beugungsringsen im SAED kann die Phase NiGa (Raumgruppe $P m\bar{3}m$) zugeordnet werden. Das Nickel : Gallium-Verhältnis ist somit 1:1.

Unveröffentlichter Teil

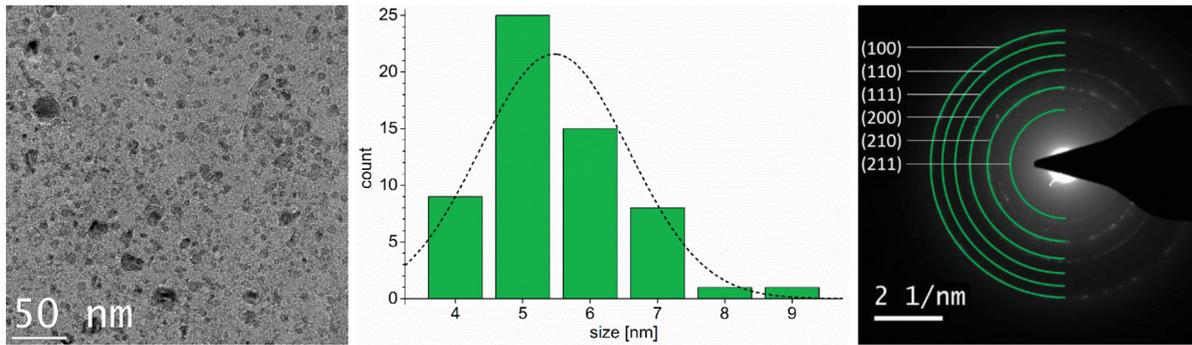


Abbildung 34: TEM-Bilder (links), Partikelgrößenverteilung (mitte) und SAED (rechts) von NiGa-Nanopartikeln@rGO-400 aus 0.5 Gew-% Dispersion aus $(\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Partikelgrößenverteilung: 5 ± 1 nm (60 Partikel ausgezählt). Beugungsringe im SAED zeigen NiGa (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$).

Auf den TEM-Bildern ist deutlich rGO als exfolierte Schichten zu erkennen (siehe Abbildung 35). Alle Partikel sind auf rGO-400 geträgert.

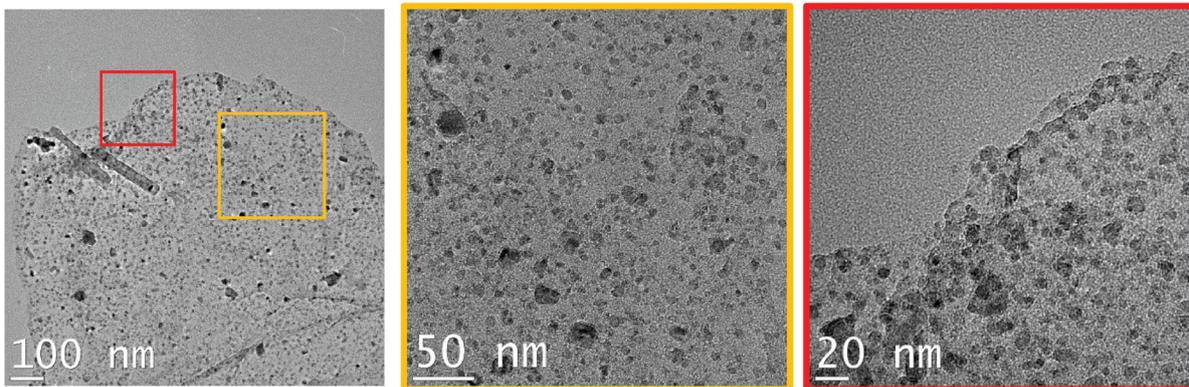
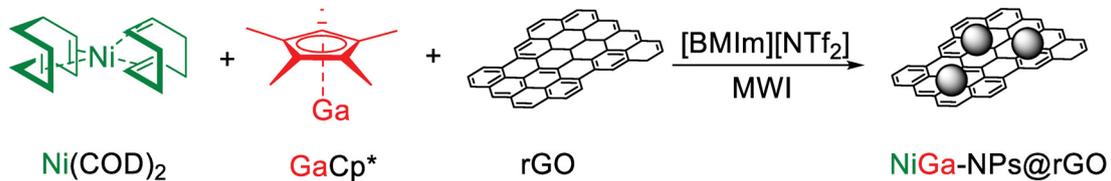


Abbildung 35: TEM-Bilder von NiGa-Nanopartikeln@rGO-400 aus 0.5 Gew-% Dispersion aus $(\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$.

Mittels AAS wurde ein Nickelgehalt von 4 Gew-% auf der Oberfläche von rGO-400 nachgewiesen.

4.4.2 Synthese von NiGa@rGO-750

Getrocknetes rGO-750 wurde mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ vor der Mikrowellenzerersetzung dispergiert, um 1 Gew.-% NiGa-Nanopartikel und 1 Gew.-% rGO-400 zu erhalten.



Reaktionsgleichung 12: Synthese von NiGa-Nanopartikel auf rGO-750 aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$, GaCp^* und rGO-750.

Die TEM-Bilder zeigen sphärische NiGa-Nanopartikel mit einer Partikelgrößenverteilung von 6 ± 2 nm auf (siehe Abbildung 36, links, Mitte). NiGa-Nanopartikel@rGO-400 (siehe Kapitel 4.4.1) und nicht getragene NiGa-Nanopartikel (siehe Kapitel 3.3) in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ sind etwas kleiner mit 5 ± 1 nm. Da die Partikel kristallin sind, kann durch eine SAED-Aufnahme die Phase bestimmt werden (siehe Abbildung 36, rechts). Den Beugungsringsen im SAED kann die Phase NiGa (Raumgruppe $P\bar{m}\bar{3}m$) zugeordnet werden. Hier liegen Nickel und Gallium in einem 1 : 1 Verhältnis vor.

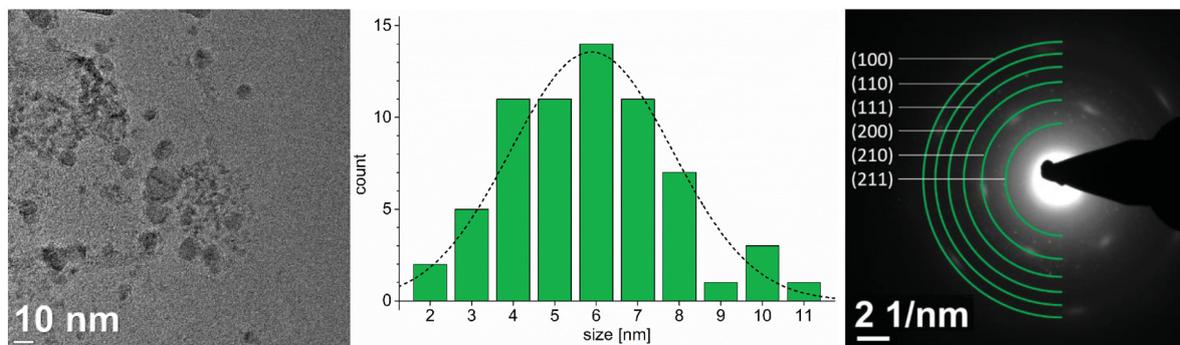


Abbildung 36: TEM-Bilder (links), Partikelgrößenverteilung (mitte) und SAED (rechts) von NiGa-Nanopartikeln@rGO-740 aus 1 Gew.-% Dispersion aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Partikelgrößenverteilung: 6 ± 2 nm (66 Partikel ausgezählt). Beugungsringsen im SAED zeigen NiGa (Raumgruppe $P\bar{m}\bar{3}m$).

Auf den TEM-Bildern ist deutlich rGO als exfolierte Schichten zu erkennen (siehe Abbildung 37, links). Alle Partikel sind auf oder zwischen den Schichten von rGO-750 geträgert. Durch HR-TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 37, rechts) lässt sich erkennen, dass die Partikel sowohl auf der rGO liegen als auch von rGO umhüllt werden.

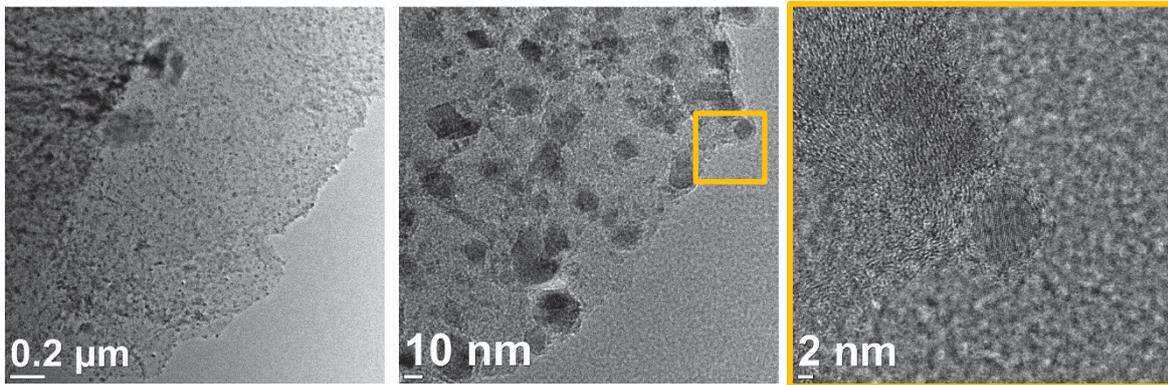
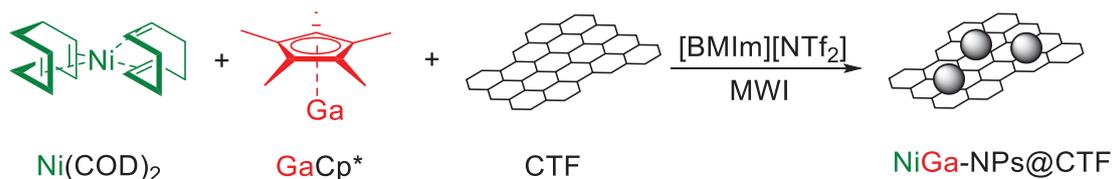


Abbildung 37: TEM-Bilder von NiGa-Nanopartikeln@rGO-750 aus 1 Gew-% Dispersion aus $(\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Rechts: einzelner NiGa-Nanopartikel umhüllt von rGO-750.

Mittels AAS wurde ein Nickelgehalt von 7 Gew-% auf der Oberfläche von rGO-750 nachgewiesen. Dies ist höher als der Nickelgehalt von NiGa@rGO-400 mit 4 Gew.-% (siehe Kapitel 4.4.1 Synthese von NiGa@rGO-400).

4.4.3 Synthese von NiGa@CTF-1

Getrocknetes CTF-1 wurde mit $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ vor der Mikrowellenzersetzung dispergiert, um 1 Gew.-% NiGa-Nanopartikel und 1 Gew.-% CTF-1 zu erhalten.



Reaktionsgleichung 13: Synthese von NiGa-Nanopartikel auf CTF-1 aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$, GaCp^* und CTF-1.

Die TEM-Bilder zeigen sphärische NiGa-Nanopartikel mit einer Partikelgrößenverteilung von 6 ± 2 nm auf (siehe Abbildung 38, links, Mitte). Da die Partikel kristallin sind, kann durch eine SAED Aufnahme die Phase bestimmt werden (siehe Abbildung 38, rechts). Den Beugungsringen im SAED kann die Phase NiGa (Raumgruppe $P m\bar{3}m$) zugeordnet werden. Hier liegen Nickel und Gallium in einem 1 : 1 Verhältnis vor.

Unveröffentlichter Teil

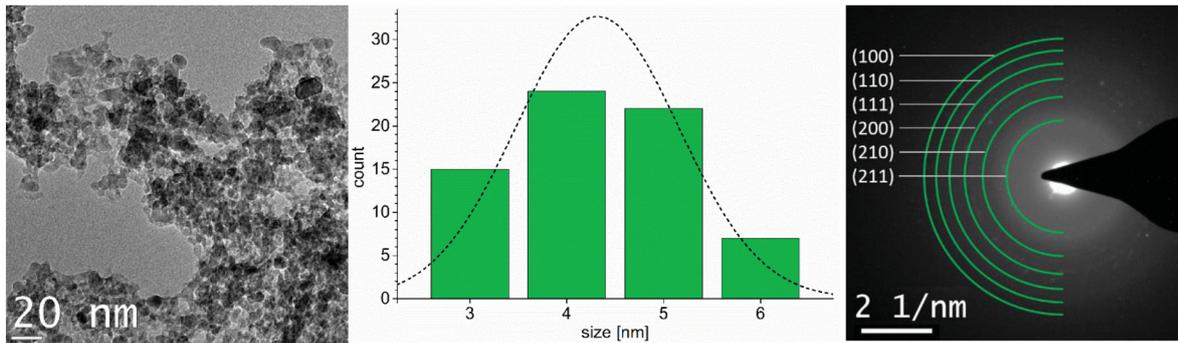


Abbildung 38: TEM-Bilder (links), Partikelgrößenverteilung (mitte) und SAED (rechts) von NiGa-Nanopartikeln@CTF-1 aus 1 Gew-% Dispersion aus $(\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. Partikelgrößenverteilung 4 ± 1 nm (69 Partikel ausgezählt). Beugungsringe im SAED zeigen NiGa (Raumgruppe $P m\bar{3}m$).

NiGa-Nanopartikel ohne Trägermaterial oder mit den Trägermaterialien rGO-400, rGO-750, CTF-1 weisen eine ähnliche Größe auf (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Größenvergleich getragener und ungetragener NiGa-Nanopartikel.

Trägermaterial	Größe der Nickel-Nanopartikel laut TEM	Referenz
CTF-1	6 ± 2 nm	Kapitel 4.4.3
rGO-400	5 ± 1 nm	Kapitel 4.4.1
rGO-750	6 ± 2 nm	Kapitel 4.4.2
Ohne	5 ± 1 nm	Kapitel 3.3

Auf den TEM-Bildern ist CTF-1 mit seiner Scherbenstruktur zu erkennen (siehe Abbildung 39). Die NiGa-Nanopartikel sind sowohl auf CTF-1 zu finden als auch in großen Teilen daneben.

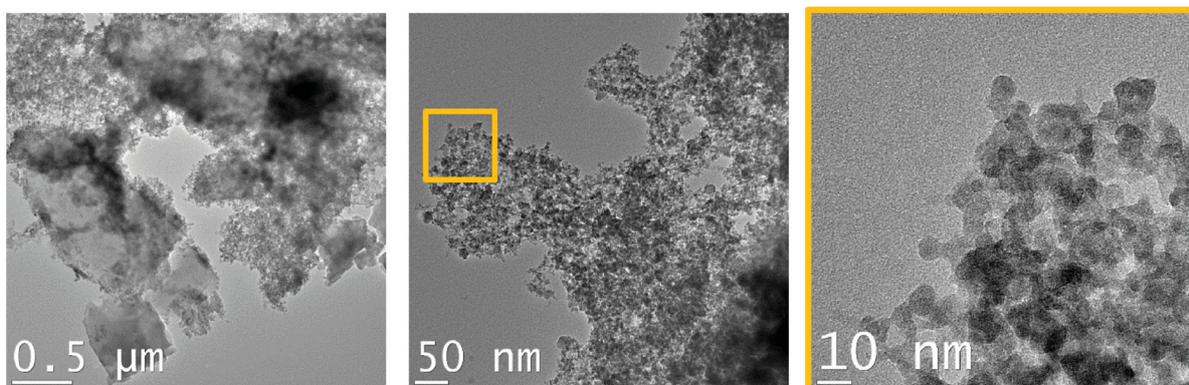


Abbildung 39: TEM-Bilder von NiGa-Nanopartikeln@CTF-1 aus 1 Gew-% Dispersion aus $(\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$. CTF-1 als Scherbenstruktur zu sehen (links).

Trotz geringer Trägerung konnte mittels AAS ein Nickelgehalt von 9 Gew.-% nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu konnte auf rGO-400 nur 4 Gew.-% und auf rGO-750 7 Gew.-% Nickel geträgert werden (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Vergleich des Nickel-Gehalts laut AAS für NiGa-Nanopartikel geträgert auf rGO-400, rGO-750 und CTF-1.

Trägermaterial	Gew.-% Nickel laut AAS	Referenz
CTF-1	9	Kapitel 4.4.3
rGO-400	4	Kapitel 4.4.1
rGO-750	7	Kapitel 4.4.2

4.5 Experimenteller Teil

4.5.1 Arbeitsmethoden

Alle Arbeitsschritte und Reaktionen erfolgen unter inerten Bedingungen in Stickstoff- oder Argonatmosphäre an einer modifizierten Stock'schen Vakuummappatur^[323] unter Verwendung von Schlenkgefäßen^[324] und Septentechnik. Die verwendeten Glasgeräte werden vor der Verwendung mehrfach sekuriert und anschließend mit Inertgas gespült. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe sowie vorgetrocknete ionische Flüssigkeiten werden in einer Inertgasbox der Firma MBraun unter Argon-Atmosphäre gelagert und abgewogen. Flüssigkeiten werden durch mit Inertgas mehrfach gespülten Einwegspritzen mit Einwegkanülen oder Stahlkanülen überführt. Kleine Volumina werden mit 0.34 μm PTFE-Spritzenfilter filtriert. Alle hiergenannten Arbeitsmethoden werden für die Synthesen in Kapitel 4 vorausgesetzt. Molekularsieb wird vor der Verwendung bei 400 °C für zwei Tage ausgeheizt und an einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, Modell-Nr.: PKT05057A) für einen Tag bei 4.8×10^{-6} mbar getrocknet und anschließend in der Glovebox unter Inertgas gelagert.

4.5.2 Analytische Methoden

4.5.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopie, TEM wurde an einem *FEI Tecnai G2 F20* Elektronenmikroskope²⁰⁶ mit 200 kV Beschleunigungsspannung, einem *FEI Titan 80-300* TEM²⁰⁷ mit 300 kV Beschleunigungsspannung oder einem *Philips CM20* mit 200 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt. TEM-Bilder wurden mit einem *Gatan UltraScan 1000 P* Detektor aufgenommen.

High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) wurde ebenfalls mit einem *FEI Tecnai G2 F20* Elektronenmikroskope durchgeführt. TEM Proben wurden angefertigt durch Auftropfen des verdünnten Materials auf 200 μm Kohlenstoff-beschichtetes Kupfer oder Gold-Grids. Die Größenverteilung der Nanopartikel wurde entweder manuell oder durch Hilfe von *Gatan Digital Micrograph* Software von mindestens 50 individuellen Partikeln ermittelt.

Feinbereichsbeugungsmuster (*selected area electron diffraction*, SAED) wurde mit den erwähnten TEM Geräten aufgenommen. Die Beugungsbilder wurden kalibriert mit *Debye-Scherrer*-Reflexen aufgenommen für eine Goldreferenzprobe (S106, Plano GmbH, Wetzlar, Germany).

Röntgenfluoreszenzanalyse (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX). EDX-Spektren zur Element- (Metall-) Analyse im TEM-Modus wurden mit einer Expositionszeit von 3 Minuten aufgenommen. Für Flächen-EDX-Spektren im STEM-Modus wurde durchschnittlich eine

ausgewählte Fläche von $\sim 100 \times 100 \text{ nm}^2$ gescannt. Punkt-EDX-Spektren von isolierten Partikeln wurde an mehreren Punkten mit einer Auflösung von 1 nm^2 mit einer Aufnahmezeit von 30 s pro Punkt aufgenommen. Somit liegt der Gerätefehler von hochaufgelösten EDX-Scans bei einer Standardabweichung von 10-15 % relativen Fehlers.

4.5.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (P-XRD)

Die Pulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur auf einem *Bruker D2 Phaser* mit einem Flachprobenhalter (Si(111)-Kristall) und Cu-K α strahlung ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$, 35 kV) erhalten. Die Messzeit von 5 bis 100° 2-Theta betrug 1 Stunde. Die Proben wurden durch Ausfällung mit Acetonitril aus der Nanopartikel/IL-Dispersion erhalten und mehrere Male mit Acetonitril gewaschen.

4.5.2.3 Karl-Fischer-Titration (KFT)

Der Wassergehalt der verwendeten Lösemittel sowie ionischen Flüssigkeiten wurde durch eine kolorimetrische Karl-Fischer-Titration an dem Gerät *ECH/ANALYTIK JENA AQUA 40.00* dreifach bestimmt. Der Wassergehalt von Lösemitteln wurden durch Direktinjektion mit zehnfach sekurierten 1 mL Einwegspritzen bestimmt. Die Bestimmung des Wassergehalts der ionischen Flüssigkeiten erfolgte mit dem Headspace-Modul in ausgeheizten Glasgefäßen mit Bördekkappen aus Aluminium ($\varnothing = 20 \text{ mm}$, PTFE Septum) bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5.2.4 Ionenaustauschchromatographie (IC)

Der Anionengehalt der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten wurden durch den Ionenchromatograph *Thermo Scientific ICS 110* mit den Säulen *IonPac® AG22* (Vorsäule) und *IonPac® AS 22.4 mm* (Trennsäule) dreifach bestimmt. Das Injektionsvolumen betrug $25 \mu\text{L}$. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte mit einem *AERS 500* selbstgenerierenden Suppressor. Die Kalibrierung erfolgte doppelt in einer 7-Punkt-Kalibrierung von sieben Anionen (Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat und Triflatimid) mit bekannter Konzentration.

4.5.2.5 IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Infrarotspektren wird ein *Digilab Excalibur FTS 3500 FT-IR*-Spektrometer der Firma Bio-Rad herangezogen. Die Messungen erfolgen an Luft mittels ATR-Technik bei Raumtemperatur. Das Spektrometer misst in einem Bereich von 4000 bis 510 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} . Die hygroskopischen Proben werden in der Glovebox in Schraubdeckelgläser abgefüllt.

Die Beschreibung der IR-Banden erfolgt nach den gängigen Abkürzungen: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit, vbr = sehr breit und sharp = scharf

4.5.2.6 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

HR-Röntgenphotoelektronenspektroskopie, HR-XPS (ESCA) Messungen wurden an einem *Fisons/VG Scientific ESCALAB 200X XP-Spektrometer* bei einer Betriebstemperatur von 70-80 °C unter einem Druck von 7.0×10^{-9} bar mit einem Probenwinkel von 33 °C durchgeführt. Die Spektren wurden aufgenommen durch polychrome Al-K α Anregung (11 kV, 20 mA) und einem Emissionwinkel von 0 °C. Die Kalibrierung der XPS erfolgte durch die Aufnahme von Spektren von reinen Proben von Kupfer, Silber und Gold bei 50 eV und 10 eV Durchflussenergie mit Al-K α Röntgenstrahlung. Anschließend wurden die Spektren mit Literaturwerten verglichen. Die Bindungsenergie des Kohlenstoff-1s-Orbitals dient als Referenz.²⁰⁸ Die Auswertung erfolgte in dem Programm *CasaXPS*.

4.5.2.7 NMR

Die Aufnahmen der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erfolgten an den NMR Spektrometer *Bruker Avance III-300* und *Avance II-600* bei 297 K. Als Referenz dient das Restprotonensignal der verwendeten deuterierten Lösemittel: CDCl₃ (δ ¹H = 7.26 (s), δ ¹³C = 77.16 (t, J_{CD} = 32 Hz)); C₆D₆ (δ ¹H = 7.16 (s), δ ¹³C = 128.06 (t, J_{CD} = 24.3 Hz))

Folgende Abkürzungen werden verwendet: s = singulett, d = dublett, t = triplett, q = quartett, p = pentett, sept = septett, m = multipllett

4.5.2.8 Thermogravimetrie (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem *TG 209 F3 Tarsus* der Firma *Netzsch* in Aluminiumtiegeln bis 600 °C mit einer Heizrate von 5 K/min durchgeführt.

4.5.2.9 Atomadsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Atomadsorptionsspektroskopie (*atomic absorption spectroscopy, AAS*) für die Quantifikation von Nickel wurde an einem *PerkinElmer PinAAcle 900T* Gerät mit einer Luft-Acetylen-Flamme in einem Flammenofen durchgeführt. Proben wurden in heißem Königswasser (30 mL) gelöst und zweifach zum Rückfluss erhitzt, gefiltert und anschließend in Wasser zu einem Gesamtvolumen von 10 mL verdünnt um eine optimale Nickelkonzentration für die Messung zu erhalten. Für die Nickelmessungen wurde die Probe 1 : 100 verdünnt.

4.5.2.10 Elektrochemische Katalyse

Die Wasserstoffbildungsreaktion (HER) von Ni@CTF-1 und Ni@rGO-750 wurde untersucht durch lineare Schleifenvoltammetrie (*linear sweep voltammetry*, LSV) mit einer Scanrate von 10 mV/s in 1 M KOH bei Raumtemperatur. Eine Drei-Elektroden-Zelle wurde benutzt, um die elektrochemischen Messungen durchzuführen. Ein Platindraht wurde als Gegenelektrode und eine reversible Wasserstoffelektrode als Referenzelektrode genutzt. Die Arbeitselektrode bestand aus einer rotierenden Glassy-Carbon-Scheibenelektrode (RDE, Durchmesser: 5 mm, Fläche 0.196 cm²). Der Nickelgehalt aller Proben auf Glassy-Carbon betrug 10 µg/cm². Die Polarisationskurve wurde in einer 1 M KOH Lösung gemessen bei einer Rotationsrate von 1600 U/min mit einer Sweeprate von 10 mV/s.

4.5.2.11 Mikrowellenreaktor

Die Synthese der Nanopartikel erfolgt im Mikrowellenreaktor *CEM Discovery* in Mikrowellenröhrchen (Fassungsvermögen 10 mL) mit Bördelkappen aus Aluminium (Ø = 20 mm, Ganzabrisskappen mit PTFE Septum).

4.5.2.12 Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte dreifach in Glaskapillaren in einem *Büchi Melting Point B-540*. Luftempfindliche Proben wurde in der Glovebox in die Kapillare gefüllt und anschließend mit Knete verschlossen.

4.5.3 Verwendete Chemikalien

Die Chemikalien wurden von gängigen (*Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Solvay Fluor, VWR Chemicals*) Firmen bezogen. Alle benötigten Chemikalien und Lösemittel wurden folgendermaßen getrocknet und gereinigt:

Lösemittel wurden getrocknet durch ein *MBraun Lösemittelreinigungssystem* (Acetonitril, *n*-Hexan, Dichlormethan) oder destilliert (1-Methylimidazole, 1-Chlorbutan, Ethylacetat) und anschließend auf 4 Å Molekularsieb unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Lithiumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid wurde wie gekauft in der Synthese eingesetzt.

Ni(COD)₂ wurde von *ABCR* bezogen und unter Inertgas in einem Schlenkgefäß bei -20 °C gelagert.

Die Präkursoren GaCp*, Ni(GaCp*)₄, Ni(cdt)GaCp*, Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂ wurden von *Dr. Julius Hornung* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Dr. Roland Fischer* von der *TU München* synthetisiert.

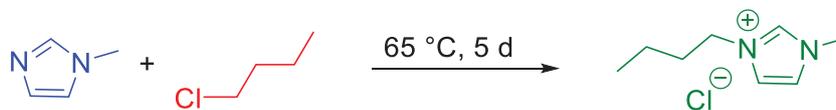
Die Präkursoren wurden in Schlenkgefäßen unter Inertgas bei -20 °C gelagert.

rGO-400 und rGO-750 wurde von Mitarbeitern von *Prof. Dr. Rolf Mülhaupt* von der *Albert-Ludwigs-Universität Freiburg* synthetisiert. CTF-1 wurde von *Dr. Marvin Siebels* von der *Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf* bei 400 °C synthetisiert. Die Trägermaterialien wurden eigenständig vor ihrer Verwendung mehrere Tage bei 100 °C an der Turbomolekularpumpe in einem Schlenkgefäß getrocknet und anschließend unter Inertgas in der Inertgasbox gelagert.

4.5.4 Synthesen

4.5.4.1 Synthesen der ionischen Flüssigkeiten

4.5.4.1.1 Synthese von [BMIm][Cl]



Reaktionsgleichung 14: klassische Synthese von [BMIm][Cl] nach Ref. ^{30,31}.

Einwaage:	1-Methylimidazol:	54.406 g (0.66 mol, 52.82 mL, 1 eq.)
	1-Chlorbutan:	79.01 g (0.85 mol, 88.78 mL, 1.3 eq.)
	Acetonitril:	28.01 g (35.91 mL)

In einem 1000 mL Schlenkkolben mit Rückflusskühler werden 1-Methylimidazol (destilliert bei 57 °C, 3 mbar, Restwassergehalt: 30 ± 13 ppm), 1-Chlorbutan (Überschuss, destilliert bei 78 °C, 1 bar, Restwassergehalt: 15 ± 6 ppm) und Acetonitril vorgelegt und die Mischung für 5 Tage bei 65 °C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Aus dem zunächst hochviskosen, leichtgelblichen Öl fällt nach ca. 1 Stunde während des Abkühlens ein weißer Feststoff aus. Zur Steigerung der Reinheit des Produktes wird dieses in Ethylacetat umkristallisiert. Das ausgefallene [BMIm][Cl] wird erneut in trockenem Acetonitril (110.6 mL) gelöst und in einen Tropftrichter überführt. In einem sekurierten 1000 mL Dreihalskolben werden 350 mL Ethylacetat vorgelegt und mit einem Eisbad auf 10 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wird für ca. 1 Stunde das in Acetonitril gelöste [BMIm][Cl] dem Ethylacetat zugetropft (1 Tropfen pro Sekunde). Das gelöste [BMIm][Cl] fällt direkt nach dem Eintropfen in Ethylacetat als weißer Feststoff aus. Anschließend wird das überschüssige Ethylacetat mit einer sekurierten Spritze entnommen und das feuchte Produkt über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Nach einem weiteren Waschvorgang mit Ethylacetat wird das erhaltene [BMIm][Cl] für 4 Tage im Hochvakuum getrocknet. Das weiße, hygroskopische [BMIm][Cl] wird in der Glovebox in PET-Flaschen zur Lagerung gefüllt.

Ausbeute: 103.93 g (0.6 mol) = 90 % d. Th.

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 0.80 (t, 3 H, CH₃, ³J_{HH} = 7.3), 1.21 (m, 2 H, CH₂), 1.75 (m, 2 H, CH₂), 3.98 (s, 3 H, CH₃), 4.19 (t, 2 H, CH₂, ³J_{HH} = 7.4), 7.44 (s, 1 H, CH), 7.62 (s, 1 H, CH), 10.49 (s, 1 H, CH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 13.28; 19.28; 32.01; 36.35; 49.56; 121.97; 123.66; 137.60.

Unveröffentlichter Teil



Reaktionsgleichung 15: Synthese von [BMIm][Cl] durch Vervielfältigung nach Ref.¹⁸⁶.

Einwaage: [BMIm][Cl]: 35.19 g (0.201 mol)
 1-Methylimidazol: 29.401 g (0.401 mol, 32 mL, 1 eq.)
 1-Chlorbutan: 53.350 g (0.519 mol, 54.0 mL, 1.2 eq.)

Alternativ zur klassischen Synthese kann bereits vorhandenes [BMIm][Cl] vervielfältigt werden. Dazu wird [BMIm][Cl] in einem Dreihals-Kolben mit Rückflusskühler vorgelegt und auf 80 °C unter starkem Rühren erhitzt. 1-Methylimidazol und 1-Chlorbutan werden in einem separaten Schlenkkolben unter Rühren gut durchmischt und in einen Tropftrichter überführt. In Portionen von 5 mL wird die 1-Methylimidazol/1-Chlorbutan-Mischung in das flüssige [BMIm][Cl] getropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung für 7 Stunden zum Rückfluss (160 °C) erhitzt. Die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wird im Hochvakuum getrocknet. Zur Umkristallisation in Ethylacetat wird das erhaltene [BMIm][Cl] in 150 mL Acetonitril gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Das Produkt wird in 100 mL eiskaltem Ethylacetat umkristallisiert und mit Ethylacetat gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum für 2 Tage wird das erhaltene [BMIm][Cl] in der Glovebox in PTFE-Flaschen gelagert.

Ausbeute: 88.38 g (0.56 mol) = 84 % d. Th.

¹H NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 0.90 (t, 3 H, CH₃, ³J_{HH} = 7.3), 1.32 (m, 2 H, CH₂), 1.84 (m, 2 H, CH₂), 4.07 (s, 3 H, CH₃), 4.27 (t, 2 H, CH₂, ³J_{HH} = 7.4), 7.22 (s, 1 H, CH), 7.34 (s, 1 H, CH), 10.47 (s, 1 H, CH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 13.54; 19.59; 32.28; 36.70; 49.96; 121.81; 123.46; 138.53.

4.5.4.1.2 Synthese von [BMIm][NTf₂]

Reaktionsgleichung 16: Synthese von [BMIm][NTf₂] nach Ref.^{30,31}.

Einwaage: [BMIm][Cl]: 44.50 g (0.25 mol)
 Li[NTf₂]: 73.14 g (0.25 mol)

[BMIm][Cl] und Li[NTf₂] wurden in einem 2000 mL Einhalskolben mit 1000 mL Reinstwasser suspendiert und für 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zu dieser Lösung 300 mL Dichlormethan hinzugegeben und für eine weitere Stunde gerührt und die Mischung in einen 2000 mL Scheidetrichter überführt. Die untere organische Phase wurde in einen 2000 mL Rundhalskolben abgelassen. Die obere wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 200 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase an einem Rotationsverdampfer wurde so lange mit jeweils 200 mL Reinstwasser gewaschen bis die wässrige Phase pH-neutral (Test durch pH-Papier) und chloridfrei (Test durch 0.1 M Silbernitratlösung) ist. Alle wässrigen Phasen wurden gesammelt, abrotiert, extrahiert und gewaschen. Nach Vereinigung aller aufgereinigter organischer Phasen wurden diese mit einem Spatel Aktivkohle versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Produkt über saurem Aluminiumoxid filtriert, im Hochvakuum bei 80 °C vorgetrocknet und anschließend an der Turbomolekularpumpe bei $4.8 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 80 °C für 3 Tage nachgetrocknet. Das klare, hochviskose [BMIm][NTf₂] wird in der Glovebox in LDPE-Flaschen gelagert.

Ausbeute: 92.67 g (0.22 mol) = 87 % d. Th.

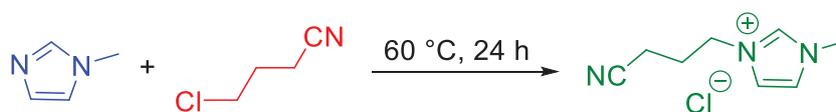
Wassergehalt: 6.5 ± 0.2 ppm

Ionengehalt (mg/L): F⁻: 0.014; Cl⁻: 0.025; Br⁻: 0.024; I⁻: 0.00; BF₄⁻: 0.031; NTf₂⁻: 96 (98.9 % d. Th.).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 0.95 (t, 3 H, CH₃, ³J_{HH} = 7.3), 1.34 (m, 2 H, CH₂), 1.87 (m, 2 H, CH₂), 3.93 (s, 3 H, CH₃), 4.16 (t, 2 H, CH₂, ³J_{HH} = 7.4), 7.30 (s, 1 H, CH), 8.73 (s, 1 H, CH).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ [ppm] = 13.32; 19.46; 32.05; 36.45; 50.09; 113.55; 117.80; 122.06; 126.31; 130.19.

4.5.4.1.3 Synthese von [(BCN)MIm][Cl]



Reaktionsgleichung 17: Synthese von [(BCN)MIm][Cl] nach Ref.²⁰⁹.

Einwaage: 1-Methylimidazol: 8.38 g (0.102 mol, 1 eq.)
4-Chlorobutyronitril: 12.45 g (0.12 mol, 1.2 eq.)

1-Methylimidazol (destilliert, Restwassergehalt: 5 ppm) und 4-Chlorobutyronitril (getrocknet auf Molekularsieb, Restwassergehalt 12 ppm) werden in einem sekurierten 50 mL Schlenkkolben vorgelegt und für 24 Stunden bei 60 °C zum Rückfluss erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wird zur Aufreinigung mit 15 mL trockenem Acetonitril verdünnt und in einen Tropftrichter überführt. Nach Eintropfen in 100 mL eiskaltes Ethylacetat fällt ein Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird mit einer sekurierten Spritze entfernt und das Produkt mehrfach mit 60 mL Ethylacetat gewaschen. Nach erneuter Umkristallisation kann [(BCN)MIm][Cl] als weißes Pulver erhalten werden.

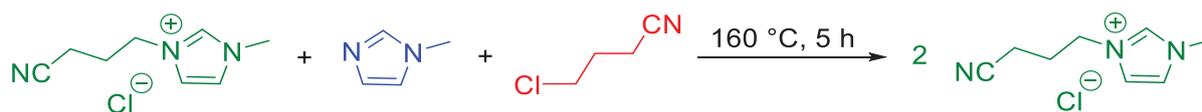
Ausbeute: 13.52 g (0.073 mol) = 71 % d. Th.

Schmelzpunkt: 102.3 ± 0.1 °C

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 2.40 (p, 2 H, ³J_{HH} = 6.9), 2.71 (t, 2 H, ³J_{HH} = 6.8), 4.05 (s, 3 H), 4.69 (t, 2 H, ³J_{HH} = 7.0), 7.32 (t, 1 H, ³J_{HH} = 1.8), 7.59 (t, 1 H, ³J_{HH} = 1.8), 10.91 (s, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 14.64; 26.35; 36.89; 48.61; 118.56; 122.62; 123.22; 139.10

Unveröffentlichter Teil



Reaktionsgleichung 18: Synthese von [(BCN)MIm][Cl] durch Vervielfältigung in Anlehnung an Ref. ¹⁸⁶.

Einwaage: [(BCN)MIm][Cl]: 2.37 g (0.013 mol)
 1-Methylimidazol: 2.12 g (0.03 mol, 2.5 mL, 1 eq.)
 4-Chlorobutyronitril: 3.81 g (0.035 mol, 4 mL, 1.1 eq.)

[(BCN)MIm][Cl] wird einem sekurierten Dreihals-Kolben vorgelegt und bei 120 °C Badtemperatur geschmolzen. 1-Methylimidazol und 4-Chlorbutyronitril werden vermisch, in einen Tropftrichter gefüllt und für 5 Stunden in das flüssige [(BCN)MIm][Cl] eingetropft. Nach der Zugabe wird das Produkt auf 160 °C zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt aus und wird wiederum in 100 mL Acetonitril gelöst und in einen Tropftrichter überführt. Nach Eintropfen in 400 mL eiskaltes Ethylacetat fällt ein Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird mit einer sekurierten Spritze entfernt und das Produkt mehrfach mit 100 mL Ethylacetat gewaschen. Nach erneuter Umkristallisation kann [(BCN)MIm][Cl] als weißes Pulver erhalten werden.

Ausbeute:

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 2.33 (p, 2 H, ³J_{HH} = 6.8), 2.66 (t, 2 H, ³J_{HH} = 6.8), 4.63 (s, 3 H), 4.63 (t, 2 H, ³J_{HH} = 7.0), 7.26 (t, 1 H, ³J_{HH} = 1.8), 7.53 (t, 1 H, ³J_{HH} = 1.8), 10.84 (s, 1 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ [ppm] = 14.65; 26.35; 36.91; 48.61; 118.56; 122.62; 123.22; 139.10

4.5.4.1.4 Synthese von [(BCN)MIm][NTf₂]

Reaktionsgleichung 19: Synthese von [(BCN)MIm][NTf₂] nach Ref. ²⁰⁹.

Einwaage: [(BCN)MIm][Cl]: 10.89 g (0.59 mol)

Li[NTf₂]: 16.85 g (0.59 mol)

[(BCN)MIm][Cl] und Li[NTf₂] werden in einem Kolben mit 25 mL Reinstwasser suspendiert und für 44 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird zu dieser Lösung 10 mL Dichlormethan hinzugegeben und für eine weitere Stunde gerührt und die Mischung in einen Scheidetrichter überführt. Die untere organische Phase wird abgelassen und die obere wässrige Phase wird zweimal mit jeweils 5 mL Dichlormethan extrahiert. Nach Einengen der organischen Phase an einem Rotationsverdampfer wird solange mit jeweils 5 mL Reinstwasser gewaschen bis die wässrige Phase pH-neutral (Test durch pH-Papier) und chloridfrei (Test durch 0.1 M Silbernitratlösung) ist. Alle wässrigen Phasen werden gesammelt, abrotiert, extrahiert und gewaschen. Alle aufgereinigten organischen Phasen werden vereinigt. Eine Säule mit einer Fritte (Porengröße 3) wird mit aktiviertem und saurem Aluminiumoxid befüllt und mit Aktivkohle überdeckt. Die [(BCN)MIm][NTf₂] Lösung wird auf die Säule gegeben und anschließend aufgefangen, im Hochvakuum bei 80 °C vorgetrocknet und anschließend an der Turbomolekularpumpe bei $3 \cdot 10^{-6}$ mbar bei 70 °C für 19 Stunden nachgetrocknet. Das gelbliche hochviskose [(BCN)MIm][NTf₂] wird in der Glovebox gelagert.

Ausbeute: 11.89 g (0.028 mol) = 47 % d. Th.

Wassergehalt: 39.9 ± 0.1 ppm

Ionengehalt (mg/L): F⁻: 0.04; Cl⁻: 0.1; Br⁻: 0.04; I⁻: 0.00; NTf₂⁻: 33.49 (Theorie: 23.44.).

TGA: 380 °C

¹H-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ [ppm] = 2.36 (p, 2 H, ³J_{HH} = 7.8), 2.64 (t, 2 H, ³J_{HH} = 7.3), 4.51 (t, 2 H, ³J_{HH} = 7.1), 7.72 (t, 1 H, ³J_{HH} = 1.8), 7.80 (t, 1 H, ³J_{HH} = 1.8), 9.07 (s, 1 H).

¹³C-NMR (Aceton-d₆, 300 MHz): δ [ppm] = 14.13; 26.46; 36.41; 48.88; 118.50; 119.10; 123.18; 124.78; 137.45.

Unveröffentlichter Teil

^{19}F -NMR (Aceton- d^6 , 300 MHz): δ [ppm] = 97.57

IR-Spektroskopie ν [cm^{-1}]: 3159 (w), 3122 (w), 2966 (vw), 2251 (w), 1577 (w), 1567 (w), 1467 (w), 1454 (w), 1430 (w), 1347 (s), 1329 (s), 1226 (m), 1176 (vs), 1132 (vs), 1051 (vs), 906 (vw), 842 (w), 789 (w), 761 (w), 739 (m), 698 (w), 652 (w), 611 (s), 599 (s), 569 (s).

4.5.4.2 Synthese der Nanopartikel

Die Synthese der Nanopartikel erfolgt durch thermische Zersetzung in der chemischen Mikrowelle in versiegelten Mikrowellenröhrchen unter Schutzgas. In der Glovebox werden die entsprechenden Präkursoren in das Mikrowellenröhrchen eingewogen und mit der ausgewählten ionischen Flüssigkeit mittels Einwegspritze versetzt, sodass nach der Zersetzung sich ein Metallgehalt von 0.5 oder 1.0 Gew.-% in der ionischen Flüssigkeit befindet. Bei der Verwendung von Trägermaterialien werden zusätzlich 0.5 oder 1.0 Gew.-% rGO oder CTF-1 eingewogen. Die Präkursor/IL-Dispersion wird für 24 Stunden vor der thermischen Zersetzung gerührt. Die Zersetzung erfolgt bei 230 °C für 30 Minuten mit einer Leistung von 50 W. Die Tabelle 7 gibt einen Überblick über alle Synthesen aus Kapitel 4.

Tabelle 7: Übersicht aller Synthesen aus Kapitel 4.

Ionische Flüssigkeit [mg]	Präkursor 1 [mg]	Präkursor 2 [mg]	Trägermaterial [mg]	Metall-dispersion [Gew.-%]
[(BCN)MIm][NTf₂]	Ni(COD)₂	-	-	
1.0046	46.7			0.984
[BMIm][NTf₂]	Ni(COD)₂	-	rGO-750	
2.0083	48.3		10.2	0.501
[BMIm][NTf₂]	Ni(COD)₂	-	CTF-1	
2.0011	98.300		20.1	1.001
[BMIm][NTf₂]	Ni(GaCp*)₄	-	-	
1.008	13.600			0.509
[BMIm][NTf₂]	Ni(cdt)GaCp*	-	-	
1.4035	48.100			0.997
[BMIm][NTf₂]	Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂	-	-	
1.0145	40.500			1.000
[BMIm][NTf₂]	Ni(COD)₂	GaCp*	rGO-400	
3.4319	18.4	14.3	17	0.252
[BMIm][NTf₂]	Ni(COD)₂	GaCp*	rGO-750	
2.084	23	17	10.4	0.503
[BMIm][NTf₂]	Ni(COD)₂	GaCp*	CTF-1	
1.001	11	8.2	10	0.502

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt die Ergebnisse der Synthese von Nickel- und Nickel/Gallium-Nanopartikeln in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten und deren Anwendung als Material mit Gasdetektionseigenschaften oder als Katalysator.

Nickel-Nanopartikel konnten auf thermisch reduzierten Graphenoxiden (rGO) in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid [BMIm][NTf₂] durch Mikrowellen-Heizung erhalten werden. Die Untersuchungen der Struktur, der Zusammensetzung und vor allem der Eigenschaften von Ni@rGO-Nanokompositen werden in der Veröffentlichung „***Selected gas response measurements using reduced graphene oxide decorated with nickel nanoparticles***“ (siehe Kapitel 3.1) beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass reine Ni@rGO-Nanokomposite ein vielversprechendes Material mit hohen effektiven Gasdetektionseigenschaften sind, welches die Möglichkeit bietet, Elemente für Gas-Sensoren mit verbesserten Eigenschaften zu konstruieren.

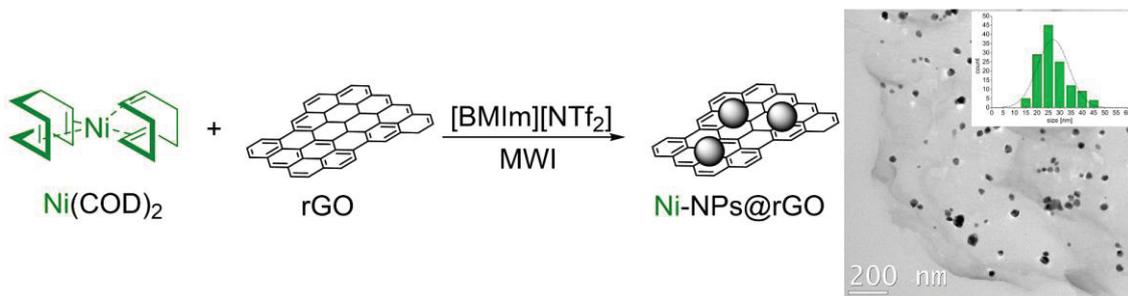


Abbildung 40: Synthese (links) und TEM-Aufnahme mit Partikelgrößenverteilung (rechts) von 25 ± 5 nm Nickel-Nanopartikeln geträgert auf thermisch reduziertem Graphenoxid (rGO) in der ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] durch thermische Zersetzung im Mikrowellenreaktor.

Ni@rGO mit dem Polymer Poly(3,4 Ethylendioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) als Bindemittel fungierte als elektrischer Sensor (mit den angegebenen Konzentrationen, siehe Abbildung 41) auf das oxidierende Gas Stickstoffdioxid ((a) und (b) 10 ppm in Luft), das reduzierende Gas Kohlenstoffmonoxid ((c) 3000 ppm in N₂) und die flüchtige organische Verbindung Aceton ((d) 35000 ppm in Luft). Die Ergebnisse der verschiedenen Gase wurden bei unterschiedlichen Temperaturen verglichen, wobei die besten Ergebnisse für NO₂ bei 200 °C (b) erzielt wurden. Darüber hinaus wird für NO₂-Gas für 40 °C (a) und 200 °C (b) gezeigt, dass das Ni@rGO-PEDOT:PSS-Polymer-Komposit (grün) bessere Ergebnisse liefert als das Nickel-freie rGO-PEDOT:PSS-Material (schwarz). Nach der Wärmebehandlung wurde der Oxidationszustand der reinen Nickel(0)-Nanopartikel durch Röntgen-Pulverbeugung bestätigt.

Zusammenfassung

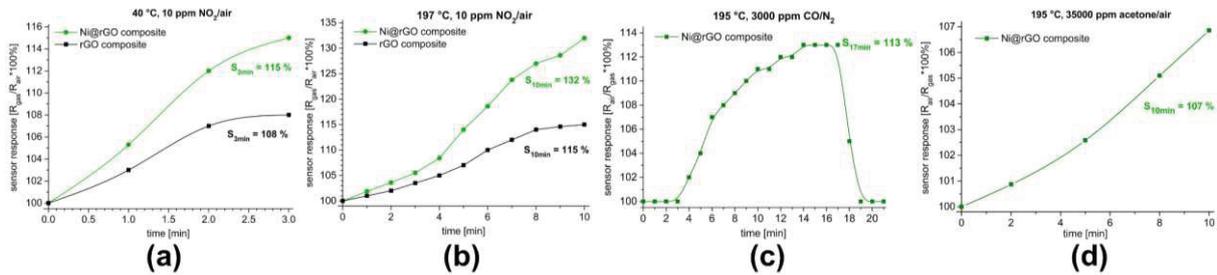


Abbildung 41: Vergleich der Sensorantwort von Ni@rGO-PEDOT:PSS-Polymer-Komposit (grün) auf 10 ppm NO₂/Luft bei 40 °C (a), 10 ppm NO₂/Luft bei 200 °C (b), 3000 ppm CO/N₂ bei 200 °C (c), 35000 ppm Aceton/Luft bei 200 °C (d). Nickel-freies rGO-PEDOT:PSS-Material (schwarz) als Vergleich für 10 ppm NO₂/Luft bei 40 °C (a) und 200 °C (b).

Ni@rGO-Nanokomposite konnten außerdem wie in der Veröffentlichung „*Nickel nanoparticle-decorated reduced graphene oxide-WO₃ nanocomposite - a promising candidate for gas sensing*“ (siehe Kapitel 3.2) beschrieben für die Herstellung von WO₃-Gas- und Dampfsensorelementen mit verbesserten Sensorantworten eingesetzt werden. Damit wurde zum ersten Mal über die Kombination von WO₃-Sensorelementen mit einem Nicht-Edelmetall-Kohlenstoff-Komposit berichtet. Bei früheren Arbeiten mit WO₃ wurde entweder NiO (als Teil des WO₃-Gitters)^{152,154} oder Kohlenstoff allein⁵⁷ oder mit einer Pd-Oberfläche dekoriertes WO₃ (Pd@WO₃)¹⁵⁵ oder Pd^{153,176}- oder Pt¹⁷⁷@carbon@WO₃ verwendet.

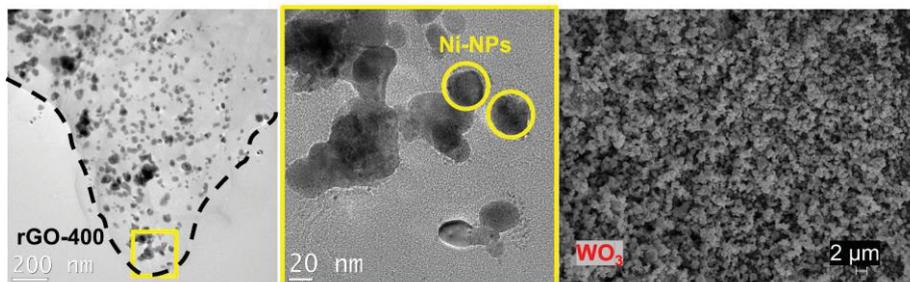


Abbildung 42: TEM-Abbildung (links) von Nickel-Nanopartikeln (gelb) auf thermisch reduziertem Graphenoxid (rGO-400, schwarz) und REM-Abbildung (rechts) von WO₃-Pulver.

Im Vergleich zu klassisch eingesetzten WO₃-Sensoren ohne Zusatz von Metallen und Graphenoxid erhöhte der Zusatz von sehr geringen Mengen Ni@rGO (0.35 Gew.-%) zu WO₃ die Sensorantwort gegenüber NO₂-Spuren in Luft um mehr als das 1.6-fache (a). Geringe Konzentrationen von Aceton ((b) 3500 ppm) wurden durch Ni@rGO/WO₃-Komposite 1.5 mal besser detektiert als höhere Konzentrationen von 35000 ppm (c). Für CO-Gas (d) ergibt sich eine Antwortzeit von $T_{res} \approx 7$ Minuten und eine Erholungszeit von $T_{rec} \approx 2$ Minuten. Die leichte Herstellung des Komposit-Materials Ni@rGO ebnet deren Weg zur Anwendung als Dotierungsreagenz in anderen Metalloxid-Gas-Sensoren.

Zusammenfassung

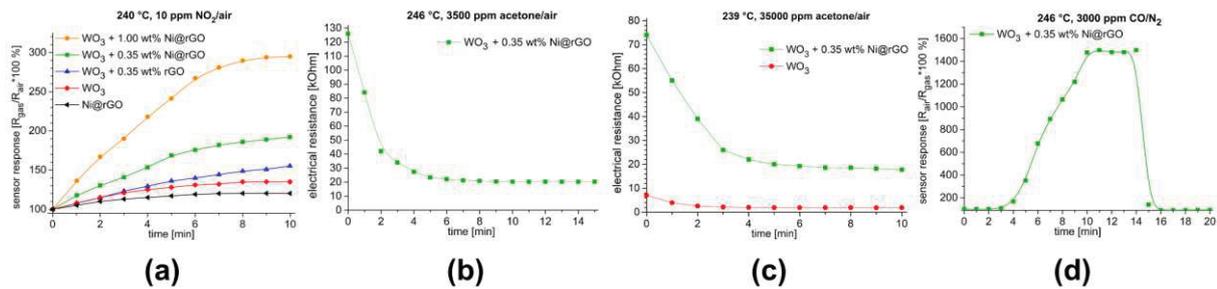


Abbildung 43: Vergleich der Sensorantwort von Ni@rGO/WO₃-Komposit (0.35 Gew.-% Ni@rGO, grün) auf 10 ppm NO₂/Luft bei 240 °C (a), 3500 ppm Aceton/Luft bei 245 °C (b), 35000 ppm Aceton/Luft bei 239 °C (c), 3000 ppm CO/N₂ bei 246 °C (d).

Für die Synthese von Nickel/Gallium-Nanopartikeln in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten wurde wie in der Veröffentlichung „**Synthesis of nickel/gallium nanoalloys using a dual-source approach in 1-alkyl-3-methylimidazole ionic liquids**“ (siehe Kapitel 3.3) beschrieben der Einfluss der Dispersionszeit vor der thermischen Zersetzung und der Zersetzungszeit im Mikrowellenreaktor auf die Phasenreinheit und Kristallinität der Nanopartikel untersucht. Nach 24 Stunden Dispersionszeit der Präkursoren Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (Ni(COD)₂) und Pentamethylcyclopentadienylgallium (GaCp*) in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid [BMIm][NTf₂] wurden durch Mikrowellen-Heizung phasenreine NiGa-Nanopartikel mit einer Größe von 5 ± 1 nm erhalten. Um kristalline NiGa-Nanopartikel zu erhalten ist eine Zersetzungszeit von 30 Minuten im Mikrowellenreaktor nötig (siehe Abbildung 44).

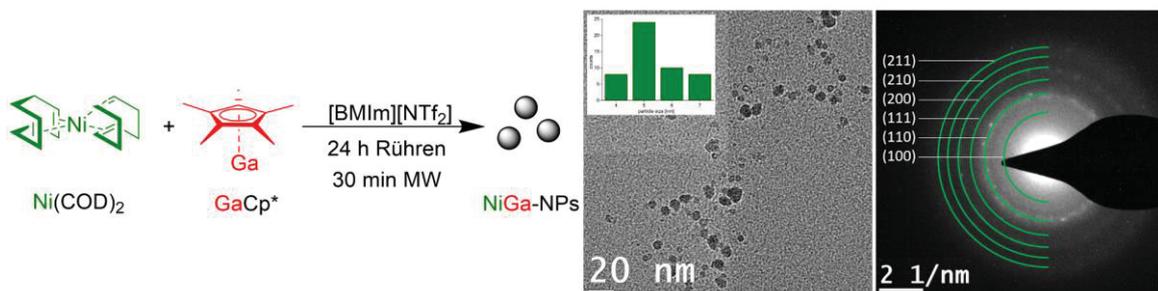


Abbildung 44: Reaktionsgleichung (links), TEM-Abbildung mit Größenverteilung (Mitte) und Beugungsbild (rechts) zur Synthese von kristallinen NiGa-Nanopartikel aus Ni(COD)₂ und GaCp* in [BMIm][NTf₂] nach 24 Stunden Dispersionszeit und 30 Minuten Zersetzungszeit im Mikrowellenreaktor.

Mit Dispersionszeiten von 1 oder 12 Stunden vor der Zersetzung wurden Ga(Ni)-Nanopartikel als Nebenprodukt zu NiGa-Nanopartikeln gebildet (siehe Abbildung 45, links). Um die Untersuchungen zu vervollständigen, wurde GaCp* erfolgreich in [BMIm][NTf₂] zersetzt und zu Ga₂O₃ dotierten Gallium-Partikeln mit einer Größe von 350 ± 100 nm umgesetzt.

Zusammenfassung

Die Bildung von Kern-Hülle-Partikeln konnte durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ausgeschlossen werden (siehe Abbildung 45, rechts).

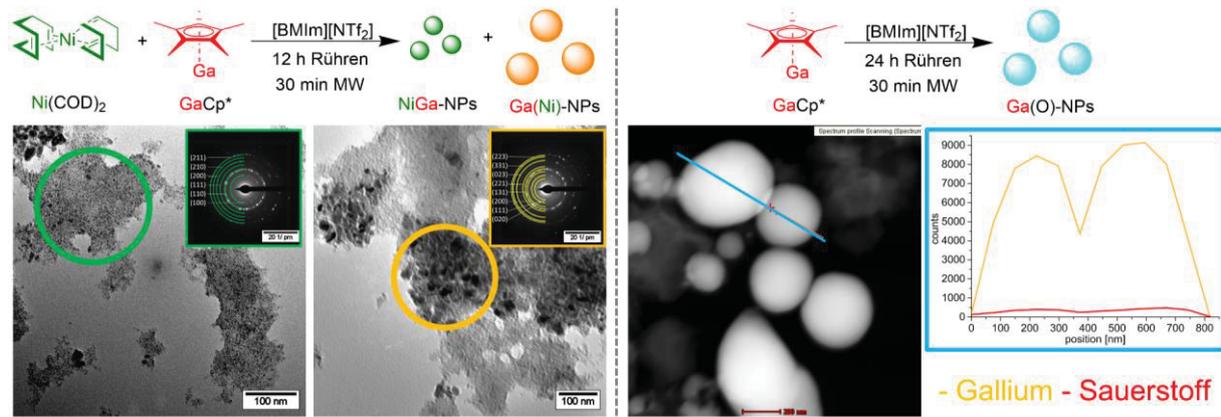


Abbildung 45: Links: Synthese von NiGa-Nanopartikeln (grün) und Ga(Ni)-Nanopartikeln (orange) aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ nach 12 h Dispersionszeit und 30 min Zersetzungszeit. Rechts: Synthese von Ga(O)-Nanopartikeln aus GaCp^* in $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$.

Phasenreine NiGa-Nanopartikel wurden in der katalytischen Semihydrierung eines internen Alkins getestet. Eine Vergleichsstudie wurde zwischen NiGa-Nanopartikeln in der ionischen Flüssigkeit, $\text{NiGa}@\text{[BMIm][NTf}_2]$, und ausgefällten NiGa-Nanopartikeln unter lösemittelfreien Bedingungen durchgeführt. $\text{NiGa}@\text{[BMIm][NTf}_2]$ katalysiert die Hydrierung des internen Alkins 4-Oktin mit einer Selektivität von 100 % zum *E*-4-Okten über fünf Zyklen, jedoch mit geringen Umsätzen. Nach dem Entfernen der ionischen Flüssigkeit erreichten ausgefällte NiGa-Nanopartikel einen erhöhten Umsatz von 90 % über drei Zyklen. Die Selektivität zum *E*-4-Okten lag dabei weiterhin bei 100 %. Die Eignung als Katalysator für die selektive Semihydrierung zum reinen *E*-Alken konnte dadurch für die NiGa-Nanopartikel bestätigt werden.

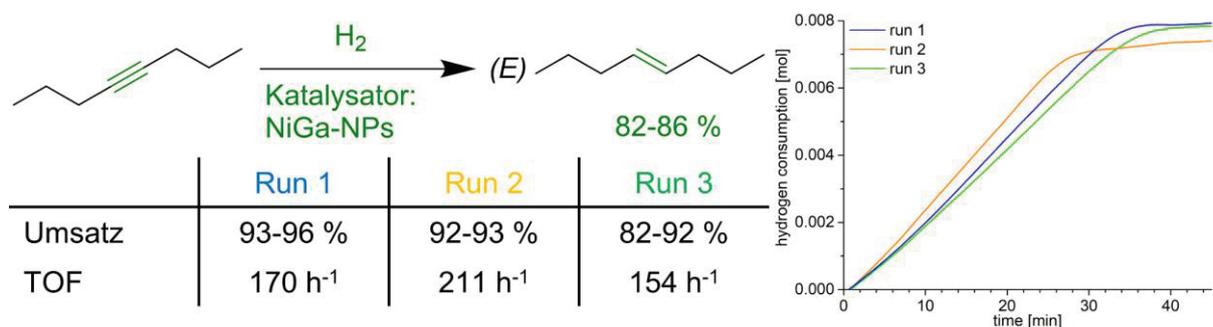


Abbildung 46: Katalytische Semihydrierung von 4-Oktin mit reinen NiGa-Nanopartikeln mit einem Umsatz von 90 % und einer Selektivität von 100 % zu *E*-4-Okten über 3 Zyklen. TOF = *turn over frequency*.

Weiterführende Untersuchungen mit Nickel-Nanopartikeln erfolgten wie in Kapitel „**Nickel-Nanopartikel in funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten**“ beschrieben in der cyano-funktionalisierten ionischen Flüssigkeit 1-Butyronitril-3-Methylimidazolium Bis(trifluormethansulfonyl)imid [(BCN)MIm][NTf₂]. Ein Vergleich mit Nickel-Nanopartikeln aus der nicht funktionalisierten ionischen Flüssigkeit [BMIm][NTf₂] zeigt, dass Nickel-Nanopartikel in [(BCN)MIm][NTf₂] mit 7 ± 2 nm kleiner sind als Nickel-Nanopartikel in [BMIm][NTf₂] mit 11 ± 2 nm.³³ Dieser Größentrend ist auch für Palladium-Nanopartikel bekannt.^{183,190}

Tabelle 8: Größenvergleich der Nickel-Nanopartikel aus [(BCN)MIm][NTf₂] (Abbildung rechts) und [BMIm][NTf₂].

Nanopartikel	IL / FIL	Größe [nm]	Referenz
Nickel	[(BCN)MIm][NTf ₂]	7 ± 2	Kapitel 4.1.2
	[BMIm][NTf ₂]	11 ± 2	Ref. ³³

Neben rGO-400 (synthetisiert aus GO bei 400 °C reduziert) werden Nickel-Nanopartikel wie in Kapitel „**Trägerung von Nickel-Nanopartikeln**“ beschrieben auf weiteren Trägermaterialien rGO-750 (synthetisiert aus GO bei 750 °C reduziert) und CTF-1 (kovalentes Triazin-Netzwerk, *Covalent triazine framework*) geträgert und elektrochemische Messungen durchgeführt. Nickel-Nanopartikel auf CTF-1 sind kleiner als ungeträgerte Nickel-Nanopartikel. Der Nickel-Gehalt ist hier mit 38 Gew.-% am höchsten. Nickel-Nanopartikel auf rGO-400 und rGO-750 sind hingegen größer. Auf rGO-750 können 20 Gew.-% Nickel geträgert werden, auf rGO-400 nur 8 Gew.-%. Insgesamt ist Ni@CTF-1 ein etwas besserer Katalysator in der elektrochemischen Wasserstoffbildungsreaktion als Ni@rGO-750 und erweist sich aber nach dem aktuellen Stand der Forschung als unterlegen zu gängigen Systemen.²¹⁰

Tabelle 9: Vergleich von Größe und Nickelgehalt von Nickel-Nanopartikeln ohne und mit den Trägermaterialien rGO-400, rGO-750, CTF-1.

Trägermaterial	Größe der Nickel-Nanopartikel laut TEM	Gew.-% Nickel laut AAS	Referenz
Ohne	11 ± 2 nm		Ref. ³³
rGO-400	25 ± 5 nm	8	Kapitel 3.1, 3.2
rGO-750	20 ± 5 nm	20	Kapitel 4.2.1
CTF-1	8 ± 1 nm	38	Kapitel 4.2.2

Weiterführende Untersuchungen für NiGa-Nanopartikel wie in Kapitel „**NiGa-Nanopartikel aus Single-Source-Präkursoren**“ beschrieben schließen die Verwendung von *Single-Source*-Präkursoren Ni(GaCp*)₄, Ni(cdt)GaCp* und Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂ ein. Hier liegen die Metalle Nickel und Gallium bereits in einer Präkursorverbindung in einem bestimmten Verhältnis vor. Mit den *Single-Source* Präkursoren Ni(GaCp*)₄ und Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂ wurde untersucht, ob gezielt andere Ni:Ga-Verhältnisse als ein 1:1-Verhältnis erhalten werden können. Durch die thermische Zersetzung des Präkursors Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂ konnte erfolgreich die Ni₂Ga₃-Phase synthetisiert werden. Ni(GaCp*)₄ hingegen lieferte nur das 1:1-Verhältnis. Im Präkursor Ni(cdt)GaCp* liegen Ni:Ga im äquimolaren Verhältnis vor. Diese Phase kann auch nach der thermischen Zersetzung erhalten werden, jedoch sind die NiGa-Nanopartikel aus Ni(cdt)GaCp* mit 3 ± 1 nm kleiner als NiGa-Nanopartikel aus einem *Dual-Source*-Ansatz (5 ± 1 nm). Auffällig ist, dass die Ni₂Ga₃-Nanopartikel aus Ni(GaCp*)₂(PEt₃)₂ mit 10 ± 1 nm am größten sind (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Vergleich der Nanopartikelgröße und Ni_xGa_y-Phase aus verschiedenen *Single-Source*-Präkursoren und einem *Dual-Source*-Ansatz.

Präkursor	Ni _x Ga _y -Phase laut SAED/P-XRD	Nanopartikel-Größe	Referenz
Ni(COD) ₂ + GaCp*	NiGa	5 ± 1 nm	Kapitel 3.3
Ni(GaCp*) ₄	NiGa	6 ± 1 nm	Kapitel 4.3.1
Ni(cdt)GaCp*	NiGa	3 ± 1 nm	Kapitel 4.3.2
Ni(GaCp*) ₂ (PEt ₃) ₂	Ni ₂ Ga ₃	10 ± 1 nm	Kapitel 4.3.3

Des Weiteren werden NiGa-Nanopartikel wie in Kapitel „**Trägerung von NiGa-Nanopartikeln**“ beschrieben auf rGO-400, rGO-750 und CTF-1 geträgert. Die Größe der NiGa-Nanopartikel ist annähernd gleich mit oder ohne Trägermaterial (siehe Tabelle 11). Auf CTF-1 können mehr NiGa-Nanopartikel geträgert werden als auf rGO-400 und rGO-750.

Tabelle 11: Vergleich von Größe und Nickelgehalt von NiGa-Nanopartikeln ohne und mit den Trägermaterialien rGO-400, rGO-750, CTF-1.

Trägermaterial	Größe der Nickel-Nanopartikel laut TEM	Gew.-% Nickel laut AAS	Referenz
Ohne	5 ± 1 nm		Kapitel 3.3
rGO-400	5 ± 1 nm	4	Kapitel 4.4.1
rGO-750	6 ± 2 nm	7	Kapitel 4.4.2
CTF-1	6 ± 2 nm	9	Kapitel 4.4.3

6 Literaturverzeichnis

- ¹ Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. *Chemical reviews* **2008**, *108*, 845–910. doi:10.1021/cr040090g
- ² Krämer, J.; Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2008**, *52*, 400–403.
- ³ Schüth, F. *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103. doi:10.1002/ciuz.200600374
- ⁴ Becht, S.; Ernst, S.; Bappert, R.; Feldmann, C. *Chem. Unserer Zeit* **2010**, *44*, 14–23. doi:10.1002/ciuz.200900508
- ⁵ Thompson, D. T. *Nano Today* **2007**, *2*, 40–43. doi:10.1016/S1748-0132(07)70116-0
- ⁶ Groza, J. R.; Shackelford, J. F. *Materials processing handbook*; CRC Press: Boca Raton, Fla, London, 2010, 1-13
- ⁷ Binns, C. *Surf. Sci. Rep.* **2001**, *44*, 1–49. doi:10.1016/S0167-5729(01)00015-2
- ⁸ Mende, S.; Stenger, F.; Peukert, W.; Schwedes, J. *Chem. Ing. Tech.* **2002**, *74*, 994–1000. doi:10.1002/1522-2640(200207)74:7<994:AID-CITE994>3.0.CO;2-X
- ⁹ Shimomura, M.; Sawadaishi, T. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 11–16. doi:10.1016/S1359-0294(00)00081-9
- ¹⁰ Drexler, K. E.; Peterson, C.; Pergamit, G. *Unbounding the future: the nanotechnology revolution*; William Morrow and Company Inc.: New York, 1991
- ¹¹ Birol, H.; Rambo, C. R.; Guiotoku, M.; Hotza, D. *RSC Adv* **2013**, *3*, 2873–2884. doi:10.1039/C2RA21810K
- ¹² Bönnemann, H.; Richards, R. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455–2480. doi:10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455:AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z
- ¹³ Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872. doi:10.1002/anie.200500766; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062–8083. doi:10.1002/ange.200500766
- ¹⁴ Katz, E.; Willner, I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042–6108. doi:10.1002/anie.200400651; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6166–6235. doi:10.1002/ange.200400651
- ¹⁵ Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584–7593. doi:10.1021/ja003961m
- ¹⁶ Vollmer, C.; Janiak, C. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039–2057. doi:10.1016/j.ccr.2011.03.005
- ¹⁷ Marquardt, D.; Vollmer, C.; Thomann, R.; Steurer, P.; Mülhaupt, R.; Redel, E.; Janiak, C. *Carbon* **2011**, *49*, 1326–1332. doi:10.1016/j.carbon.2010.09.066
- ¹⁸ Marcos Esteban, R.; Schütte, K.; Marquardt, D.; Barthel, J.; Beckert, F.; Mülhaupt, R.; Janiak, C. *Nano-Structures & Nano-Objects* **2015**, *2*, 28–34. doi:10.1016/j.nanoso.2015.07.002
- ¹⁹ Pechtl, M. H.; Campbell, P. S. *Nanotechnol. Rev.* **2013**, *2*. doi:10.1515/ntrev-2013-0019
- ²⁰ Murray, J. L.; Massalski, T. B.; Bennett, L. H.; Baker H., Eds. *Binary alloy phase diagrams, Vol. I and II*; ASM International: Cleveland, Ohio, 1986.
- ²¹ Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789. doi:10.1002/1521-3773(20001103)39:21%3C3772:AID-ANIE3772%3E3.0.CO;2-5; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945. doi:10.1002/1521-3757(20001103)112:21<3926:AID-ANGE3926>3.0.CO;2-U
- ²² Weingärtner, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670. doi:10.1002/anie.200604951; Weingärtner, H. *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682. doi:10.1002/ange.200604951

- ²³ Xiao, D.; Rajian, J. R.; Cady, A.; Li, S.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4669–4677. doi:10.1021/jp066481b
- ²⁴ Krossing, I.; Slattery, J. M.; Daguene, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingärtner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434. doi:10.1021/ja0619612
- ²⁵ Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780–1804. doi:10.1039/b822551f
- ²⁶ Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350. doi:10.1590/S0103-50532004000300002
- ²⁷ Seddon, K. R.; Stark, A. *Green Chem.* **2002**, *4*, 119–123. doi:10.1039/B111160B
- ²⁸ Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665. doi:10.1021/cr050948h
- ²⁹ Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150. doi:10.1039/B006677J
- ³⁰ Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178. doi:10.1021/ic951325x
- ³¹ Burrell, A. K.; Del Sesto, R. E.; Baker, S. N.; McCleskey, T. M.; Baker, G. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 449. doi:10.1039/B615950H
- ³² Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 18–52. doi:10.1002/1439-7641(20000804)1:1<18:aid-cphc18>3.0.co;2-l
- ³³ Wegner, S.; Rutz, C.; Schütte, K.; Barthel, J.; Bushmelev, A.; Schmidt, A.; Dilchert, K.; Fischer, R. A.; Janiak, C. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 6330–6340. doi:10.1002/chem.201605251
- ³⁴ Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 14–16. doi:10.1021/ic702071w
- ³⁵ Krämer, J.; Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. *Organometallics* **2008**, *27*, 1976–1978. doi:10.1021/om800056z
- ³⁶ 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
- ³⁷ 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
- ³⁸ Siebels, M.; Mai, L.; Schmolke, L.; Schütte, K.; Barthel, J.; Yue, J.; Thomas, J.; Smarsly, B. M.; Devi, A.; Fischer, R. A.; Janiak, C. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1881–1894. doi:10.3762/bjnano.9.180
- ³⁹ Basu, S.; Bhattacharyya, P. *Sens. Actuators, B* **2012**, *173*, 1–21. doi:10.1016/j.snb.2012.07.092
- ⁴⁰ Zhang, J.; Lu, H.; Yan, C.; Yang, Z.; Zhu, G.; Gao, J.; Yin, F.; Wang, C. *Sens. Actuators, B* **2018**, *264*, 128–138. doi:10.1016/j.snb.2018.02.026
- ⁴¹ Bhati, V. S.; Ranwa, S.; Rajamani, S.; Kumari, K.; Raliya, R.; Biswas, P.; Kumar, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 11116–11124. doi:10.1021/acsami.7b17877
- ⁴² Su, P.-G.; Peng, S.-L. *Talanta* **2015**, *132*, 398–405. doi:10.1016/j.talanta.2014.09.034
- ⁴³ Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339. doi:10.1021/ja01539a017
- ⁴⁴ Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240. doi:10.1039/b917103g
- ⁴⁵ Tölle, F. J.; Fabritius, M.; Mülhaupt, R. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1136–1144. doi:10.1002/adfm.201102888
- ⁴⁶ Marquardt, D.; Beckert, F.; Pennetreau, F.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Riant, O.; Hermans, S.; Barthel, J.; Janiak, C. *Carbon* **2014**, *66*, 285–294. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.002

- ⁴⁷ Goncalves, G.; Marques, P. A. A. P.; Granadeiro, C. M.; Nogueira, H. I. S.; Singh, M. K.; Grácio, J. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4796–4802. doi:10.1021/cm901052s
- ⁴⁸ Pham, C. V.; Eck, M.; Krueger, M. *Chem. Eng. J.* **2013**, *231*, 146–154. doi:10.1016/j.cej.2013.07.007
- ⁴⁹ Zhou, X.; Wu, T.; Ding, K.; Hu, B.; Hou, M.; Han, B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 386–388. doi:10.1039/b914763b
- ⁵⁰ Zhang, B.; Ning, W.; Zhang, J.; Qiao, X.; Zhang, J.; He, J.; Liu, C.-Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5401–5403. doi:10.1039/c0jm01029d
- ⁵¹ Chaban, V. V.; Fileti, E. E. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 81229–81234. doi:10.1039/C5RA16857K.
- ⁵² Wang, X.; Fulvio, P. F.; Baker, G. A.; Veith, G. M.; Unocic, R. R.; Mahurin, S. M.; Chi, M.; Dai, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4487–4489. doi:10.1039/c0cc00799d
- ⁵³ Nuvoli, D.; Valentini, L.; Alzari, V.; Scognamillo, S.; Bon, S. B.; Piccinini, M.; Illescas, J.; Mariani, A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3428–3431. doi:10.1039/C0JM02461A
- ⁵⁴ Marcos Esteban, R.; Schütte, K.; Brandt, P.; Marquardt, D.; Meyer, H.; Beckert, F.; Mülhaupt, R.; Kölling, H.; Janiak, C. *Nano-Structures & Nano-Objects* **2015**, *2*, 11–18. doi:10.1016/j.nanoso.2015.07.001
- ⁵⁵ Ma, M.; Zhang, J.; Shen, W.; Guo, S. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23*, 2969–2977. doi:10.1007/s10008-019-04390-7
- ⁵⁶ Yin, P. T.; Shah, S.; Chhowalla, M.; Lee, K.-B. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2483–2531. doi:10.1021/cr500537t
- ⁵⁷ Srivastava, S.; Jain, K.; Singh, V. N.; Singh, S.; Vijayan, N.; Dilawar, N.; Gupta, G.; Senguttuvan, T. D. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 205501–205507. doi:10.1088/0957-4484/23/20/205501
- ⁵⁸ Xia, Y.; Li, R.; Chen, R.; Wang, J.; Xiang, L. *Sensors* **2018**, *18*, 1456–1477. doi:10.3390/s18051456
- ⁵⁹ Qu, W.; Bao, H.; Zhang, L.; Chen, G. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15746–15752. doi:10.1002/chem.201202913
- ⁶⁰ Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084. doi:10.1021/cr980032t
- ⁶¹ Chiappe, C.; Pieraccini, D. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275–297. doi:10.1002/poc.863
- ⁶² Gotoh, K.; Kawabata, K.; Fujii, E.; Morishige, K.; Kinumoto, T.; Miyazaki, Y.; Ishida, H. *Carbon* **2009**, *47*, 2120–2124. doi:10.1016/j.carbon.2009.03.052
- ⁶³ Wu, S.-H.; Chen, D.-H. *J. Colloid Interf. Sci.* **2003**, *259*, 282–286. doi:10.1016/S0021-9797(02)00135-2
- ⁶⁴ Luo, X.; Chen, Y.; Yue, G.-H.; Peng, D.-L.; Luo, X. *J. Alloys Compd.* **2009**, *476*, 864–868. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.117
- ⁶⁵ Davar, F.; Fereshteh, Z.; Salavati-Niasari, M. *J. Alloys Compd.* **2009**, *476*, 797–801. doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.121
- ⁶⁶ Golindano, T. d. C.; Martínez, S. I.; Delgado, O. Z.; Rivas, G. P. *TechConnect Briefs* **2005**, *2*, 634–637.
- ⁶⁷ LaGrow, A. P.; Ingham, B.; Toney, M. F.; Tilley, R. D. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16709–16718. doi:10.1021/jp405314g
- ⁶⁸ Wang, H.; Li, X.; Li, M.; Xie, K.; Liao, L. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1268–1271. doi:10.3762/bjnano.6.130

- ⁶⁹ Tzitzios, V.; Basina, G.; Gjoka, M.; Alexandrakis, V.; Georgakilas, V.; Niarchos, D.; Boukos, N.; Petridis, D. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 3750–3755. doi:10.1088/0957-4484/17/15/023
- ⁷⁰ Vorobjova, A. I.; Shimanovich, D. L.; Yanushkevich, K. I.; Prischepa, S. L.; Outkina, E. A. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 1709–1717. doi:10.3762/bjnano.7.163
- ⁷¹ Gong, J.; Wang, L. L.; Liu, Y.; Yang, J. H.; Zong, Z. G. *J. Alloys Compd.* **2008**, *457*, 6–9. doi:10.1016/j.jallcom.2007.02.124
- ⁷² Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid state physics*, Repr; Brooks/Cole Thomson Learning: South Melbourne, 2012.
- ⁷³ He, X.; Zhong, W.; Au, C.-T.; Du, Y. *Nanoscale research letters* **2013**, *8*, 446. doi:10.1186/1556-276X-8-446
- ⁷⁴ Cao, L.; Xie, D.; Guo, M.; Park, H. S.; Fujita, T. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2007**, *17*, 1451–1455. doi:10.1016/s1003-6326(07)60293-3
- ⁷⁵ Fernández, G.; Sort, J.; Pleixats, R. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 8597–8603. doi:10.1002/slct.201801839
- ⁷⁶ Schunn, R. A.; Ittel, S. D.; Cushing, M. A.; Baker, R.; Gilbert, R. J.; Madden, D. P. *Inorg. Synth.* **2007**, *28*, 94–98. doi:10.1002/9780470132593.ch25
- ⁷⁷ Vollmer, C.; Redel, E.; Abu-Shandi, K.; Thomann, R.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Janiak, C. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (12), 3849–3858. doi:10.1002/chem.200903214
- ⁷⁸ Konnerth, H.; Prechtel, M. H. G. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 9594–9597. doi:10.1039/C7NJ02210G
- ⁷⁹ Migowski, P.; Machado, G.; Texeira, S. R.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4814–4821. doi:10.1039/b703979d
- ⁸⁰ Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 6034–6042. doi:10.1002/ejoc.200900951
- ⁸¹ Park, J.; Kang, E.; Son, S. U.; Park, H. M.; Lee, M. K.; Kim, J.; Kim, K. W.; Noh, H.-J.; Park, J.-H.; Bae, C. J.; Park, J.-G.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 429–434. doi:10.1002/adma.200400611
- ⁸² Reina, A.; Favier, I.; Pradel, C.; Gómez, M. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3544–3552. doi:10.1002/adsc.201800786
- ⁸³ Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10637–10643. doi:10.1016/j.tet.2009.10.057
- ⁸⁴ Dhakshinamoorthy, A.; Pitchumani, K. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 1818–1823. doi:10.1016/j.tetlet.2008.01.061
- ⁸⁵ Jiang, H.; Zhang, S.; Sun, B. *Catal Lett* **2018**, *148*, 1336–1344. doi:10.1007/s10562-018-2361-0
- ⁸⁶ Wang, L.; Li, F.; Chen, Y.; Chen, J. *J. Energy Chem.* **2019**, *29*, 40–49. doi:10.1016/j.jechem.2018.02.001
- ⁸⁷ Trimm, D. L.; Liu, I. O.; Cant, N. W. *Appl. Catal., A* **2010**, *374*, 58–64. doi:10.1016/j.apcata.2009.11.030
- ⁸⁸ Feschotte, P.; Eggimann, P. *J. Less-Common Met.* **1979**, *63* (1), 15–30. doi:10.1016/0022-5088(79)90205-4
- ⁸⁹ Micke, K.; Markovski, S. L.; Ipser, H.; van Loo, F. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 1240–1244. doi:10.1002/bbpc.19981020930
- ⁹⁰ Okamoto, H. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2010**, *31*, 575–576. doi:10.1007/s11669-010-9785-6

- ⁹¹ Yuan, W. X.; Qiao, Z. Y.; Ipser, H.; Eriksson, G. *J. Phase Equilib. Diffus.* **2004**, *25*, 68–74. doi:10.1007/s11669-004-0172-z
- ⁹² Armbrüster, M.; Wowsnick, G.; Friedrich, M.; Heggen, M.; Cardoso-Gil, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9112–9118. doi:10.1021/ja202869d
- ⁹³ 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
- ⁹⁴ Cokoja, M.; Parala, H.; Schröter, M.-K.; Birkner, A.; van den Berg, M. W. E.; Grünert, W.; Fischer, R. A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1634–1642. doi:10.1021/cm052667w
- ⁹⁵ Scholten, J. D.; Ebeling, G.; Dupont, J. *Dalton Trans.* **2007**, 5554–5560. doi:10.1039/b707888a
- ⁹⁶ Clement, N. D.; Cavell, K. J.; Jones, C.; Elsevier, C. J. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1297–1299. doi:10.1002/ange.200353409; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277–1279. doi:10.1002/anie.200353409
- ⁹⁷ Cadenbach, T.; Gemel, C.; Schmid, R.; Halbherr, M.; Yussenko, K.; Cokoja, M.; Fischer, R. A. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3930–3934. doi:10.1002/ange.200805605; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3872–3876. doi:10.1002/anie.200805605
- ⁹⁸ Borodziński, A.; Bond, G. C. *Catal. Rev.* **2008**, *50*, 379–469. doi:10.1080/01614940802142102
- ⁹⁹ Maurer, B. R.; Galobardes, M. *US Patent* **1989**, 4,822,936
- ¹⁰⁰ Molnár, Á.; Sárkány, A.; Varga, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 185–221. doi:10.1016/S1381-1169(01)00150-9
- ¹⁰¹ Lindlar, H. *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446–450. doi:10.1002/hlca.19520350205
- ¹⁰² García-Mota, M.; Gómez-Díaz, J.; Novell-Leruth, G.; Vargas-Fuentes, C.; Bellarosa, L.; Bridier, B.; Pérez-Ramírez, J.; López, N. *Theor Chem Acc* **2011**, *128*, 663–673. doi:10.1007/s00214-010-0800-0
- ¹⁰³ Nishimura, S. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*; Wiley: New York, 2001, 148.
- ¹⁰⁴ Füstner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *141*, 11–24. doi:10.1021/jacs.8b09782
- ¹⁰⁵ Tushima, N. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1990**, *27*, 1225–1238. doi:10.1080/00222339009349688
- ¹⁰⁶ Armbrüster, M.; Kovnir, K.; Behrens, M.; Teschner, D.; Grin, Y.; Schlögl, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14745–14747. doi:10.1021/ja106568t
- ¹⁰⁷ Krajčí, M.; Hafner, J. *J. Catal.* **2012**, *295*, 70–80. doi:10.1016/j.jcat.2012.07.025
- ¹⁰⁸ Desai, S. P.; Ye, J.; Zheng, J.; Ferrandon, M. S.; Webber, T. E.; Platero-Prats, A. E.; Duan, J.; Garcia-Holley, P.; Camaioni, D. M.; Chapman, K. W.; Delferro, M.; Farha, O. K.; Fulton, J. L.; Gagliardi, L.; Lercher, J. A.; Penn, R. L.; Stein, A.; Lu, C. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15309–15318. doi:10.1021/jacs.8b08550
- ¹⁰⁹ Li, C.; Chen, Y.; Zhang, S.; Zhou, J.; Wang, F.; He, S.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 824–831. doi:10.1002/cctc.201300813
- ¹¹⁰ Hu, M.; Yang, W.; Liu, S.; Zhu, W.; Li, Y.; Hu, B.; Chen, Z.; Shen, R.; Cheong, W.-C.; Wang, Y.; Zhou, K.; Peng, Q.; Chen, C.; Li, Y. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 614–619. doi:10.1039/C8SC03178A
- ¹¹¹ Studt, F.; Sharafutdinov, I.; Abild-Pedersen, F.; Elkjær, C. F.; Hummelshøj, J. S.; Dahl, S.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 320–324. doi:10.1038/nchem.1873

- ¹¹² Sharafutdinov, I.; Elkjær, C. F.; Pereira de Carvalho, H. W.; Gardini, D.; Chiarello, G. L.; Damsgaard, C. D.; Wagner, J. B.; Grunwaldt, J.-D.; Dahl, S.; Chorkendorff, I. *J. Catal.* **2014**, *320*, 77–88. doi:10.1016/j.jcat.2014.09.025
- ¹¹³ Torelli, D. A.; Francis, S. A.; Crompton, J. C.; Javier, A.; Thompson, J. R.; Brunschwig, B. S.; Soriaga, M. P.; Lewis, N. S. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2100–2104. doi:10.1021/acscatal.5b02888
- ¹¹⁴ Chiang, C. L.; Lin, K. S.; Lin, Y. G. *Top. Catal.* **2017**, *60*, 685–696. doi:10.1007/s11244-017-0771-7
- ¹¹⁵ Tang, Q.; Shen, Z.; Huang, L.; He, T.; Adidharma, H.; Russell, A. G.; Fan, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 18539–18555. doi:10.1039/c7cp03231e
- ¹¹⁶ Liu, Y.; Liu, X.; Feng, Q.; He, D.; Zhang, L.; Lian, C.; Shen, R.; Zhao, G.; Ji, Y.; Wang, D.; Zhou, G.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4747–4754. doi:10.1002/adma.201600603
- ¹¹⁷ Hauwert, P.; Maestri, G.; Sprengers, J. W.; Catellani, M.; Elsevier, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3223–3226. doi:10.1002/anie.200705638; *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 3267–3270. doi:10.1002/ange.200705638
- ¹¹⁸ Tokmic, K.; Fout, A. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13700–13705. doi:10.1021/jacs.6b08128
- ¹¹⁹ Karunananda, M. K.; Mankad, N. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14598–14601. doi:10.1021/jacs.5b10357
- ¹²⁰ Zhou, Y.-P.; Mo, Z.; Luecke, M.-P.; Driess, M. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4780–4784. doi:10.1002/chem.201705745
- ¹²¹ Becica, J.; Glaze, O. D.; Wozniak, D. I.; Dobereiner, G. E. *Organometallics* **2018**, *37*, 482–490. doi:10.1021/acs.organomet.7b00914
- ¹²² Kusy, R.; Grela, K. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6196–6199. doi:10.1021/acs.orglett.6b03254
- ¹²³ Kluwer, A. M.; Koblenz, T. S.; Jonischkeit, T.; Woelk, K.; Elsevier, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15470–15480. doi:10.1021/ja052729j
- ¹²⁴ Lee, J.-K.; Kim, D.-W.; Cheong, M.-S.; Lee, H.-J.; Cho, B.-W.; Kim, H.-S.; Mukherjee, D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 2195–2200. doi:10.5012/bkcs.2010.31.8.2195
- ¹²⁵ Savoia, D.; Tagliavini, E.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5344–5348. doi:10.1021/jo00339a017
- ¹²⁶ Schwab, F.; Weidler, N.; Lucas, M.; Claus, P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10406–10408. doi:10.1039/c4cc04183f
- ¹²⁷ Wagh, Y. S.; Asao, N. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 847–851. doi:10.1021/jo502313d
- ¹²⁸ Furukawa, S.; Komatsu, T. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2121–2125. doi:10.1021/acscatal.5b02953
- ¹²⁹ Meng, F.-L.; Guo, Z.; Huang, X.-J. *Trends Anal. Chem.* **2015**, *68*, 37–47. doi:10.1016/j.trac.2015.02.008
- ¹³⁰ Mane, A. T.; Kulkarni, S. B.; Navale, S. T.; Ghanwat, A. A.; Shinde, N. M.; Kim, J.; Patil, V. B. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 16495–16502. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.001
- ¹³¹ Nunes, D.; Pimentel, A.; Gonçalves, A.; Pereira, S.; Branquinho, R.; Barquinha, P.; Fortunato, E.; Martins, R. *Semicond. Sci. Technol.* **2019**, *34*, 43001–44001. doi:10.1088/1361-6641/ab011e
- ¹³² Wetchakun, K.; Samerjai, T.; Tamaekong, N.; Liewhiran, C.; Siriwong, C.; Kruefu, V.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S. *Sens. Actuators, B* **2011**, *160*, 580–591. doi:10.1016/j.snb.2011.08.032
- ¹³³ Sun, D.; Luo, Y.; Debliquy, M.; Zhang, C. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 2832–2844. doi:10.3762/bjnano.9.264

- ¹³⁴ Jeevitha, G.; Abhinayaa, R.; Mangalaraj, D.; Ponpandian, N.; Meena, P.; Mounasamy, V.; Madanagurusamy, S. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 1799–1811. doi:10.1039/C9NA00048H
- ¹³⁵ Tian, W.; Liu, X.; Yu, W. *Applied Sciences* **2018**, *8*, 1118–1138. doi:10.3390/app8071118
- ¹³⁶ Varghese, S. S.; Lonkar, S.; Singh, K. K.; Swaminathan, S.; Abdala, A. *Sens. Actuators, B* **2015**, *218*, 160–183. doi:10.1016/j.snb.2015.04.062
- ¹³⁷ Barsan, N.; Koziej, D.; Weimar, U. *Sens. Actuators, B* **2007**, *121*, 18–35. doi:10.1016/j.snb.2006.09.047
- ¹³⁸ Lee, S. C.; Choi, H. Y.; Lee, S. J.; Lee, W. S.; Huh, J. S.; Lee, D. D.; Kim, J. C. *Sens. Actuators, B* **2009**, *138*, 446–452. doi:10.1016/j.snb.2009.02.064
- ¹³⁹ Kida, T.; Nishiyama, A.; Yuasa, M.; Shimano, K.; Yamazoe, N. *Sens. Actuators, B* **2009**, *135*, 568–574. doi:10.1016/j.snb.2008.09.056
- ¹⁴⁰ Ippolito, S. J.; Kandasamy, S.; Kalantar-zadeh, K.; Wlodarski, W. *Sens. Actuators, B* **2005**, *108*, 154–158. doi:10.1016/j.snb.2004.11.092
- ¹⁴¹ Long, H.; Zeng, W.; Zhang, H. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2015**, *26*, 4698–4707. doi:10.1007/s10854-015-2896-4
- ¹⁴² Kukkola, J.; Mäklin, J.; Halonen, N.; Kyllönen, T.; Tóth, G.; Szabó, M.; Shchukarev, A.; Mikkola, J.-P.; Jantunen, H.; Kordás, K. *Sens. Actuators, B* **2011**, *153*, 293–300. doi:10.1016/j.snb.2010.10.043
- ¹⁴³ Vasilopoulou, M.; Palilis, L. C.; Georgiadou, D. G.; Douvas, A. M.; Argitis, P.; Kennou, S.; Sygellou, L.; Papadimitropoulos, G.; Kostis, I.; Stathopoulos, N. A.; Davazoglou, D. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1489–1497. doi:10.1002/adfm.201002171
- ¹⁴⁴ Mattinen, M.; Wree, J.-L.; Stegmann, N.; Ciftiyurek, E.; Achhab, M. E.; King, P. J.; Mizohata, K.; Räsänen, J.; Schierbaum, K. D.; Devi, A.; Ritala, M.; Leskelä, M. *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 8690–8701. doi:10.1021/acs.chemmater.8b04129
- ¹⁴⁵ D’Anna, F.; Grilli, M. L.; Petrucci, R.; Feroci, M. *Metals* **2020**, *10*, 475. doi:10.3390/met10040475
- ¹⁴⁶ Li, J.; Liu, X.; Cui, J.; Sun, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 10108–10114. doi:10.1021/am508121p
- ¹⁴⁷ Gillet, M.; Aguir, K.; Lemire, C.; Gillet, E.; Schierbaum, K. *Thin Solid Films* **2004**, *467*, 239–246. doi:10.1016/j.tsf.2004.04.018
- ¹⁴⁸ Gu, H.; Wang, Z.; Hu, Y. *Sensors* **2012**, *12*, 5517–5550. doi:10.3390/s120505517
- ¹⁴⁹ Ji, H.; Zeng, W.; Li, Y. *Nanoscale* **2019**, *11*, 22664–22684. doi:10.1039/c9nr07699a
- ¹⁵⁰ Eranna, G.; Joshi, B. C.; Runthala, D. P.; Gupta, R. P. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *29*, 111–188. doi:10.1080/10408430490888977
- ¹⁵¹ Woo, H.-S.; Kwak, C.-H.; Chung, J.-H.; Lee, J.-H. *Sens. Actuators, B* **2015**, *216*, 358–366. doi:10.1016/j.snb.2015.04.035
- ¹⁵² Xiao, X.; Zhou, X.; Ma, J.; Zhu, Y.; Cheng, X.; Luo, W.; Deng, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 26268–26276. doi:10.1021/acsami.9b08128
- ¹⁵³ Esfandiar, A.; Irajizad, A.; Akhavan, O.; Ghasemi, S.; Gholami, M. R. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 8169–8179. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.117
- ¹⁵⁴ Ramkumar, S.; Rajarajan, G. *Appl. Phys. A* **2017**, *123*. doi:10.1007/s00339-017-0983-5
- ¹⁵⁵ van Tong, P.; Hoa, N. D.; van Duy, N.; Le, D. T. T.; van Hieu, N. *Sens. Actuators, B* **2016**, *223*, 453–460. doi:10.1016/j.snb.2015.09.108

- ¹⁵⁶ Le Hoa, T.; Tien, H. N.; van Luan, H.; Chung, J. S.; Hur, S. H. *Sens. Actuators, B* **2013**, *185*, 701–705. doi:10.1016/j.snb.2013.05.050
- ¹⁵⁷ Wang, T.; Huang, D.; Yang, Z.; Xu, S.; He, G.; Li, X.; Hu, N.; Yin, G.; He, D.; Zhang, L. *Nano-micro Lett.* **2016**, *8*, 95–119. doi:10.1007/s40820-015-0073-1
- ¹⁵⁸ Mao, S.; Lu, G.; Yu, K.; Bo, Z.; Chen, J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3521–3526. doi:10.1002/adma.201000520
- ¹⁵⁹ Li, Q.; Liu, W.; Cao, G.; Li, X.; Wang, X. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 221604–221607. doi:10.1063/1.4952619
- ¹⁶⁰ Mirzaei, A.; Kim, S. S.; Kim, H. W. *J. Hazard. Mater.* **2018**, *357*, 314–331. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.06.015
- ¹⁶¹ Zhang, J.; Zeng, D.; Wang, H.; Qin, Z.; Pang, A.; Xie, C. *Mater. Lett.* **2017**, *204*, 27–30. doi:10.1016/j.matlet.2017.06.008
- ¹⁶² Mahajan, S.; Jagtap, S. *Appl. Mater. Today* **2020**, *18*, 100483–100512. doi:10.1016/j.apmt.2019.100483
- ¹⁶³ Wang, T.; Hao, J.; Zheng, S.; Sun, Q.; Di Zhang; Wang, Y. *Nano Res.* **2018**, *11*, 791–803. doi:10.1007/s12274-017-1688-y
- ¹⁶⁴ Jie, X.; Zeng, D.; Zhang, J.; Xu, K.; Wu, J.; Zhu, B.; Xie, C. *Sens. Actuators, B* **2015**, *220*, 201–209. doi:10.1016/j.snb.2015.05.047
- ¹⁶⁵ Kaniyoor, A.; Imran Jafri, R.; Arockiadoss, T.; Ramaprabhu, S. *Nanoscale* **2009**, *1*, 382–386. doi:10.1039/b9nr00015a
- ¹⁶⁶ Chung, M. G.; Kim, D.-H.; Seo, D. K.; Kim, T.; Im, H. U.; Lee, H. M.; Yoo, J.-B.; Hong, S.-H.; Kang, T. J.; Kim, Y. H. *Sens. Actuators, B* **2012**, *169*, 387–392. doi:10.1016/j.snb.2012.05.031
- ¹⁶⁷ Li, W.; Geng, X.; Guo, Y.; Rong, J.; Gong, Y.; Wu, L.; Zhang, X.; Li, P.; Xu, J.; Cheng, G.; Sun, M.; Liu, L. *ACS nano* **2011**, *5*, 6955–6961. doi:10.1021/nn201433r
- ¹⁶⁸ Qu, W.; Zhang, L.; Chen, G. *Biosens. Bioelectron.* **2013**, *42*, 430–433. doi:10.1016/j.bios.2012.11.011
- ¹⁶⁹ Wu, H.; Li, Q.; Bu, X.; Liu, W.; Cao, G.; Li, X.; Wang, X. *Sens. Actuators, B* **2019**, *282*, 408–416. doi:10.1016/j.snb.2018.11.066
- ¹⁷⁰ Sholehah, A.; Faroz, D. F.; Huda, N.; Utari, L.; Septiani, N. L. W.; Yulianto, B. *Chemosensors* **2020**, *8*, 2. doi:10.3390/chemosensors8010002
- ¹⁷¹ Hübner, M.; Koziej, D.; Grunwaldt, J.-D.; Weimar, U.; Barsan, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13249–13254. doi:10.1039/c2cp41349c
- ¹⁷² Halas, S.; Durakiewicz, T. *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, *10*, 10815–10826. doi:10.1088/0953-8984/10/48/005
- ¹⁷³ Zhang, J.; Wu, J.; Wang, X.; Zeng, D.; Xie, C. *Sens. Actuators, B* **2017**, *243*, 1010–1019. doi:10.1016/j.snb.2016.12.062
- ¹⁷⁴ Piloto, C.; Shafiei, M.; Khan, H.; Gupta, B.; Tesfamichael, T.; Motta, N. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *434*, 126–133. doi:10.1016/j.apsusc.2017.10.152
- ¹⁷⁵ Singkammo, S.; Wisitsoraat, A.; Sriprachubwong, C.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S.; Liewhiran, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3077–3092. doi:10.1021/acsami.5b00161
- ¹⁷⁶ Ghosal, S.; Bhattacharyya, P. *CSIT* **2020**, 117–122. doi:10.1007/s40012-020-00299-z

- ¹⁷⁷ Chen, L.; Huang, L.; Lin, Y.; Sai, L.; Chang, Q.; Shi, W.; Chen, Q. *Sens. Actuators, B* **2018**, *255*, 1482–1490. doi:10.1016/j.snb.2017.08.158
- ¹⁷⁸ Wang, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhang, T. *Sens. Actuators, B* **2016**, *222*, 893–903. doi:10.1016/j.snb.2015.09.027
- ¹⁷⁹ Zhao, D.; Fei, Z.; Ohlin, C. A.; Laurenczy, G.; Dyson, P. J. *Chem. Commun.* **2004**, 2500–2501. doi:10.1039/B408938C
- ¹⁸⁰ Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Zhao, D.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2122–2130. doi:10.1002/chem.200500581
- ¹⁸¹ Tiongson, J. K. A.; Bruzon, D. A. V.; Tapang, G. A.; Martinez, I. S. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 1135–1145. doi:10.1021/acs.jced.7b00281
- ¹⁸² Kim, K.-S.; Dembereinyamba, D.; Lee, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 556–560. doi:10.1021/la0355848
- ¹⁸³ Yuan, X.; Yan, N.; Katsyuba, S. A.; Zvereva, E. E.; Kou, Y.; Dyson, P. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6026–6033. doi:10.1039/C2CP23931K
- ¹⁸⁴ Fei, Z.; Zhao, D.; Pieraccini, D.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Chiappe, C.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1588–1598. doi:10.1021/om060950e
- ¹⁸⁵ Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197–2205. doi:10.1021/ic034801p
- ¹⁸⁶ Barthen, P. D.; Frank, W. P. D.; Ignatyev, N. D.; Koppe, K. D. *Google Patent* **2011**, DE 102009031022 A1
- ¹⁸⁷ Fei, Z.; Zhao, D.; Pieraccini, D.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Chiappe, C.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 1588–1598. doi:10.1021/om060950e
- ¹⁸⁸ Zhang, Q.; Li, Z.; Zhang, J.; Zhang, S.; Zhu, L.; Yang, J.; Zhang, X.; Deng, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2864–2872. doi:10.1021/jp067327s
- ¹⁸⁹ Grosvenor, A. P.; Biesinger, M. C.; Smart, R. S.; McIntyre, N. S. *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1771–1779. doi:10.1016/j.susc.2006.01.041
- ¹⁹⁰ Qadir, M. I.; Kauling, A.; Ebeling, G.; Fartmann, M.; Grehl, T.; Dupont, J. *Aust. J. Chem.* **2019**, *72*, 49. doi:10.1071/CH18183
- ¹⁹¹ Zhang, H.; Cui, H. *Langmuir* **2009**, *25*, 2604–2612. doi:10.1021/la803347h
- ¹⁹² Öztürk, S.; Xiao, Y.-X.; Dietrich, D.; Giesen, B.; Barthel, J.; Ying, J.; Yang, X.-Y.; Janiak, C. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2020**, *11*, 770–781. doi:10.3762/bjnano.11.62
- ¹⁹³ Dey, S.; Bhunia, A.; Breitzke, H.; Groszewicz, P. B.; Buntkowsky, G.; Janiak, C. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 3609–3620. doi:10.1039/C6TA07076K
- ¹⁹⁴ Siebels, M.; Schlüsener, C.; Thomas, J.; Xiao, Y.-X.; Yang, X.-Y.; Janiak, C. *J. Mater. Chem. A* **2019**. doi:10.1039/C8TA12353E
- ¹⁹⁵ Jutzi, P.; Neumann, B.; Reumann, G.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314. doi:10.1021/om970913a
- ¹⁹⁶ Jutzi, P.; Neumann, B.; Reumann, G.; Schebaum, L. O.; Stammler, H.-G. *Organometallics* **1999**, *18*, 2550–2552. doi:10.1021/om990045c
- ¹⁹⁷ Buchin, B.; Steinke, T.; Gemel, C.; Cadenbach, T.; Fischer, R. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2756–2762. doi:10.1002/zaac.200500129
- ¹⁹⁸ Gemel, C.; Steinke, T.; Cokoja, M.; Kempter, A.; Fischer, R. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 4161–4176. doi:10.1002/ejic.200400569

-
- ¹⁹⁹ Steinke, T.; Gemel, C.; Cokoja, M.; Winter, M.; Fischer, R. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2299–2302. doi:10.1002/anie.200353114; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2349–2352. doi:10.1002/ange.200353114
- ²⁰⁰ Santner, S.; Heine, J.; Dehnen, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 876–893. doi:10.1002/anie.201507736; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 886–904. doi:10.1002/ange.201507736
- ²⁰¹ Thiele, G.; Santner, S.; Dehnen, S. *Z. Krist.- Cryst. Mater.* **2017**, *232*, 8806. doi:10.1515/zkri-2016-1976
- ²⁰² Groh, M. F.; Isaeva, A.; Ruck, M. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10886–10891. doi:10.1002/chem.201201038
- ²⁰³ Müller, U.; Isaeva, A.; Richter, J.; Knies, M.; Ruck, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3580–3584. doi:10.1002/ejic.201600637
- ²⁰⁴ Knies, M.; Kaiser, M.; Isaeva, A.; Müller, U.; Doert, T.; Ruck, M. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 127–132. doi:10.1002/chem.201703916
- ²⁰⁵ Huízar-Félix, A. M.; Cruz-Silva, R.; Barandiarán, J. M.; García-Gutiérrez, D. I.; Orue, I.; Merida, D.; Sepúlveda-Guzmán, S. *J. Alloys Compd.* **2016**, *678*, 541–548. doi:10.1016/j.jallcom.2016.03.261
- ²⁰⁶ Luysberg, M.; Heggen, M.; Tillmann, K. *JLSRF* **2016**, *2*. doi:10.17815/jlsrf-2-138
- ²⁰⁷ Thust, A.; Barthel, J.; Tillmann, K. *JLSRF* **2016**, *2*. doi:10.17815/jlsrf-2-66
- ²⁰⁸ Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P.; Bomben, K. D.; Chastain, J. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed. Perkin–Elmer Corporation: New York, NY, U.S.A., 1992
- ²⁰⁹ Zhao, D.; Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197–2205. doi:10.1021/ic034801p
- ²¹⁰ Siebels, M.; Schlüsener, C.; Thomas, J.; Xiao, Y.-X.; Yang, X.-Y.; Janiak, C. *J. Mater. Chem. A* **2019**. doi:10.1039/C8TA12353E

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 Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht und ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Ingelheim am Rhein, den 15.09.2021

Ilka Simon