

**Durch Ionische Flüssigkeiten unterstützte
Synthese, Charakterisierung und Katalyse von
Platin-Nanopartikeln**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Dennis Woitassek

aus Hilden

Düsseldorf, Februar 2023

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

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

Berichterstatter:

1. Univ.-Prof. Dr. Christoph Janiak

2. Univ.-Prof. Dr. Christian Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 10.3.23

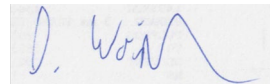
Eidesstattliche Erklärung

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

Düsseldorf, 8.2.23

.....

Ort, Datum



.....

Unterschrift

„In den Wissenschaften ist viel Gewisses, sobald man sich von den Ausnahmen nicht irremachen läßt und die Probleme zu ehren weiß.“

- Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

Während meiner Promotion haben mich zahlreiche Leute unterstützt, denen ich in diesem Abschnitt meinen Dank aussprechen möchte.

Zuvorderst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak* bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, die Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können sowie für seine verlässliche Betreuung. Der von Ihnen gewährte große wissenschaftliche Freiraum in Kombination mit aussagekräftigem Rat hat mir ein konstruktives Arbeiten ermöglicht, für das ich äußerst dankbar bin. Weiterhin bedanke ich mich für Ihre ehrliche Kritik und Anregungen bei meinen Manuskriptentwürfen sowie Seminarvorträgen und die Unterstützung bei der Ausgestaltung der Publikationen.

Bei Herrn Prof. Dr. *Christian Ganter* möchte ich mich für die Übernahme des Koreferates bedanken, sowie für die Unterstützung in studentischen Belangen meinerseits sowie meiner betreuten Master- bzw. Bachelorstudierenden.

Während meiner Promotionszeit wurde ich durch zahlreiche Bürokollegen und Bürokolleginnen begleitet, mit denen ich eine sehr angenehme Zeit verbracht habe. Sie haben für eine positive Arbeitsatmosphäre gesorgt und waren stets für kritische Diskussionen und zu Hilfestellungen bereit. Daher möchte ich mich bei Dr. *Olga Koikolainen*, Dr. *Bahareh Nateghi*, Dr. *Jun Liang*, *Christoph Sever*, *Li Wang*, *Mahsa Armaghan*, Dr. *Ishtvan Boldog* und Dr. *José Moya-Cancino* herzlich bedanken. Dr. *Ishtvan Boldog* danke ich zudem für seinen unerschütterlichen Enthusiasmus, den Konsum von zuckerhaltigen, genussvollen Nahrungsmitteln zu fördern. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Dr. *José Moya-Cancino* meinen besonderen Dank für unser gemeinschaftliches Projekt aussprechen, welches zu einer zuckersüßen Gestaltung meiner Promotion beigetragen hat. Am meisten möchte ich aber meinen Bürokollegen *Linda Sondermann*, *Marilyn Kaul*, *Lars Rademacher*, *Till Strothmann*, *Thi Hai Yen Beglau* und *Bindooran Sachithanandam* danken, bei denen spannende Gespräche bezüglich arbeitsnaher als auch arbeitsferner Themen die Zeit wie im Flug haben vergehen lassen. Auf euch war stets verlass und ich bin überzeugt, dass ich euch bald vermissen werde.

Bei den ehemaligen Mitarbeiterinnen der Nanogruppe Dr. *Alexa Schmitz*, Dr. *Laura Schmolke*, Dr. *Beatriz Giesen*, Dr. *Secil Öztürk* und *Giana Baruth* möchte ich mich für ihre Hilfe in die Einarbeitung meiner Projekte bedanken und auch ihren Rat bezüglich schwieriger Fragestellungen.

Die Atmosphäre im AC1-Arbeitskreis war aber auch außerhalb des Büros sehr angenehm, was mit den konstruktiven und freundlichen Gesprächen innerhalb des Arbeitskreises zusammenhing und mir große persönliche Unterstützung bot. Ich möchte mich daher bei dem gesamten AC1-Arbeitskreis bedanken. Hervorheben möchte ich *Till Strothmann*, *Daniel Komisarek*, *Tobias Heinen*, *Dennis Woschko*, *Linda Kronenberg* und *Ralf Bürgel*, bei denen angenehme Gespräche bei Essenszeiten, auf dem Gang oder in selbstverständlich nie zu spät kommenden U-Bahnen und Bahnsteigen den Tag stets in ein positiveres Licht rückten.

Ich möchte mich auch bei *Jutta Bourgeois*, *Birgit Tommes*, *Annette Ricken*, *Marcell Demandt*, Dr. *Nader de Sousa Amadeu* und Dr. *Vera Vasylyeva-Shor* bedanken für ihre kompetente, freundliche Unterstützung rund um Laborbedarf, Praktika und genereller Organisation.

Ich bedanke mich bei Dr. *Alex Spieß*, Dr. *Christian Jansen*, *Dennis Woschko*, *Tobias Heinen*, Dr. *Yangyang Sun*, *Vasily Gvilava* und *Thi Hai Yen Beglau* für die gemachten Messungen. Meinen Kooperationspartnern *Till Strothmann*, Dr. *José Moya-Cancino*, Dr. *Harry Biller*, Dr. *Swantje Lerch*, Dr. *Stefan Roitsch*, Dr. *Meital Shviro* sowie Prof. Dr. *Thomas Strassner* danke ich für ihr Mitwirken an meinen Publikationen und ihrer Kooperationsbereitschaft. Ich bedanke mich bei *Jonas Fabrizi*, *Marilyn Kaul*, *Lars Rademacher*, *Linda Sondermann*, *Till Strothmann* für das Korrekturlesen meiner Dissertationsschrift.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen ehemaligen Studierenden *Marius Weßeler*, *Yefan Song* und *Till Strothmann* bedanken. Während eurer Betreuungen bin ich auch selbst gewachsen und habe neben Verantwortung und Führungsqualität auch gelernt, mit schwierigen Problemen geschickt umzugehen. Ihr drei seid durchweg freundliche, fleißige Menschen, mit denen das gemeinsame Arbeiten an euren Thesen mir viel Freude bereitet hat und ich bin froh, euch als Betreuer zugewiesen worden zu sein.

Ich danke meinen Freunden *Florian*, *Lukas*, *Orkan*, *Tayfun* und *Nils* für ihren Beistand, Rückhalt und auch die wissenschaftlichen Diskussionen während meiner Promotion, womit sie mir geholfen hatten, meine Projekte aus anderen Blickwinkeln zu betrachten.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin *Jenny*, die stets für mich da waren und mich durch mein ganzes Studium begleitet und unterstützt haben. Ihr habt stets an mich geglaubt und mich so erneut angespornt, die Promotion erfolgreich abzuschließen.

Ich bin unglaublich froh, dich an meiner Seite zu wissen Jenny. Danke, dass ich dich habe und einfach danke für alles.

Inhaltsverzeichnis

I. Kurzzusammenfassung	III
II. Abstract.....	IV
III. Publikationsliste	V
IV. Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
1.1 Nanopartikel.....	1
1.2 Ionische Flüssigkeiten	4
1.3 Metallkomplexe	8
1.4 Kohlenstoffreiche Trägermaterialien	9
1.5 Anwendung von Nanopartikeln in der Katalyse	11
1.5.1 Generelle Eigenschaften von Nanopartikel-Katalysatoren	11
1.5.2 Katalytische Hydrosilylierung.....	13
1.6 Elektrochemische Anwendungen von Nanopartikeln	14
2 Motivation.....	18
3 Kumulativer Teil	19
3.1 The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts.....	19
3.2 Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation	50
3.3 Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation....	88
4 Unveröffentlichte Arbeit.....	138
4.1 NP-Synthese	138
4.1.1 Monometallische Pt-NP	138
4.1.2 Bi- und trimetallische Ag, Ni und Pt NP	142
4.2 Katalytische Anwendungen der NP.....	165
4.2.1 Hydrierung	165
4.2.2 Elektrochemische Messungen	171
4.3 Charakterisierung der ILs	175

5 Zusammenfassung	176
6 Experimentalteil.....	187
6.1 Verwendete Chemikalien	187
6.2 Geräte und Messparameter.....	188
6.2.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	188
6.2.2 Chemische Labormikrowelle.....	188
6.2.3 CNHS-Elementaranalyse	189
6.2.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	189
6.2.5 Elektrochemische Apparaturen	189
6.2.6 Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC, MS, MALDI-TOF MS) ..	191
6.2.7 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	191
6.2.8 Ionenaustauschchromatographie (IC)	191
6.2.9 Karl-Fischer-Titration (KFT)	192
6.2.10 Magnetresonanzspektroskopie (NMR).....	192
6.2.11 Polarimeter	192
6.2.12 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)	192
6.2.13 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	193
6.2.14 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	193
6.2.15 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	193
6.2.16 UV/Vis-Spektroskopie	193
6.3 Präparativer Teil	194
6.3.1 Methylcyclopentadienyllithium.....	194
6.3.2 Trimethylplatin(IV)-iodid Tetramer	194
6.3.3 Trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platin(IV) ((MeCp)PtMe ₃).....	195
6.3.4 NP-Synthese	196
6.3.5 Hydrierung von 4-Nitrophenol.....	199
6.3.6 Hydrierung von Cyclohexen	200
6.3.7 Hydrosilylierung von Phenylacetylen	200
7 Literaturverzeichnis	201

I. Kurzzusammenfassung

Nanopartikel (NP) sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften für heterogene Katalysen sowie elektrochemische Prozesse von großer Bedeutung. Aufgrund ihrer Instabilität neigen NP zur Agglomeration, welche mittels Stabilisatoren, wie zum Beispiel (z. B.) ionischer Flüssigkeiten (ILs) oder der Fixierung von NP auf Trägermaterialien, unterbunden werden kann. Viele industrielle Prozesse sind auf kostspieliges Platin (Pt) zwangsläufig angewiesen. Um diese Prozesse kosteneffizienter zu gestalten wurden im Rahmen dieser Dissertation mittels Mikrowellen (MW)-Synthesen Pt-NP sowie Pt-Nanostrukturen (NS) in ILs sowie mit kohlenstoffhaltigen Additiven hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse dieser Dissertation wurden in drei Publikationen wissenschaftlicher Fachjournale veröffentlicht.

In zwei Veröffentlichungen wurden Pt-NP in verschiedenen „*tuneable aryl alkyl ionic liquids*“ (TAAILs) synthetisiert. Generell wurden NP mit einer Größe von 2 – 6 nm erhalten, welche größere Agglomerate bildeten. Je nach Projekt wurden für bestimmte Proben jeweils reduziertes Graphitoxid (rGO) und Ethylenglykol (EG) genutzt, um die Stabilisierung der Pt-NP positiv zu beeinflussen. So führte die Hinzugabe von rGO ohne Beeinflussung der Partikelgröße zu einer gleichmäßigen Verteilung der NP auf dünnen rGO-Schichten.

Der zusätzliche Einsatz von Saccharose und D(-)-Fructose in den Synthesen ermöglichte die Herstellung homogener NS. Die durchschnittlich 10 nm großen NP bildeten NS homogener Größe aus, welche abhängig vom eingesetzten Saccharid zwischen 40 nm und 65 nm lagen. Die NS waren zudem mit einer Schicht des jeweiligen Saccharids umgeben.

Alle hergestellten Pt-NP besaßen eine hohe katalytische Aktivität. So zeigten im Vergleich zu dem Referenzmaterial, Pt auf Aktivkohle (Pt/C), die Pt@rGO Materialien für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) eine hohe massenspezifische Aktivität (MA) von bis zu $101 \pm 4 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ (Pt/C: $45 \pm 7 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$). Einige in TAAIL/EG hergestellte Pt-NP zeigten für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) aufgrund ihrer geringen Überspannungen von nur 32 mV (Pt/C: 42 mV) auch eine gute elektrochemische Aktivität. Pt-NS oder Pt-NP führten als Katalysatoren für die mikrowellenunterstützte Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan zur schnellen, quantitativen Bildung eines distalen und proximalen Produktes mit distal/proximal-Verhältnissen von 1,4/1 – 3,6/1. Weniger als 1 % an Pt-Rückständen wurden nach den Hydrosilylierungen im Produkt festgestellt und folglich erfolgreich entfernt.

II. Abstract

Nanoparticles (NP) are of great importance for heterogeneous catalysis and electrochemical processes due to their special properties. The instability of NP makes them prone to agglomeration, which can be prevented by stabilizers such as ionic liquids (ILs) or the fixation of NP on support materials. Many industrial processes inevitably rely on costly platinum (Pt). In order to make these processes more cost effective, microwave (MW) syntheses were used in this dissertation to prepare and investigate Pt-NP as well as Pt nanostructures (NS) in ILs together with carbonaceous additives. The findings of this dissertation were published in three papers of scientific journals.

In two publications, Pt-NPs were synthesized in different "tuneable aryl alkyl ionic liquids" (TAAILs). In general, NPs with a size of 2 - 6 nm were obtained, which formed larger agglomerates. Depending on the project, reduced graphite oxide (rGO) and ethylene glycol (EG) were used for certain samples, respectively, to positively influence the stabilization of the Pt NPs. For instance, the addition of rGO resulted in a uniform distribution of the NP on thin rGO layers without affecting the particle size.

The additional use of sucrose and D(-)-fructose in the syntheses allowed the preparation of homogeneous NS. The NPs, which were on average 10 nm in size, formed NS of homogeneous size, which ranged from 40 nm to 65 nm depending on the saccharide used. The NS were also surrounded by a layer of the respective saccharide.

All prepared Pt-NPs possessed high catalytic activity. Specifically, compared to the reference material, Pt on activated carbon (Pt/C), the Pt@rGO materials showed high mass specific activity (MA) of up to $101 \pm 4 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ (Pt/C: $45 \pm 7 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$) for the oxygen reduction reaction (ORR). Some Pt-NP prepared in TAAIL/EG also exhibited good electrochemical activity for the hydrogen evolution reaction (HER) due to their low overpotentials of only 32 mV (Pt/C: 42 mV). As catalysts for the microwave-assisted hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane, Pt-NS as well as Pt-NP led to the rapid, quantitative formation of a distal and proximal product with distal/proximal ratios of 1.4/1 - 3.6/1. Less than 1% of Pt residues were detected in the product after the hydrosilylations and were thus successfully removed.

III. Publikationsliste

Woitassek, D.; Lerch, S.; Jiang, W.; Shviro, M.; Roitsch, S.; Strassner, T.; Janiak, C.: „*The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts*”

Molecules **2022**, 27, 1018. DOI:10.3390/molecules27031018

Woitassek, D.; Moya-Cancino, J. G.; Sun, Y.; Song, Y.; Woschko, D.; Roitsch, S.; Janiak, C.: “*Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation*”

Chemistry **2022**, 4, 1147–1160. DOI:10.3390/chemistry4040078

Woitassek, D.; Strothmann, T.; Biller, H.; Lerch, S.; Schmitz, H.; Song, Y.; Roitsch, S.; Strassner, T.; Janiak, C.: “*Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation*”

Molecules **2023**, 28, 405. DOI:10.3390/molecules28010405

IV. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen chemischer Verbindungen

Ag	Silber
Ag ₂ C ₂ O ₄	Silber(I)oxalat
AgNO ₃	Silber(I)nitrat
AgOTf	Silber(I)trifluormethansulfonat
[BMIm][BF ₄]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[BMIm][NTf ₂]	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
[EMIm][NTf ₂]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
EG	Ethylenglykol
[Fe(CO) ₅]	Eisen(0)pentacarbonyl
[Ge(N(SiMe ₃) ₂) ₂]	Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germanium(II)
GO	Graphenoxid, Graphitoxid
H ₂ PtCl ₆ ·6 H ₂ O	Hexachloridoplatin(IV)säure Hexahydrat
K ₂ PtCl ₆	Kaliumhexachloridoplatinat(IV)
NaBH ₄	Natriumborhydrid
NaCit	tri-Natriumcitrat Dihydrat
Ni	Nickel
Ni(acac) ₂	Bis(acetylacetonato)nickel(II)
[Ni(AMD) ₂]	Nickel(II)amidinat
Ni(COD) ₂	Bis(cyclooctadien)nickel(0)
Ni(NO ₃) ₂ ·6 H ₂ O	Nickel(II)nitrat Hexahydrat
[NTf ₂] ⁻	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anion
(MeCp)PtMe ₃	Trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platin(IV)
Pt	Platin
Pt(acac) ₂	Bis(acetylacetonato)platin(II)
Pt/C X %	Platin auf Aktivkohle (X = Gewichtsprozente (wt%) von Pt zur Gesamtmasse)
rGO	(thermisch) reduziertes Graphitoxid bzw. Graphenoxid
TRGO	thermisch reduziertes Graphitoxid bzw. Graphenoxid (häufig synonym zu rGO verwendet)

Physikalische Eigenschaften

°	Grad
°C	Grad Celsius
A	Ampere
atm	Atmosphäre (1,013 bar)
a.u.	<i>arbitrary units</i> , willkürliche Einheit
C	Coloumb (1 A s)
cm	Zentimeter (10^{-2} m)
CPS	<i>counts per second</i> , gezählte Zustände pro Sekunde
g	Gramm
h	Stunde
K	Kelvin
L	Liter
m	Meter
bar	Bar
min	Minute (60 s)
mL	Milliliter (10^{-3} L)
mm	Millimeter (10^{-3} m)
mV	Millivolt
μL	Mikroliter (10^{-6} L)
μm	Mikrometer (10^{-6} m)
mmol	Millimol (10^{-3} mol)
mol	Mol (SI-Einheit der Stoffmenge ($6.02 \cdot 10^{23}$ Teilchen))
nm	Nanometer (10^{-9} m)
ppm	<i>parts per million</i> , Millionstel
rpm	<i>revolutions per minute</i> , Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
V	Volt
wt%	Gewichtsprozent

Sonstige Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ALD	<i>atomic layer deposition</i> , Atomlagenabscheidung
ATR-IR	<i>attenuated total reflection infrared spectroscopy</i> , abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
COD	<i>crystallography open database</i> , offene kristallographische Datenbank
CV	Cyclovoltammogramme
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung
DLVO-Theorie	Derjagui-Landau-Verwey-Overbeek Theorie
DLS	dynamische Lichtstreuung
ECSA	<i>electrochemical active surface area</i> , elektrochemisch aktive Oberfläche
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
eq.	Äquivalente
<i>et al.</i>	<i>et alii/aliae/aliam</i> , und andere
exp	experimenteller
FC	<i>fuel cell</i> , Brennstoffzelle
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
IC	Ionenchromatographie
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisations Massenspektrometrie
GC	Gaschromatographie
HER	<i>hydrogen evolution reaction</i> , Wasserstoff-entwicklungsreaktion
HOR	<i>hydrogen oxidation reaction</i> , Wasserstoff-oxidationsreaktion
ILs	<i>ionic liquids</i> , Ionische Flüssigkeiten
IUPAC	<i>International Union of Pure & Applied Chemistry</i>
<i>in situ</i>	„am Ort“, unmittelbar am Ort
KFT	Karl-Fischer Titration

LSV	<i>Linear sweep</i> Voltammogramme
MA	massenspezifische Aktivität
MALDI-TOF	Matrix-assistierte Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse (TOF = <i>time of flight</i>)
MOR	<i>methanol oxidation reaction</i> , Methanol-oxidationsreaktion
MW	Mikrowelle
NMR	<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> , Kernspinresonanzspektroskopie
NP	Nanopartikel
NP_rGO	auf reduziertem Graphitoxid geträgerte NP
NS	Nanostrukturen
M-NP	metallische Nanopartikel
OER	<i>oxygen evolution reaction</i> , Sauerstoff-entwicklungsreaktion
ORR	<i>oxygen reduction reaction</i> , Sauerstoffreduktionsreaktion
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
RDE	<i>glassy carbon rotating disc electrode</i> , rotierende Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode
REM/SEM	<i>scanning electron microscope</i> , Rasterelektronenmikroskop
RHE	<i>reversible hydrogen electrode</i> , reversible Wasserstoffelektrode
RTILs	<i>room-temperature ionic liquids</i>
SHE	<i>standard hydrogen electrode</i> , Standardwasserstoffelektrode
STEM	<i>scanning transmission electron microscope</i> , Rastertransmissionselektronenmikroskop
TAAIL	<i>tunable aryl alkyl ionic liquid</i> , Maßgeschneiderte Aryl-Alkyl-substituierte ionische Flüssigkeiten
TEM	<i>transmission electron microscope</i> , Transmissionselektronenmikroskop
TGA	thermogravimetrische Analyse
theo	theoretischer

TOF	<i>turnover frequency</i> , Wechselzahl
TON	<i>turnover number</i> , katalytische Produktivität
TSIL	<i>task specific ionic liquids</i> , aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten
ÜM	Übergangsmetall
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgen- photoelektronenspektroskopie
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

1.1 Nanopartikel

Unter dem Begriff der Nanoobjekte werden Materialien zusammengefasst, die in mindestens einer der drei Raumrichtungen eine Größe von 1 – 100 nm aufweisen^[1-3]. Die Bezeichnung „Nano“ leitet sich von dem griechischen Wort „*nanos*“ ab und bedeutet übersetzt Zwerg oder zwergenhaft^[1]. Die Gruppe der Nanoobjekte kann in Abhängigkeit der vorliegenden Geometrie weiter in Nanoplättchen, Nanofasern beziehungsweise (bzw.) Nanoröhren und Nanopartikel (NP) unterteilt werden, wobei diese jeweils eine, zwei oder alle drei Raumrichtungen Dimensionen im Nanobereich aufweisen^[4]. Obgleich NP bereits in der Antike hergestellt und verwendet wurden, wie im Falle von Gold-NP^[2,5], wurden sie erst im 20. Jahrhundert als solche erkannt und wissenschaftlich erwähnt^[1,2,6-10]. Seitdem stieg das Interesse an Nanopartikeln in den Forschungsgebieten der Biologie, Physik und Chemie stetig, welche folglich die NP für zahlreiche Anwendungen in verschiedensten Arbeitsbereichen etablierten^[1,11-17]. Für ein besseres Verständnis über die Größenordnung von Nanoobjekten ist in Abbildung 1 eine logarithmische Einordnung exemplarischer Materialien aufgeführt, welche signifikant kleiner als der Durchmesser eines menschlichen Haares sind^[2].

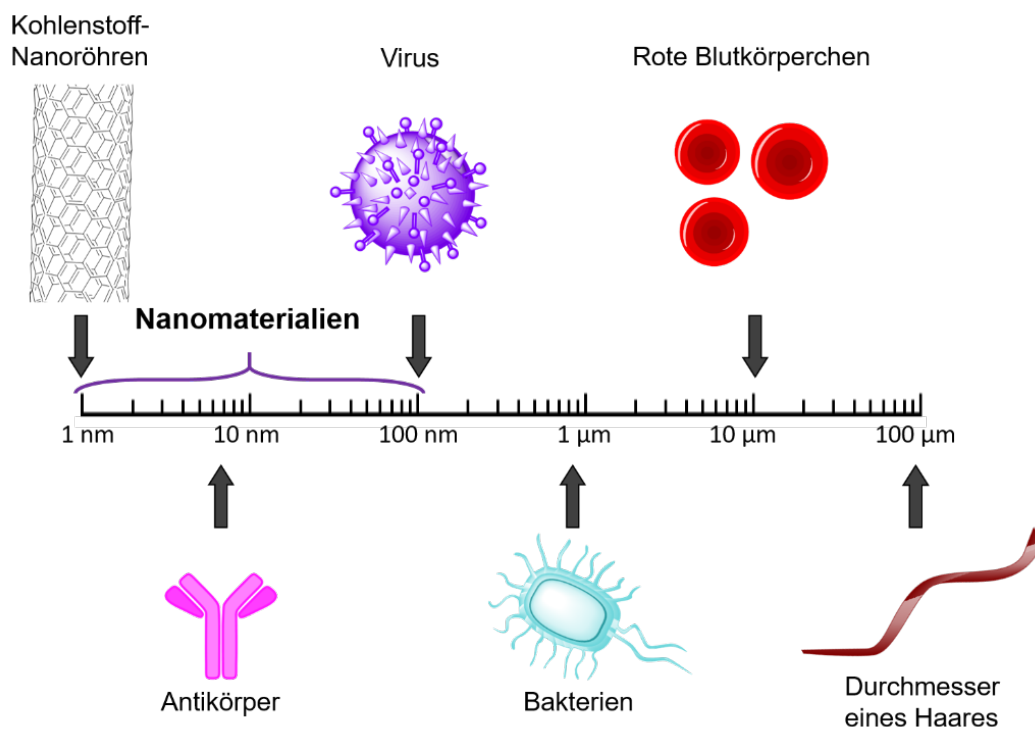


Abbildung 1: Logarithmische Größeneinordnung verschiedener Nanomaterialien. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Gooseman et al. erstellt^[2].

Zur Herstellung von Nanopartikeln werden üblicherweise zwei Methoden herangezogen^[18,19], welche in Abbildung 2 schematisch präsentiert werden. Mittels dem „*Top-Down*“ Verfahren werden makroskopische Materialien durch physikalische Prozesse zu Nanoteilchen zerkleinert^[20,21]. Für diese Prozesse können unter anderem Kugelmöhlen oder die Laserablation, bei welcher mittels kurzer Laserpulse dünne Schichten eines Materials abgetragen werden können, genutzt werden^[22,23]. Diese Methode ermöglicht eine einfache, kostengünstige und nahezu verunreinigungs-freie Herstellung von NP und kann somit für industrielle Verfahren gut adaptiert werden. Auch die Kontrolle über die resultierende Partikelgröße ist mittels dieser Methode möglich^[24].

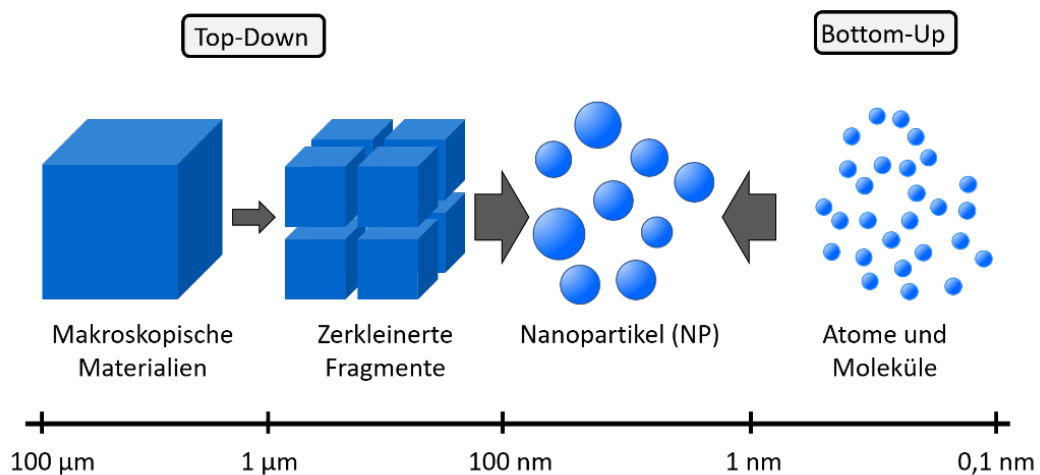


Abbildung 2: Skizzierung der Top-Down und Bottom-Up Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln (NP).

Alternativ kann das „*Bottom-Up*“ Verfahren genutzt werden, bei welchem NP aus Molekülen oder Atomen durch chemische oder physikalische Prozesse hergestellt werden^[25,26]. Häufig werden hierfür Fällungsprozesse aus Synthesen in Flüssigphase genutzt^[25,27-29], wobei Vorläuferverbindungen, die sogenannten Präkursoren (siehe Kapitel 1.3), gezielt zum Zerfall angeregt werden und folglich die NP Bildung stattfindet. Weitere gängige Prozesse sind die Atomlagenabscheidung (*atomic layer deposition*, ALD) und die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD), bei welchen die Präkursoren bei bis zu 1000 °C in der Gasphase gezielt auf einem Material abgeschieden werden^[30,31]. Im Gegensatz zum „*Top-Down*“ Verfahren können die Reaktionsbedingungen detaillierter angepasst werden. Mögliche anpassbare Parameter für Fällungsprozesse sind unter anderem die Wahl der Präkursoren, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, des Lösungsmittels sowie dessen pH Wert und der Zusatz bestimmter Additive, wie zum Beispiel (z. B.) Reduktionsmittel^[33-32]. Dies ermöglicht die Einflussnahme auf die Homogenität der Partikel und somit auf die Größenverteilung, Kristallinität, Größe, Zusammensetzung und die Form der erhaltenen Metall-Nanopartikel (M-NP), welche mitunter gleichzeitig nach Wunsch optimiert werden können^[33,34].

Die Kleinheit der NP führt zu physikalischen und chemischen Unterschieden im Vergleich zu ihren jeweiligen makroskopischen Materialien. Neben verschiedenen elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften^[3,35-37] besteht der bedeutendste Unterschied in dem hohen Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen, welches bei kleiner werdenden Partikeln stark ansteigt^[1,35,38,39]. Aufgrund ihrer freien Koordinationsstellen besitzen Oberflächenatome einen hohen Energiegehalt und führen insbesondere bei NP neben einer Schmelzpunktabenkung zu einer hohen chemischen Aktivität^[2,38-41]. Letzteres ist nicht nur für chemische Anwendungen, wie die heterogene Katalyse, von Bedeutung, sondern führt im Gegenzug auch zur Instabilität von NP. Dies hat zur Folge, dass die Bildung thermodynamisch stabilerer, größerer Strukturen begünstigt wird^[1,35,42-44]. Neben der Agglomeration, welche den Zusammenschluss mehrerer ähnlich großer NP zu einem großen Verbund beschreibt^[1,45], kann auch die Ostwald-Reifung zum Partikelwachstum führen^[6,41,45-47]. Letztere beschreibt das Wachstum größerer Partikel unter Auflösung kleinerer NP. Beide genannten Prozesse sind thermodynamisch begünstigt und führen zu Änderungen der NP-Beschaffenheit und zum Partikel-Wachstum über Zeit. Um diesem Vorgang entgegenzuwirken werden Stabilisatoren eingesetzt, welche die Ostwald-Reifung und Agglomeration mittels sterischen oder elektrostatischen Wechselwirkungen verhindern sollen^[48-51]. Auch eine Kombination von elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen ist möglich, welche vereinfacht als elektrosterische Wechselwirkungen bezeichnet werden. Neben Tensiden^[52,53], Polymeren^[52,54], Trägermaterialien^[55-57] sowie Komplexbildnern bzw. Liganden^[52,54,58] können ionische Flüssigkeiten (*Ionic liquids*, ILs) als Stabilisatoren eingesetzt werden, welche dafür bekannt sind, NP mittels elektrosterischer Wechselwirkungen zu stabilisieren^[50,59-61]. Die exothermen Vorgänge bei der Synthese von NP sowie deren Stabilisierungsmöglichkeiten sind in Abbildung 3 dargestellt.

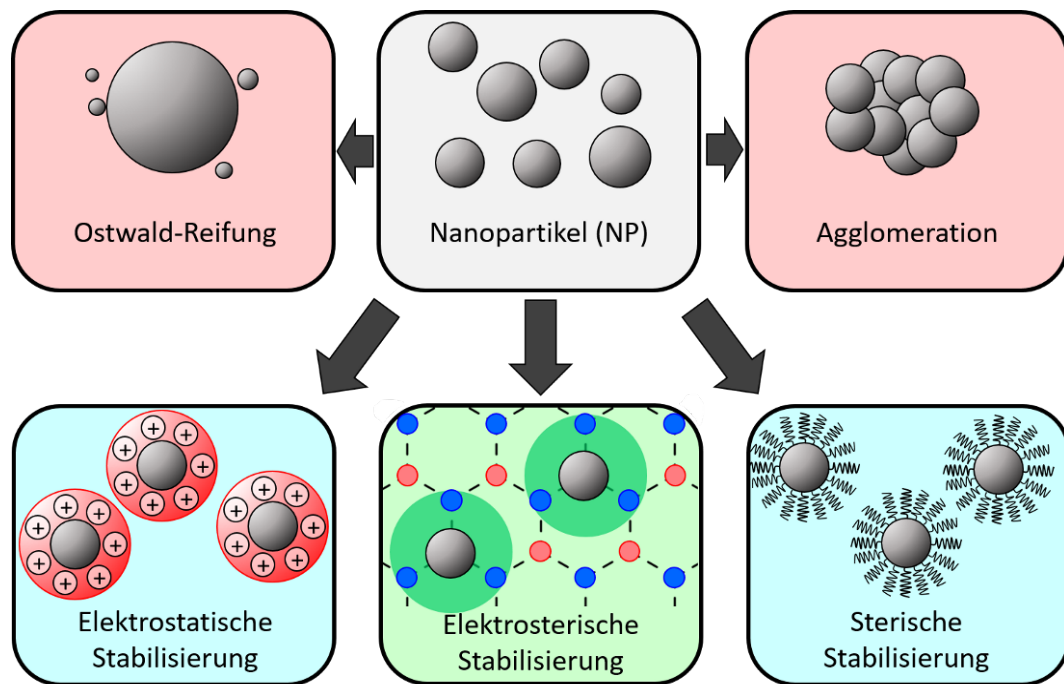


Abbildung 3: Stabilisierungsmöglichkeiten und Agglomeration von NP. Die roten und blauen Kugeln bei der elektrosterischen Stabilisierung stehen beispielhaft für die Anionen und Kationen einer IL, während der grüne Kreis eine stabilisierende ionische Schicht darstellt.

Die besonderen Eigenschaften der NP ermöglichen ihnen den Einzug als wichtige Bestandteile für eine Vielzahl an technologischen Anwendungen und Produkten^[18]. So werden NP exemplarisch als Additive in Kosmetikprodukten^[5,62], Farben bzw. Lacken^[18,63] oder Kleidung^[64] eingesetzt. Zu den industriellen bzw. technischen Anwendungen von NP gehören deren Einsatz als Verbundmaterialien^[5,41], chemische Sensoren^[65-67], heterogene Katalysatoren verschiedener chemischer Prozesse^[55,68-74] sowie in Elektroden für Brennstoffzellen und Elektrolyseuren^[75-79]. Auch als photoaktive Materialien in der Photovoltaik^[18,80-82] und als biologisch aktive Substanzen in der Medizin bzw. Biotechnologie finden NP Anwendung^[12,18,83-87].

1.2 Ionische Flüssigkeiten

Neben der allgemein bekannten Gruppe der Salze, welche ionische Bindungen ausbilden und daraus resultierend einen hohen Schmelzpunkt besitzen, gibt es auch ionische Verbindungen, welche unter 100 °C flüssig vorliegen^[50,60,61,88]. Moleküle mit dieser Eigenschaft sind als ILs bekannt geworden und wurden erstmalig von Paul Walden 1914 vorgestellt^[89]. Anfänglich ohne Anwendungsgebiete, beschleunigte sich die IL-Forschung erst in den 90er Jahren^[90,91] und wurden folglich erfolgreich für Anwendungen in der Katalyse^[61,92,93], organischen Synthesen^[94,95], elektronischen Geräten^[96], Batterien und Akkus^[97], Brennstoffzellen^[98], Kondensatoren^[99], der Photovoltaik^[100-102] und als Schmiermittel oder Hydraulikflüssigkeit eingesetzt^[103]. Aus geschichtlicher Sicht können

ILs in drei Generationen eingeteilt werden, in denen jeweils bestimmte Eigenschaften, wie z. B. Wasser- und Sauerstoffstabilität oder Toxizität, mit der jeweils nächsten Generation optimiert wurden^[104,105]. Ein Überblick ist in Abbildung 4 dargestellt.

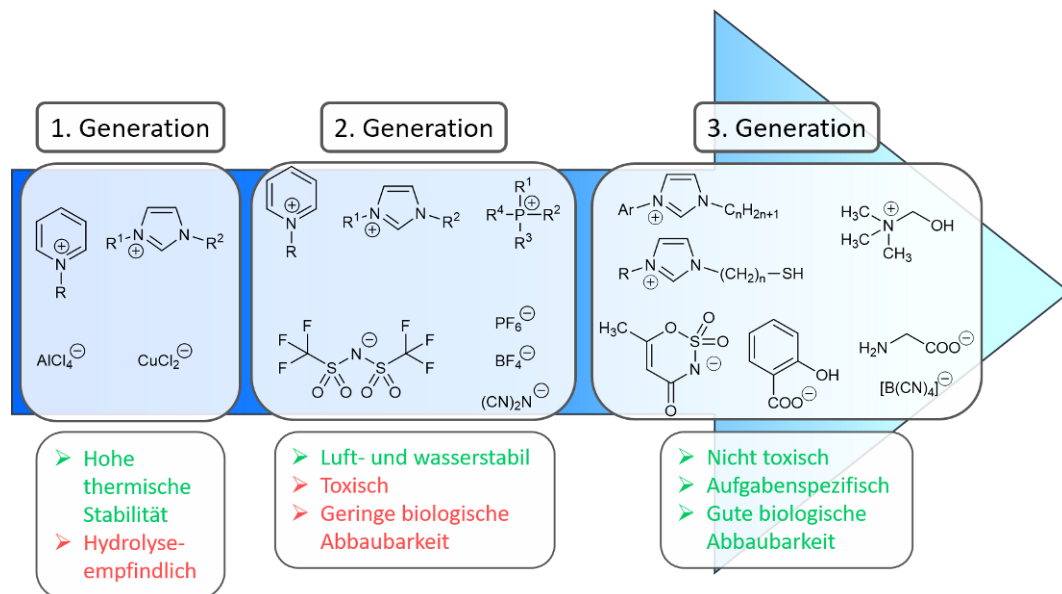


Abbildung 4: Übersicht über exemplarische Ionen der drei verschiedenen Generationen von ILs und dessen Vor- und Nachteile (jeweils in grün und rot). Abbildung in Anlehnung an Caparica et al.^[105].

Als primäre Eigenschaft zeichnen sich ILs durch ihre verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkte aus, welche sie als eigene Substanzklasse gegenüber anderen ionischen Verbindungen hervorhebt. Bei Schmelzpunkten unterhalb der Raumtemperatur (RT) werden diese ILs als „room-temperature ionic liquids“ (RTIL) klassifiziert^[104,106]. Als Hauptgrund für den niedrigen Schmelzpunkt der ILs kann dessen Zusammensetzung aus schwach koordinierenden Kationen und Anionen herangeführt werden^[106,107]. Neben stark delokalisierten Ladungen besitzt diese Gruppe von Ionen große Ionenradien, die die Bildung eines stabilen Ionengitters erschweren und die Gitterenergie herabsetzen, sodass diese bereits bei geringen Temperaturen überschritten werden kann. Dieser Effekt ist umso stärker, je größer die jeweiligen Ionen sind^[107]. Weiterhin beeinflussen verschiedene Faktoren, wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen, π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen, die Schmelzpunktniedrigung, wodurch die exakte Vorhersage des Schmelzpunktes sehr kompliziert ist^[95,108].

Obwohl ILs flüssig vorliegen, handelt es sich bei ihnen nicht um Flüssigkeiten im klassischen Sinne, da erstere aufgrund von elektrostatischen und van-der-Waals-Wechselwirkungen geordnete supramolekulare Netzwerke ausbilden^[95,109]. Darüber hinaus weisen alle ILs eine hohe thermische und elektrochemische Stabilität, einen insignifikanten Dampfdruck, eine hohe ionische Leitfähigkeit sowie eine mitunter erhöhte Viskosität auf^[110-112]. Aufgrund ebenjener Eigenschaften sowie ihrem starken

Dipolmoment sind ILs, neben Wasser und Polyolen^[113], als effizientes Reaktionsmedium für mikrowellenbestrahlte Synthesen geeignet^[50,88,114]. Im Folgenden ermöglichen ILs als Reaktionsmedien unter homogener Erhitzung hohe Temperaturen schnell und energieeffizient zu erreichen, ohne einhergehende Druckerhöhung des Reaktionssystems. Dies stellt vor allem bei der Mikrowellensynthese von M-NP einen großen Vorteil dar, in welcher die IL zugleich als Lösungsmittel und Stabilisator fungiert und die Synthese von NP folglich einfach und effizient ist^[50,114].

Der, durch den leichten Austausch von Kationen bzw. Anionen ermöglichte, modulare Aufbau in Verbindung mit ihren einzigartigen Eigenschaften führte dazu, dass ILs mitunter als „*Designer Solvents*“ eingestuft werden^[115,116]. Als Beispiel sei hier die Variabilität der Wassermischbarkeit angeführt, die durch die Wahl des Anions maßgeblich bestimmt wird^[116,117]. Dies wurde durch die Einführung der aufgabenspezifischen ionischen Flüssigkeiten (*task specific ionic liquids*, TSIL) durch James Davis weiter in den Fokus gebracht. Diese neuere Gruppe von ILs wird gezielt mit zusätzlichen funktionellen Gruppen, wie Thiolen oder Nitrilen, modifiziert, was eine optimale Steuerung chemischer und physikalischer Eigenschaften ermöglicht^[116,118]. Eine vielfältige Unterklasse der TSIL bilden die maßgeschneiderten Aryl-Alkyl-substituierten ionischen Flüssigkeiten (*tuneable aryl alkyl ionic liquids*, TAAIL), welche ein mittels einer Alkylkette und einer Aryl-Gruppe funktionalisiertes Imidazolium-Kation beinhalten^[119]. Neben der Variation der Alkylkettenlänge bietet die Aryl-Gruppe die Möglichkeit zahlreicher weiterer Funktionalisierungen, wie z. B. die Einführung von Methoxy-, Methyl- oder Halogen-Substituenten, und kann somit weitergehend Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der ILs ausüben^[88,119,120]. Aufgrund ihrer besonders hohen thermischen Stabilität sowie der ermöglichten ausgezeichneten Lösbarkeit von Metallsalzen sind TAAILs unter anderem für den Einsatz als NP-Stabilisatoren, Katalysatoren und als Additive in der Metallextraktion bekannt^[88,121,122]. In Abbildung 5 sind exemplarische TAAILs abgebildet, die in Publikationen dieser Dissertation erwähnt wurden.

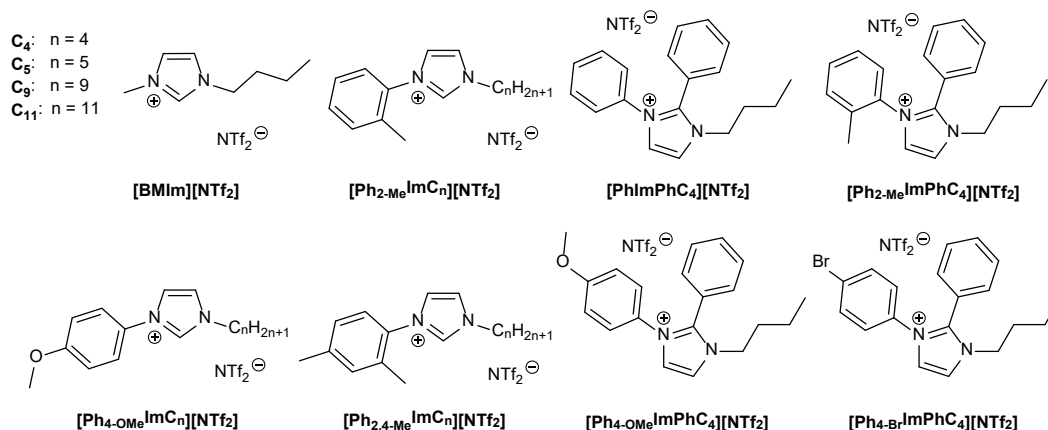


Abbildung 5: Verschiedene in dieser Dissertation verwendete TAAILs.

Die elektrosterische NP-Stabilisierung mittels ILs stellt eine Besonderheit gegenüber anderen Stabilisatoren dar. Aufgrund ihrer Beschaffenheit und des supramolekularen Netzwerkes bilden ILs elektrostatische Wechselwirkungen zu den NP aus, ohne chemische oder oberflächenverändernde Reaktionen einzugehen^[50,123,124]. Dies ist von besonderer Bedeutung, da ILs die nativen Oberflächeneigenschaften der NP größtenteils unberührt belassen und daher mitunter von sogenannten „nackten NP“ gesprochen wird, während meistens herkömmliche Stabilisatoren durch direkte Bindungen an die NP-Oberfläche die Eigenschaften und Reaktivität ebenjener beeinflussen^[125-126]. Abhängig von der Oberflächenladung, die sowohl positiv als auch negativ sein kann, werden die dispergierten NP nach der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie (DLVO-Theorie) durch eine ionische Schicht des entsprechenden Gegenstücks an Anionen bzw. Kationen der IL umhüllt, um welche sich wiederum eine Schicht des komplementären IL-Ions ausbildet^[49,68,106]. Eine exemplarische Veranschaulichung der ionischen Doppelschicht um ein M-NP ist in Abbildung 6 dargestellt.

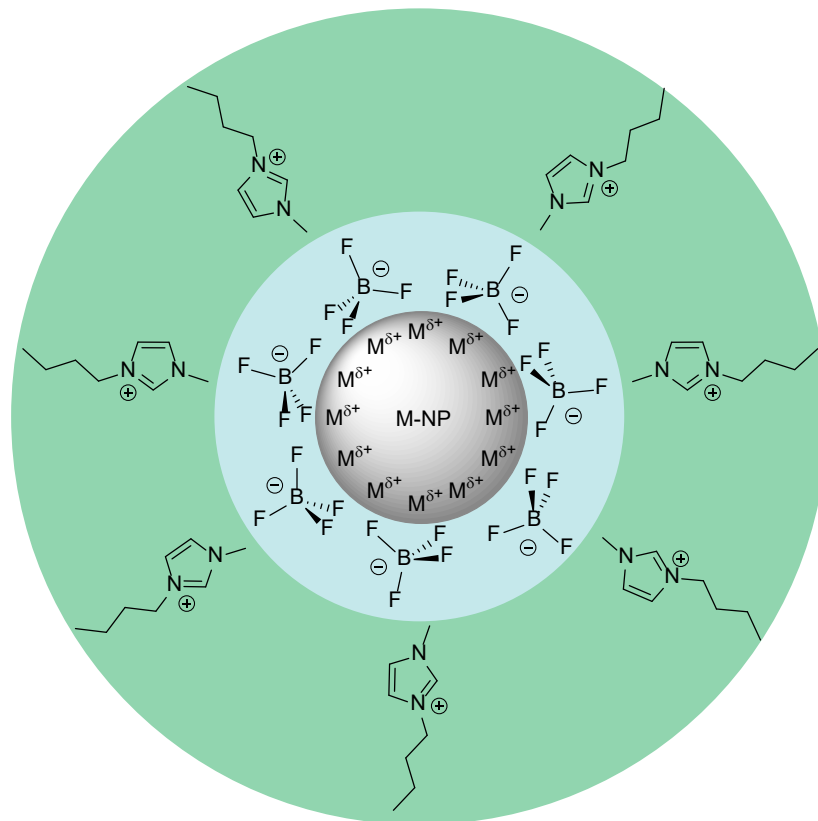


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Stabilisierung eines NP in der der IL 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat ([BMIm][BF₄]). Die ausgebildete ionische Doppelschicht ist abhängig von ihrer Ladung farbig (grün: positiv, blau: negativ) dargestellt. Abbildung in Anlehnung an Wegner et al. [106].

Die ionische Doppelschicht schirmt die NP mittels Coulomb-Wechselwirkungen untereinander ab und verhindert somit die Agglomeration^[50]. Neben der Wahl und Konzentration der IL bestimmen der pH-Wert sowie die Temperatur die Stabilität dieser Doppelschicht^[127]. Ergänzend zu den elektrostatischen Wechselwirkungen können sterische Wechselwirkungen mittels großer IL-Kationen, wie jene von [BMIm][BF₄], zu einer zusätzlichen sterischen Stabilisierung führen, deren Stärke bei länger werdenden Alkylketten zunimmt^[127,128]. Darüber hinaus können, aufgrund möglicher Spuren von Wasser oder Sauerstoff, partiell oxidierte NP mit hydroxo- oder oxo-Liganden an der NP-Oberfläche Wasserstoffbrückenbindungen zu den Ionen der IL ausbilden und somit auch zu einer Stabilisation der NP bewirken^[129-131].

1.3 Metallkomplexe

Generell werden Moleküle, die bei der „Bottom-Up“ Synthese von NP als Ausgangsverbindungen verwendet werden, unter der Bezeichnung Präkursoren zusammengefasst^[132,133]. Diese Vorläuferverbindungen erreichen die Bildung des Metalls mittels eigener Zersetzung, weshalb schwache, interne Metall-Ligand-Bindungen für Präkursoren vorteilhaft sind. Insbesondere Metallkomplexe mit schwach kovalent

koordinierenden Liganden, wie Carbonyle, Amidinate (AMD), Cyclopentadiene oder Bis(trimethylsilyl)imide, sind für die Synthese von M-NP, dank ihrer niedrigen Zersetzungstemperaturen und leicht entfernbaren Nebenprodukten, geeignet^[55,88,134]. Neben der Thermolyse können auch sonochemische^[135,136], elektrochemische^[137,138] und photochemische Verfahren^[139] sowie chemische Reduktionen^[140] für die Umsetzung von Präkursoren herangezogen werden. Verschiedene Vertreter von Metallkomplexen für die NP Synthese sind in der folgenden Abbildung 7 dargestellt.

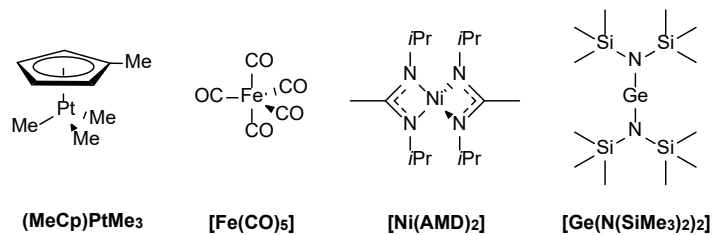


Abbildung 7: Verschiedene Metallkomplexe, die als Präkursoren in der NP-Synthese verwendet werden.

1.4 Kohlenstoffreiche Trägermaterialien

Neben organischen Verbindungen, deren Vielfalt die Grundlage des Lebens ermöglicht, besitzt reiner Kohlenstoff selbst bereits eine Vielzahl an Erscheinungsformen und besonderen Eigenschaften. In Hinblick auf die Herstellung von Nanokohlenstoffen sind vor allem graphitische Kohlenstoffformen von Interesse^[55,141]. Aufgrund ihrer mitunter geordneten Struktur sowie elektrostatischen Eigenschaften sind sie exzellent als Trägermaterial für NP geeignet^[142-145], wobei mit dem Begriff „Trägerung“ die Stabilisierung eines Materials, wie z. B. von NP, auf der Oberfläche des sogenannten Trägermaterials beschrieben wird. Insbesondere Graphen, die Stammverbindung innerhalb der Nanokohlenstoffe, stellt ein fähiges Trägermaterial für NP dar^[142,143,146,147]. Seine Eignung verdankt es seiner hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, hohen mechanischen Beständigkeit und großen spezifischen Oberfläche.

Entsprechend der Definition der „International Union of Pure and Applied Chemistry“ (IUPAC) besteht Graphen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche über verknüpfte Sechsringe eine zweidimensionale, wabenartige Struktur ausbilden^[148]. Die Waben-Schichten können überlagert vorliegen, wobei der Kohlenstoff bei mehr als zehn übereinanderliegenden Schichten als Graphit bezeichnet wird^[141]. Alternativ können die Kohlenstoffschichten zu einem Ring zylindrisch zusammengeschlossen und folglich als Kohlenstoffnanoröhren bezeichnet werden. Verschiedene Strukturen des Kohlenstoffs sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Nanokohlenstoffe können in gewissen Anteilen funktionelle Gruppen aufweisen sowie weiter funktionalisiert werden, z. B. mit

Thiolgruppen^[55], weshalb die Materialien in Abhängigkeit ihrer Funktionalisierungen und Herstellungsweisen weiter unterteilt werden^[146].

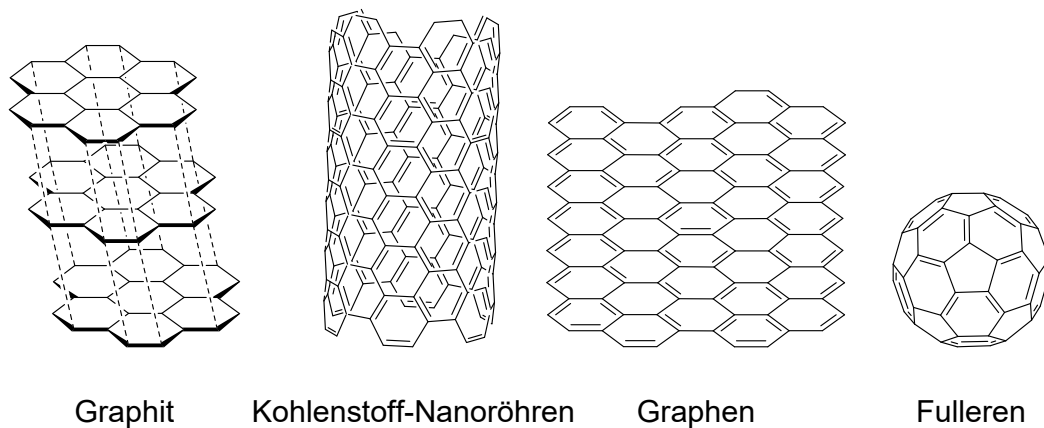


Abbildung 8: Verschiedene Modifikationen des Kohlenstoffs.

Als Methoden für die Herstellung von hochwertigem Graphen sind vor allem die CVD oder Exfoliation, welche die schichtweise Abtragung vom Graphit beschreibt, geeignet, da bei diesen Vorgängen die bestehenden Graphenschichten des Graphits nicht beschädigt werden^[149-151]. Die gängigste Methode zur Herstellung von Graphen besteht allerdings in der chemischen, thermischen oder elektrochemischen Reduktion von Graphitoxid bzw. Graphenoxid (beide als GO). Abhängig vom Grad der Funktionalisierung und Aufarbeitung kann erhaltenes Graphitoxid zu Graphenoxid umgewandelt werden, weshalb beide Materialien aufgrund ihrer Ähnlichkeit und leichten Umwandlung ineinander häufig synonym verwendet werden. GO wird wiederum durch die Oxidation von Graphit erhalten^[152]. Meistens wird hierfür die Methode von Hummers und Offeman von 1958 verwendet, welche eine gute Skalierbarkeit und geringe Toxizität der einzelnen Chemikalien aufweist. Die Methode ermöglicht zudem den Einbau von Epoxy- und Hydroxygruppen sowie Carbonyl- und Ketogruppen an den Kanten der Wabenstruktur^[152,153]. Das GO wird im Folgenden bei einer (thermischen) Reduktion zu reduziertem Graphit- bzw. Graphenoxid (beide als rGO bzw. TRGO bezeichnet) umgesetzt^[55,154]. Im Gegensatz zu reinem Graphen besitzt das hergestellte rGO noch verbleibende funktionelle Gruppen und Defekte, deren Umfang von der Herstellungsart und dem umgesetztem GO abhängig sind sowie zu veränderten Eigenschaften im Vergleich zu reinem Graphen führen^[154]. So bewirken z. B. höhere Temperaturen bei der thermischen Reduktion von GO eine geringere Anzahl an verbliebenen sauerstoffhaltigen Funktionalisierungen^[55]. Die verschiedenen Herstellungsmethoden von Graphen sind schematisch in Abbildung 9 dargestellt.

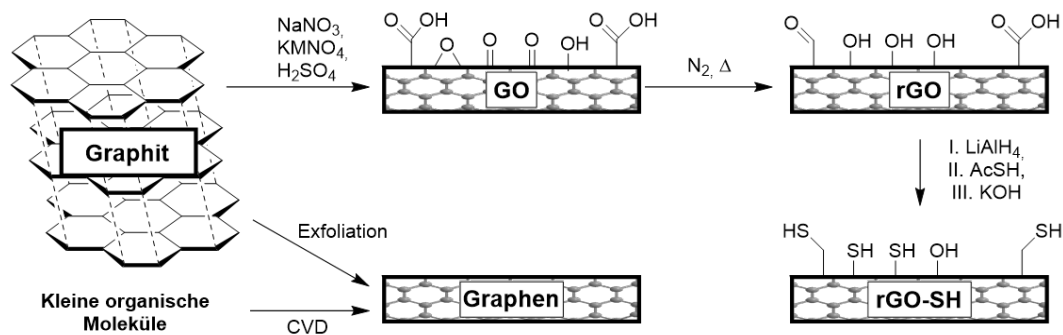


Abbildung 9: Herstellung von Graphen und dessen Derivaten aus Graphit. Die Reaktionsschritte sind vereinfacht und in Anlehnung an die Referenzen Schmitz et al. und Marquardt et al. angepasst^[55,147].

Im Allgemeinen ist funktionalisiertes Graphen für die Stabilisierung von NP vorteilhaft, da die funktionellen Gruppen die Adsorption der Metalle begünstigen. Aus diesem Grund wird rGO gegenüber hochwertigem Graphen bevorzugt und mitunter weiter funktionalisiert^[146,155,156]. So konnte Marquardt *et al.* zeigen, dass zusätzliche Thiolgruppen die Adsorption von Pt-NP deutlich erleichtern^[55].

Abhängig vom Anwendungsbereich der NP werden neben Graphen und seinen Derivaten auch andere Nanokohlenstoffe als Additive in der NP-Synthese eingesetzt. So werden exemplarisch für elektrochemische Prozesse spezielle Industrieruße, wie *Vulcan XC-72R*, zur Fixierung von NP verwendet, welche eine hohe Leitfähigkeit, Reinheit, einen hohen Kohlenstoffgehalt und leichte Verarbeitbarkeit aufweisen^[157]. Auch Kohlenhydrate, als günstige und umweltfreundliche Reduktionsmittel, Stabilisierungsreagenzien oder Trägermaterialien, sind als Additive für die NP Synthese geeignet^[158-161].

1.5 Anwendung von Nanopartikeln in der Katalyse

1.5.1 Generelle Eigenschaften von Nanopartikel-Katalysatoren

Alle Katalysatoren können in zwei primäre Gruppen eingeteilt werden: In die heterogenen und homogenen Katalysatoren^[52,162]. Während die homogenen, molekularen Katalysatoren gelöst in dem Reaktionsmedium vorliegen, tritt die Gruppe der heterogenen Katalysatoren mit dem Reaktionsmedium zwar in Kontakt, lösen sich aber nicht in jenem. Im Gegensatz zu homogenen Katalysatoren, bei welchen der Reaktionsmechanismus der Koordinationsstellen des Katalysators mit dem Substrat Einblicke über die Aktivität des Katalysators gibt, ist bei heterogenen Katalysatoren zusätzlich die gesamte Katalysatorenoberfläche im Verhältnis zu dessen Volumen von entscheidender Bedeutung, da jegliche Reaktionen nur an der Kontaktoberfläche stattfinden kann^[52,163]. Die zu den heterogenen Katalysatoren gehörenden NP weisen insbesondere aufgrund ihres hohen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen hohe

katalytische Aktivitäten auf^[73]. NP wurden aufgrund ihrer Ähnlichkeiten zu homogenen Katalysatoren, wie z. B. ihrer Kleinheit und „*Bottom-Up*“ Herstellbarkeit, von Astruc *et al.* auch als „semi-heterogene Katalysatoren“ bezeichnet^[52].

Die katalytische Aktivität eines Katalysators kann mittels der Wechselzahl (*turnover frequency*, TOF) beschrieben werden, die, wie in Formel 1 angegeben, den molaren Umsatz eines Substrates (n_{Prod}) in Abhängigkeit der eingesetzten molaren Menge eines Katalysators (n_{Cat}) über einen gewissen Zeitraum (t) wiedergibt. Eine weitere entscheidende Kenngröße stellt die in Formel 2 beschriebene katalytische Produktivität (*turnover number*, TON) dar, welche die maximal umsetzbare molare Menge eines Substrates ($n_{\text{Prod,max}}$) in Abhängigkeit zu der molaren Menge eines Katalysators (n_{Cat}) angibt. Im Gegensatz zur zeitabhängigen TOF kann die TON somit als Maß für die Bestimmung der Stabilität eines Katalysators herangezogen werden^[164].

$$\text{TOF} = n_{\text{Prod}} n_{\text{Cat}}^{-1} t^{-1} \quad \text{Formel 1}$$

$$\text{TON} = n_{\text{Prod,max}} n_{\text{Cat}}^{-1} \quad \text{Formel 2}$$

Die Katalysatorstabilität beschreibt, wie oft eine Reaktion katalysiert werden kann, ohne dass dabei ein Katalysatorverlust auftritt, welcher durch das Umsetzen des Katalysators in eine andere Verbindung, dessen Herauslösen (*leaching*) oder durch Änderungen von dessen Morphologie geschehen kann^[164-166]. Eine hohe Katalysatorstabilität reduziert den Katalysatorenverbrauch und die durch den herausgelösten Katalysator bedingte Verunreinigungen und ist somit neben einer hohen chemischen Aktivität unerlässlich zur Beschreibung eines vielversprechenden Katalysators.

Neben der Größe von M-NP sind weitere physikalische Eigenschaften von großer Bedeutung für die resultierende katalytische Aktivität. So beeinflussen auch die Partikelform, Oberflächenstruktur bzw. -verfügbarkeit sowie die Zusammensetzung bei multimetallischen Partikel die katalytische Aktivität, Katalysatorstabilität und chemische Selektivität und daher die zielgerichtete Umsetzung eines bestimmten Eduktes zu einem bestimmten Produkt^[73,163,167,168]. Aus diesem Grund ist es entscheidend, diese Parameter bei der NP Synthese zu kontrollieren und, wenn möglich, auch gleichzeitig anzupassen^[73,166,169].

Vergleichbar mit homogenen Katalysatoren weisen auch Edelmetall-NP generell hohe katalytische Aktivitäten sowie eine gute Katalysatorstabilität auf und sind wegen ihrer hohen Luft- und Wasserbeständigkeit für viele katalytische Prozesse geeignet. Als Beispiele kann die Nutzung von Edelmetall-NP für Kreuzkupplungen^[74], Oxidationen kleiner Moleküle, wie Methanol oder Kohlenstoffmonoxid^[73,74], Hydrierungen^[170,171] oder

elektrokatalytische Reaktionen aufgeführt werden^[79,172]. Ein entscheidender Nachteil von Edelmetall-NP sind ihre vergleichsweise hohen Kosten, welche die wirtschaftliche Nutzung für hochskalierte Anwendungen stark beschränkt. Als kostengünstigere Alternative wird deshalb vermehrt die Nutzung von Übergangsmetall-NP (ÜM-NP) bzw. Legierungen von ÜM und Edelmetallen anstelle von Edelmetall-NP in Betracht gezogen und erforscht^[153,173-177]. Als weiterer Optimierungsansatz kann der strukturierte Aufbau geordneter Nanostrukturen bzw. NP-Cluster (NS) genannt werden^[178-181]. Beispielhaft ist eine hierarchische Strukturierung möglich, bei welcher die Größe von Zwischenräumen bzw. Poren innerhalb NS in Abhängigkeit ihrer Größe von innen nach außen gezielt gesteuert werden kann. Die so erhaltenen NS zeigen im Vergleich zu NP eine erhöhte Stabilität mit einer weiterhin hohen Aktivität^[179,182]. Ungeachtet ihrer vielversprechenden Eigenschaften ist die Synthese hierarchischer NS komplex, weshalb diese noch wenig erforscht sind^[180,181].

1.5.2 Katalytische Hydrosilylierung

Eine in dieser Arbeit untersuchte Anwendung von Pt-NP ist die Hydrosilylierung zur Herstellung von Kohlenstoff-Silicium-Bindungen^[183,184], bei welcher häufig Pt-Katalysatoren, wie der Karstedt-Katalysator, aufgrund ihrer hohen Aktivität eingesetzt werden^[185-188]. Die dabei hergestellte vielseitige Gruppe der Organosiliciumverbindungen umfasst Verbindungen in verschiedensten Formen wie Ölen, Gummis oder Harzen und werden z. B. als Bestandteil von Schmiermitteln, Beschichtungen, Dichtungsmaterialien und Polymeradditiven verwendet^[189-192]. Des Weiteren werden diese Verbindungen in der organischen Chemie verwendet, z. B. unter anderem zur Herstellung von α/β -ungesättigten Säuren/Ketonen sowie terminal-halogenierten Alkanen/Alkinen oder als mildes Reduktionsmittel^[190,193,194]. Nach dem Chalk-Harrod-Mechanismus für die Pt-katalysierte Hydrosilylierung von Alkenen^[185,185], welcher in Abbildung 10 dargestellt ist, wird zuerst mittels einer oxidativen Addition Silan an den metallischen Katalysator addiert und anschließend das Alken bzw. Alkin an den Katalysator gebunden. Das Produkt wird anschließend mit Hilfe einer reduktiven Eliminierung freigesetzt und der Pt-Katalysator wiederhergestellt. Der genaue Mechanismus für die Hydrosilylierung von Alkinen ist noch nicht abschließend geklärt^[195].

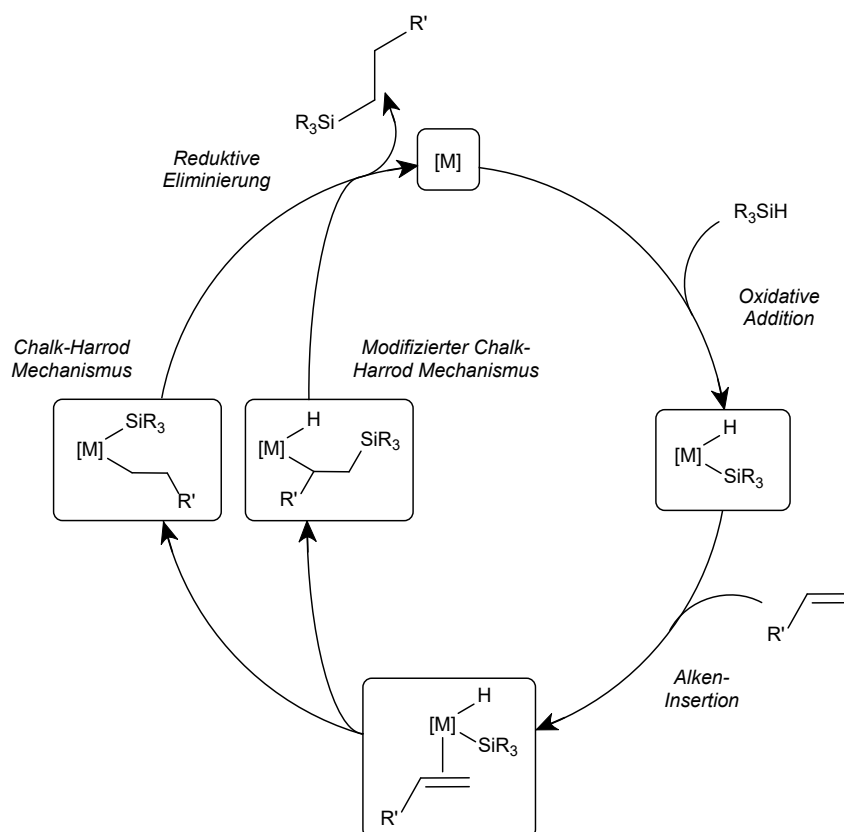


Abbildung 10: Chalk-Harrod Mechanismus für die Pt-katalysierte ($[M]$) Hydrosilylierung von Alkenen. Neben dem Chalk-Harrod Mechanismus existiert ein modifizierter Reaktionsweg, der stattdessen ablaufen könnte. Mechanismus in Anlehnung an eigene Arbeiten und Troegel et al. ^[183,185].

1.6 Elektrochemische Anwendungen von Nanopartikeln

Das alltägliche Bild über die Chemie wird durch nasschemische Reaktionen sowie der Herstellung von Polymeren, Kosmetikartikeln, Medizin und Nahrungsergänzungsmitteln maßgeblich definiert^[196]. Einen nicht minder wichtigen Bereich bildet die Elektrochemie, welche sich, neben Materialbeschichtungen und Herstellung von Polymerfilmen, vor allem auf die Herstellung von Akkus, Kondensatoren, Brennstoffzellen und Elektrolyseuren konzentriert und damit einhergehend für die Speicherung, Umwandlung und Nutzung von elektrischer Energie steht^[197,198]. Die elektrochemischen Reaktionen finden dabei an der Grenze zwischen dem Elektrodenmaterial und einem festen oder flüssigen Elektrolyten statt, weshalb für eingesetzte Katalysatoren, die grundsätzlich an der Oberfläche der Elektroden fixiert werden, eine hohe elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) für eine hohe elektrochemische Aktivität unabdingbar ist^[165,172,199,200]. Aufgrund ihrer geringen Größe weisen NP generell eine hohe ECSA auf, weshalb diese im Bereich der Elektrochemie von großer Bedeutung sind. Ähnlich wie bei der generellen Anwendung von NP in der Katalyse werden zurzeit überwiegend Edelmetall-NP wegen ihrer hohen Aktivität und Stabilität eingesetzt, wobei deren Substitution durch ÜM-NP bzw. Legierungen mit ebenjenen oder metallfreien NP aus den in Kapitel 1.5.1

geschilderten Gründen notwendig für hochskalierte Anwendungen sind^[73,201-204]. Eine Übersicht über die zahlreichen elektrochemischen Anwendungsmöglichkeiten von NP ist in Abbildung 11 dargestellt. So sind beispielhaft für die Gewinnung elektrischer Energie in Brennstoffzellen (FC) die Wasserstoffoxidiationsreaktion (*hydrogen oxidation reaction*, HOR), die Sauerstoffreduktionsreaktion (*oxygen reduction reaction*, ORR) und die Methanoloxidiationsreaktion (*methanol oxidation reaction*, MOR) von entscheidender Bedeutung^[197,198,199,205,206]. Für die Gewinnung von Wasserstoff als nachhaltigen Energieträger und folglich für die Elektrolyse von Wasser spielen die Wasserstoffentwicklungsreaktion (*hydrogen evolution reaction*, HER) sowie die Sauerstoffentwicklungsreaktion (*oxygen evolution reaction*, OER) eine große Rolle^[207,208].

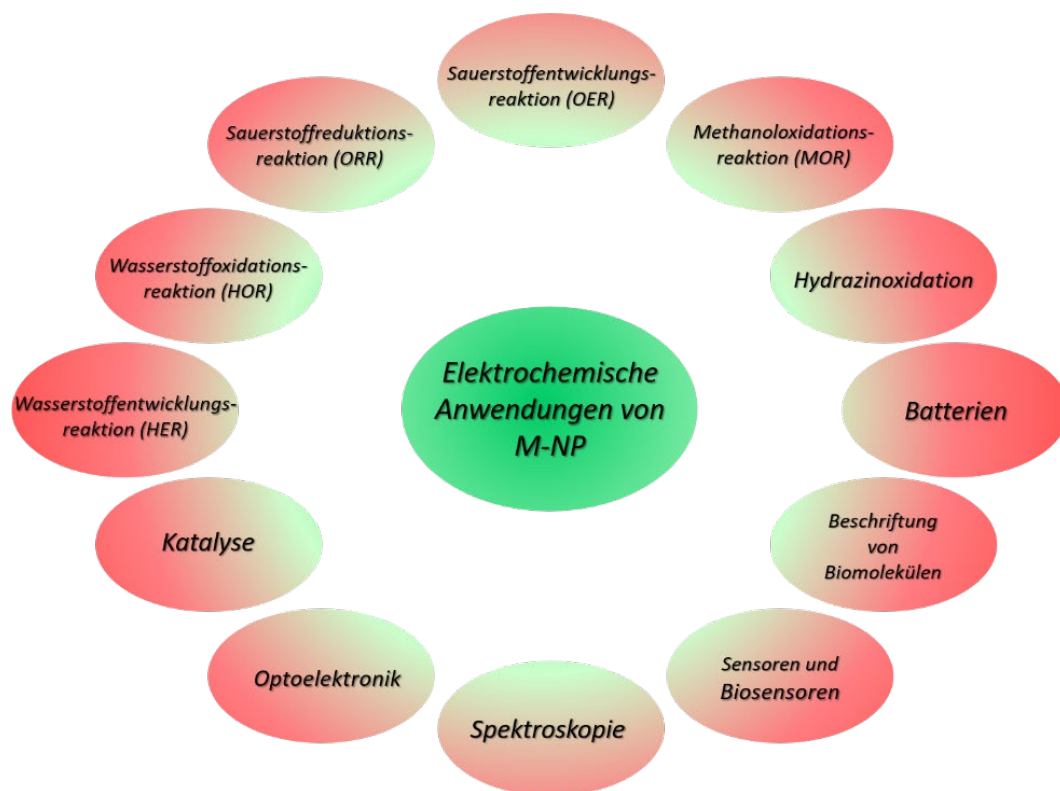


Abbildung 11: Elektrochemische Anwendungsbereiche von M-NP.

Die Reaktionsgleichungen zur Energiegewinnung aus Wasserstoff und Sauerstoff sowie die Elektrolyse von Wasser zur Energiespeicherung sind in Abbildung 12 aufgeführt. Die Gesamtreaktion einer FC lässt sich in zwei Teilreaktionen, die HOR und die ORR, unterteilen, während bei der Elektrolyse die HER und OER ablaufen. Sowohl für die HOR bzw. OER an der Anode und der ORR bzw. HER an der Kathode haben sich eigene Standards bezüglich der Bestimmungsverfahren von effizienten Katalysatoren durchgesetzt^[172,198,205,206,209]. Zur Vergleichbarkeit wird das gemessene Redoxpotential E_0 grundsätzlich gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) bei 1 atm, 25 °C und einem pH-Wert von 0 angegeben^[210], wodurch die HOR und HER einen E_0 von 0,00 V_{SHE}

und die ORR und OER einen E_0 von $1,23 \text{ V}_{\text{SHE}}$ aufweisen^[211,212]. Neben einer sauren elektrokatalytischen Reaktionsführung können Halbzellenreaktionen auch in einem alkalischen Elektrolyten durchgeführt werden, weshalb sich die reversible Wasserstoffelektrode (RHE), die das pH-abhängige Redoxpotential der Wasserstoffelektrode bei 1 atm und 25°C beschreibt, auch als gängige Methode zur Beschreibung des Reaktionspotential etabliert hat^[213]. Die Spannungsdifferenz der Teilreaktionen der jeweiligen Anode und Kathode ist ein Faktor, der die elektrische Energie bestimmt, die bei diesen Prozessen gewonnen bzw. benötigt wird. Sowohl die gewonnene als auch die benötigte Energie steigen bei einer höheren Spannungsdifferenz an.

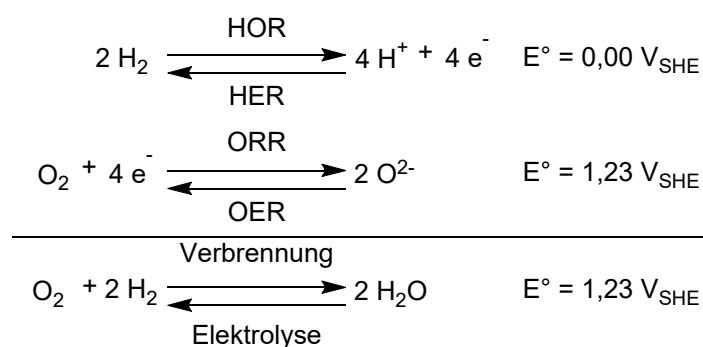


Abbildung 12: Teilreaktionen und die daraus resultierende Gesamtreaktion bei der Elektrolyse von Wasser sowie Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff. Die jeweiligen angegebenen Potentiale sind gegen die SHE angegeben, welche dem Wert der RHE bei einem pH-Wert von 0 entspricht.

Ein Problem elektrochemischer Reaktionen ist die sogenannte Überspannung, welche durch die kinetische Hemmung von Prozessen entsteht und das gemessene Potential, bei welchem eine Reaktion stattfindet, nachteilhaft beeinflusst^[211,214]. So führt die Überspannung bei der ORR in saurer Elektrolytlösung selbst bei der Nutzung von sehr aktiven Elektrokatalysatoren, wie z. B. Pt auf Aktivkohle (Pt/C), zu einer Zersetzungsspannung von circa (ca.) $0,9 \text{ V}_{\text{SHE}}$ und ist damit um ca. $-0,3 \text{ V}$ signifikant verschoben gegenüber dem erwarteten Redoxpotential von $1,23 \text{ V}_{\text{SHE}}$ ^[202,215]. Die resultierende Spannungsdifferenz fällt infolgedessen im Falle der FC deutlich geringer aus, was wiederum zur Abschwächung der Zelleistung führt. Umgekehrt wird bei der Elektrolyse der beiden Elemente eine höhere Spannung als die des Redoxpotentials benötigt womit folglich mehr Energie notwendig ist^[206,209]. Um die Überspannung möglichst gering zu halten werden zurzeit z. B. Pt-Elektrokatalysatoren als die effizientesten Materialien für die Herstellung von modernen FC verwendet^[202,216]. Aus diesem Grund sind sie, insbesondere für die ORR, als Elektrokatalysatoren aufgrund ihrer hohen Effizienz unerlässlich und können gegenwärtig nicht durch andere Materialien ersetzt werden. Die hohen Kosten, die mit der Nutzung der etablierten Pt-

Elektrokatalysatoren verbunden sind, machen FC für die kommerzielle Nutzung überwiegend unwirtschaftlich^[205,219], weshalb diese überwiegend für spezielle Anwendungen, wie z. B. der Raumfahrttechnik, eingesetzt werden^[211,217]. Demzufolge fokussiert sich die moderne Forschung auf Optimierungsmöglichkeiten der Pt-NP Eigenschaften, wie die Beeinflussung der Größe, Form und Homogenität von Pt-NP, sowie der Herstellung von effizienten Pt-ÜM-Legierungen und neuen, Pt-freien ÜM-NP^[203,205, 214,218,219].

2 Motivation

Das große Verhältnis von Oberflächenatomen zum Gesamtvolumen von NP führt generell zu einer hohen Reaktivität^[38,39], welche vor allem bei der kosteneffektiven Nutzung von Edelmetall-Materialien entscheidend ist^[68,202,216]. Im Gegenzug sind NP allerdings thermisch instabil und agglomerationsanfällig^[44]. Diesem Effekt kann mithilfe von Stabilisatoren, wie z. B. durch die elektrosterische Stabilisierung von ILs, entgegengewirkt werden^[61,106]. ILs sind zudem aufgrund ihrer Polarität und hohen Dielektrizitätskonstante für mikrowelleninduzierte Synthesen geeignet und ermöglichen eine schnelle Synthese homogener NP^[50,114].

Der Themenschwerpunkt dieser Dissertation besteht aus der mikrowellenunterstützten Synthese von Pt-NP in IL. Die erhaltenen NP sollen auf ihre Morphologie, Größe und im Folgenden auf ihre katalytischen Fähigkeiten untersucht werden. Zur zusätzlichen Beeinflussung des NP-Wachstums soll auf Trägermaterialien, wie rGO oder Saccharide, zurückgegriffen werden.

Im ersten Forschungsschwerpunkt werden TAAILs verwendet. Die 1,3-funktionalisierten Imidazolium-Kationen der TAAILs besitzen neben Alkylketten unterschiedlicher Länge funktionalisierte Aryl-Substituenten. Es sollen Synthesen mit und ohne rGO als Trägermaterial durchgeführt werden. Die auf dem rGO fein verteilten Pt-NP sollen auf ihre elektrokatalytische Aktivität bezüglich der ORR untersucht werden, welche überwiegend unter Hilfe von Pt-Materialien katalysiert wird und für die Nutzung in FC bedeutend ist^[202,216,219].

Der zweite Themenschwerpunkt fokussiert sich auf neu vorgestellte TAAILs, die zusätzlich zu dem oben beschriebenen Aufbau eine weitere Aryl-Funktionalisierung in der C2-Position des Imidazolringes aufweisen. Die katalytische Aktivität der erhaltenen Pt-NP soll für die Hydrosilylierung überprüft werden, ein industriell wichtiger Produktionsprozess, für welchen ebenfalls grundsätzlich Pt-Katalysatoren eingesetzt werden^[185,187].

Zuletzt sollen Pt-NP in ILs mithilfe von Sacchariden als Stabilisierungsreagenzien hergestellt werden. Dies führt zu der Bildung von bisher wenig untersuchten, strukturierten NS, die auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der Hydrosilylierung untersucht werden sollen.

3 Kumulativer Teil

Die folgenden Kapitel 3.1 bis 3.3 behandeln die Ergebnisse der Dissertation, die in Veröffentlichungen internationaler Journale erschienen sind. Jede der folgenden Publikationen ist vom Haupttext unabhängig strukturiert und folgt eigenen Aufzählungen, worunter auch aufgeführte Abbildungen, Tabellen, Schemata, Abkürzungen und Literaturverzeichnisse fallen. Die Ergebnisse sind in chronologischer Reihenfolge bezüglich ihrer Veröffentlichung geordnet.

In den folgenden Kapiteln werden zuvorderst Profile der Veröffentlichungen präsentiert, in welchen der jeweilige Titel, die Autoren, das internationale Journal und der beigetragene Eigenanteil aufgeführt werden. Anschließend geben Kurzfassungen einen schnellen Überblick über die jeweilige Publikation.

3.1 The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts

Dennis Woitassek, Swantje Lerch, Wulv Jiang, Meital Shviro, Stefan Roitsch, Thomas Strassner, Christoph Janiak

Molecules **2022**, 27, 1018.

DOI:10.3390/molecules27031018, Nachdruck vom Journal *Molecules* (MDPI)^[220].

Kurzfassung:

Pt-NP und auf rGO stabilisierte Pt-NP (Pt-NP_rGO) wurden durch die mikrowellenunterstützte Zersetzung des Pt-Präkursors Trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platin(IV) ((MeCp)PtMe₃) in verschiedenen TAAILs hergestellt. Die TAAILs wiesen Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anionen ([NTf₂]⁻) und Imidazolium-Kationen auf, wobei letztere mit Alkylketten unterschiedlicher Länge sowie mit (Di-)Methyl oder Methoxy funktionalisierten Phenylsubstituenten substituiert waren. Die hergestellten NP wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie (PXRD), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), CHNS-Elementaranalyse und thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Es wurden NP mit Kristallit- und Partikelgrößen von 1 – 11 nm erhalten, wobei die höchsten Werte für in methoxyphenyl-substituierten TAAILs hergestellte NP erhalten wurden. Während die mittels TEM untersuchte Pt-NP stark aggregieren, zeigten Pt-NP_rGO Proben eine gleichmäßige und vollständige Trägereinlagerung der NP auf dem Kohlenstoffmaterial. Die Pt-NP_rGO Proben

wurden auf ihre elektrokatalytische Aktivität bezüglich der ORR untersucht, wobei eine hohe elektrochemisch-aktive Oberfläche (ECSA) von bis zu $55 \pm 2 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ und eine massenspezifische Aktivität (MA) von bis zu $101 \pm 4 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ erhalten wurden, welche höher als die ECSA sowie MA des Referenzmaterials Pt/C 60 % (60 wt% Pt zur gesamten Materialmasse) mit jeweils $36 \pm 11 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ und $45 \pm 7 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ waren. Ein elektrochemischer Stabilitätstest ergab zudem eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu Pt/C 60 %.

Eigenanteile an der Publikation:

- Synthese der Pt-NP mit und ohne beigefügtem rGO.
- Selbstständige Charakterisierung der NP mittels PXRD sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Vorbereitung der TEM-Proben sowie Auswertung und Darstellung der erhaltenen Ergebnisse.
- Selbstständige Auswertung und Darstellung der Ergebnisse der TGA und CHNS-Elementaranalyse.
- Auswertungen der elektrochemischen Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dr. *Meital Shviro* von der Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse wurde selbstständig durchgeführt.
- Eigenständige Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation mit umfassender Literaturrecherche.
- Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskriptes.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner*, Frau Dr. *Swantje Lerch* und Herrn *Harry Biller* von der Technischen Universität Dresden, Frau Dr. *Meital Shviro* und Herrn *Wulv Jiang* von der Forschungszentrum Jülich GmbH und Herrn Dr. *Stefan Roitsch* von der Universität zu Köln.
- Die Einreichung in dem internationalen Journal „*Molecules*“ und die finale Abstimmung des Manuskriptes erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*.
- Überarbeitung des Manuskriptes nach der Durchsicht der Gutachter sowie die Anfertigung des Revisionsbriefes erfolgte in Zusammenarbeit mit Frau Dr. *Meital Shviro*.

Article

The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts

Dennis Woitassek ¹, Swantje Lerch ², Wulv Jiang ³, Meital Shviro ^{3,*}, Stefan Roitsch ⁴, Thomas Strassner ^{2,*} and Christoph Janiak ^{1,*}

¹ Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany; woitasse@hhu.de

² Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany; swantje.lerch@tu-dresden.de

³ Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research, IEK-14: Electrochemical Process Engineering, 52425 Jülich, Germany; j.wulv@fz-juelich.de

⁴ Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, 50939 Köln, Germany; sroitsch@uni-koeln.de

* Correspondence: m.shviro@fz-juelich.de (M.S.); thomas.strassner@tu-dresden.de (T.S.); janiak@uni-duesseldorf.de (C.J.); Tel.: +49-2118112286 (C.J.)

Abstract: In this study, we present the facile formation of platinum nanoparticles (Pt-NPs) on reduced graphite oxide (rGO) (Pt-NP@rGO) by microwave-induced heating of the organometallic precursor ((MeCp)PtMe₃) in different tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAIL). In the absence of rGO, transmission electron microscopy (TEM) reveals the formation of dense aggregates of Pt-NPs, with primary particle sizes of 2 to 6 nm. In contrast, in the Pt-NP@rGO samples, Pt-NPs are homogeneously distributed on the rGO, without any aggregation. Pt-NP@rGO samples are used as electrode materials for oxygen reduction reaction (ORR), which was assessed by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). The electrochemical surface area (ECSA) and mass-specific activity (MA) increase up to twofold, compared with standard Pt/C 60%, making Pt-NP@rGO a competitive material for ORR.

Keywords: platinum; nanoparticles; electrochemistry; oxygen reduction reaction; reduced graphite oxide; microwave; ionic liquid; tunable aryl alkyl ionic liquid



Citation: Woitassek, D.; Lerch, S.; Jiang, W.; Shviro, M.; Roitsch, S.; Strassner, T.; Janiak, C. The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts. *Molecules* **2022**, *27*, 1018. <https://doi.org/10.3390/molecules27031018>

Academic Editors: Jingqi Guan and Yin Wang

Received: 17 December 2021

Accepted: 27 January 2022

Published: 2 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Platinum nanoparticles (Pt-NPs) are important catalysts and are often used as benchmark materials in the field of electrochemistry for the oxygen reduction reaction (ORR) [1–5], the hydrogen evolution reaction (HER) [6,7], and the methanol oxidation reaction (MOR) [8–10]. In general, the stability, catalytic activity, and chemical selectivity of Pt-NPs depend strongly on their size, shape, alloy composition, surface structure, and surface accessibility [2,5,11]. It is, therefore, important to control these parameters via the chosen synthetic method and, if possible, influence multiple parameters at the same time during NP synthesis [2,5,11].

Smaller Pt-NP sizes show higher metal-mass-based catalytic activity than larger particles or bulk-material [5,11,12]. At the same time, a crucial issue for NPs is their tendency to coalescence, which can occur as agglomeration or Ostwald ripening, increasing their size and reducing the catalytic activity, thus requiring stabilizers [13–15].

We have recently reported the wet-chemical synthesis of Ru- and Ir-NPs in tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) based on the 1-aryl-3-alkyl-substituted imidazolium motif [16]. Ionic liquids (ILs) are salts with a melting point below 100 °C and can be used as solvents and as stabilizing agents for M-NPs, due to their high ionic charge, polarity, dielectric constant, and electrostatic and steric interaction with the M-NPs [13–15,17,18]. All used TAAILs were suitable for the formation of very small (<5 nm) NPs, which were stable over

months in the IL medium. An interesting observation was that the nanoparticle separation and aggregation varied strongly as a function of the aryl substituent of the TAAILs.

In addition, Supporting Materials can stabilize M-NPs, allowing for easier handling of the M-NPs and providing for additional tuning options for applications. Carbon materials as support for Pt-NPs are commonly used in the field of electrochemistry because of their high electrical conductivity, low weight, low cost, easy production, and manifold structures [6,19]. Our group has already shown the usage of (thermally) reduced graphite oxide (rGO, also known as TRGO) as M-NP support [20,21], which also offers remarkable properties as support for electrode materials [22–24]. rGO increases the electrochemical activity of Pt-NPs [19], stabilizes very small M-NPs [25,26], and offers improved protection for supported NPs against poisoning, compared with available standard carbon black materials [20]. Since rGO provides less functional groups that can interact with M-NPs than graphite oxide, the deposition of Pt-NPs on rGO (Pt-NP@rGO) in ILs remains difficult and was only successful after additional rGO functionalization with thiol groups [20] to improve the interaction between Pt-NPs and its support. Alternatively, porous organic polymers with donor atoms such as covalent triazine frameworks (CTFs) were successfully used as support [27].

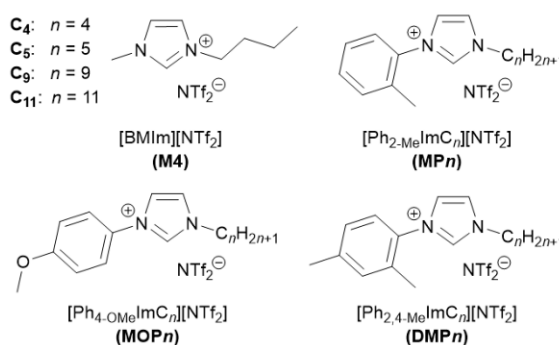
In this article, we present a simple and facile way to deposit Pt-NPs in situ on rGO during a microwave-assisted reaction in ionic liquids. Novel imidazolium-ILs, which are distinguished aryl and alkyl substitutions, are used as reaction media as well as stabilizing agents. We also show that the obtained Pt-NP@rGO are electrochemically active as heterogeneous catalysts for ORR, a vital reaction for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC).

2. Results

2.1. rGO and TAAIL Presentation

rGO was synthesized in a two-step oxidation–thermal reduction process according to procedures by Hummers [28], as described in more detail in our previous studies [20,21], with the thermal reduction occurring at 400 °C. CHNS elemental analysis showed a weight percentage (wt%) of 80% carbon, which indicates that functional oxygen-containing groups still remain on the surface of rGO [21]. The exact values can be found in the Supporting Information (SI), Table S2.

The synthesis and characterization of the TAAILs used here were described elsewhere [15,29,30]. TAAILs refer to 1-*n*-alkyl-3-arylimidazolium ILs (Scheme 1). The length of the *n*-alkyl chain varies here between 4 and 11 carbon atoms, and the aryl groups were 4-methoxy-, 2,4-dimethyl-, 4-bromo- and 2-methylphenyl.



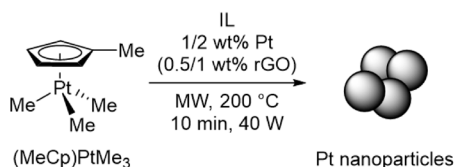
Scheme 1. Structures of utilized tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAIL) with 1,3-disubstituted imidazolium cations and the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion. The abbreviation is derived from the phenyl substitution and the alkyl chain length.

The TAAILs can be obtained on a large gram scale, and the synthesis allows manifold variations of the aryl and alkyl groups [15,29,30]. The anion purity of the TAAILs was characterized via ion chromatography and has always been found above at least 97% and more often 99%. Thermogravimetric analysis (TGA) of the TAAILs showed decomposition between 400 °C and 426 °C, which allows them to be used in the Pt-NP-forming microwave reactions at ~200 °C.

2.2. Pt-NP Synthesis and Characterization

Following previous research [13], (η^5 -methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum(IV) ((MeCp)PtMe₃) was used as a Pt precursor, which can be decomposed in various ways (thermal, photolytic, sonolytic) at relatively mild conditions and without any additives [13,20]. The decomposition of the precursor produces volatile side products, which do not contaminate the NP surface [31–33].

The general synthetic procedure of the Pt-NPs is depicted in Scheme 2. Fixed amounts of Pt precursor and rGO were suspended in the IL to achieve 1 wt% or 2 wt% Pt-NP and 0.5 wt% or 1 wt% rGO in the IL dispersion. After stirring overnight and for 3 h of sonication, the dispersion was placed in a microwave reactor, heated at 40 W to 200 °C, and kept at this temperature for 10 min. Black Pt-NP@rGO dispersions were reproducibly obtained.



Scheme 2. Reaction conditions for the synthesis of platinum nanoparticles (Pt-NPs) via microwave-induced heating in ionic liquids (ILs). The mass of the Pt precursor was set to achieve 1 wt% or 2 wt% Pt-NP in the IL dispersion upon complete decomposition (0.5 wt% or 1 wt% reduced graphite oxide (rGO) used for Pt-NPs stabilized on rGO (Pt-NP@rGO) in brackets).

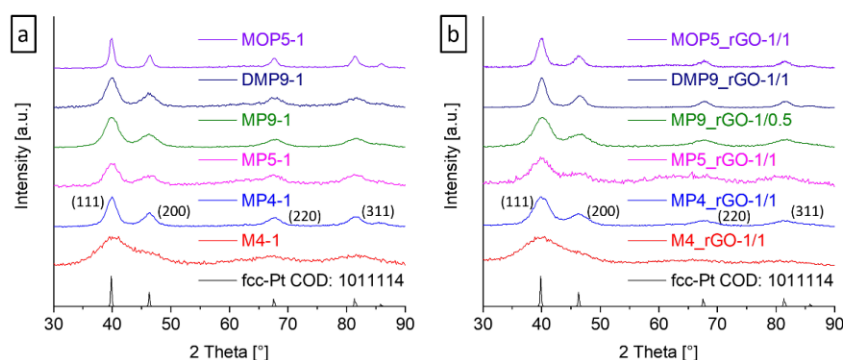
Selected samples and their respective particle size determined via transmission electron microscopy (TEM) are shown in Table 1. In the Supporting Information, Table S1, a full list of prepared samples is given. The nanocrystallinity of the Pt particles was verified by powder X-ray diffraction (PXRD) (Figure 1 and Figures S2–S6 in the Supplementary Information). The Pt-NPs form in the face-centered cubic (fcc) structure, typical for crystalline Pt. The comparison of the crystallite sizes of the NPs calculated with the Scherrer equation (Section 4.1, Equation (1)) and the Pt-NP sizes determined via TEM showed a very good agreement (Table S1, Supplementary Information). Furthermore, thermogravimetric analysis (TGA) of elected samples (Figure S28 in the Supplementary Information) gives a residual Pt mass between 41 wt% and 54 wt% or a reciprocal combined rGO and IL content between 46 wt% and 59 wt%. The mass-temperature profile in TGA did not allow a distinction between rGO and IL. From an estimate of the IL content by CHNS analysis (Table S2), the rGO mass was then approximated between 40 wt% and 54 wt% (Table S4).

Similar to Ir-NPs, Ru-NPs [15], and Pt-NPs [13], the microwave-assisted heating of the platinum metal precursor (MeCp)PtMe₃ in ionic liquid dispersion results in small M-NP sizes, largely between 2 nm and 5 nm. The efficient energy uptake of ILs enables fast heating and results in rapid decomposition of the Pt precursor with a high nucleation rate of Pt-NPs, which themselves then absorb microwave radiation. This leads to “hot spots”, with a further increase in localized temperature. Small particle sizes can only be achieved if the TAAIL is able to stabilize the newly formed NPs from the very beginning of the growth process. The Pt-NPs show similar sizes mostly independent of the choice of TAAIL and the wt% Pt to IL (Table S1, Supplementary Information). An exception is the TAAIL with the 4-methoxyphenyl substituent (MOP5 to MOP11), where also larger particles, up to 6 nm, were obtained.

Table 1. Summary of Pt-NPs and Pt-NP@rGO in tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs). Further information can be found in Table S1 in the Supplementary Information.

Sample Name X/Y = wt% Pt/rGO	TAAIL Used	wt% Pt ¹ (X/-)	wt% rGO ¹ (-/Y)	Average Particle Size ² [nm]
M4-1	[BMIm][NTf ₂]	1	-	1
M4_rGO-1/1	[BMIm][NTf ₂]	1	1	2 ± 1
MP4-1	[Ph ₂ -MeImC ₄][NTf ₂]	1	-	5 ± 1
MP4_rGO-1/1	[Ph ₂ -MeImC ₄][NTf ₂]	1	1	3 ± 1
MP5-1	[Ph ₂ -MeImC ₅][NTf ₂]	1	-	4 ± 1
MP5_rGO-2/1	[Ph ₂ -MeImC ₅][NTf ₂]	2	1	2 ± 1
MP9-1	[Ph ₂ -MeImC ₉][NTf ₂]	1	-	4 ± 1
MP9_rGO-1/0.5	[Ph ₂ -MeImC ₉][NTf ₂]	1	0.5	3 ± 1
DMP9-1	[Ph ₂ ,4-MeImC ₉][NTf ₂]	1	-	3 ± 1
DMP9_rGO-1/1	[Ph ₂ ,4-MeImC ₉][NTf ₂]	1	1	6 ± 1
MOP5-1	[Ph ₄ -OMeImC ₅][NTf ₂]	1	-	2 ± 1
MOP5_rGO-1/1	[Ph ₄ -OMeImC ₅][NTf ₂]	1	1	5 ± 1

¹ wt% in TAAIL dispersion. ² Average particle sizes obtained from transmission electron microscopy (TEM) measurements. At least 200 particles were used for size determination. See Materials and Methods for more information.

**Figure 1.** Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of synthesized Pt-NPs (a) and Pt-NP@rGO (b) in ILs, together with the simulation for fcc-Pt and its indexed reflections (Crystallographic open database fcc-Pt: 1011114). The -X and -X/Y numbers refer to wt% Pt (X) and wt% rGO (Y) in samples. Additional PXRD patterns can be found in Figures S2–S6 in the Supporting Information (SI).

2.3. Pt-NPs Aggregation in TAAILs

As seen before for Ru- and Ir-NPs, [15], the TAAILs allow the microwave-induced synthesis of Pt-NPs, but strong Pt-NP aggregation was observed (in the absence of rGO) for all TAAILs, independent of the alkyl chain length or the aryl substitution (Supplementary Information, Figures S7–S27), whereas the comparative IL [BMIm][NTf₂] gave well-separated NPs (Figure 2 top, Figure S7). Different from the synthesis of Ru- and Ir-NPs, [15] even the 4-methoxyphenyl- and 2,4-dimethylphenyl-TAAIL did not prevent strong aggregation.

Aggregation, however, could be prevented upon deposition on rGO by performing the (MeCp)PtMe₃ precursor decomposition in the presence of rGO. Representative TEM images of Pt-NPs synthesized in different TAAILs without and with rGO are shown in Figures 2 and 3. The rGO-free samples consist of highly aggregated Pt-NPs, with large, dense structures, with dimensions of several tens of nanometers. The degree of aggregation for the Pt-NPs appears independent of the TAAIL.

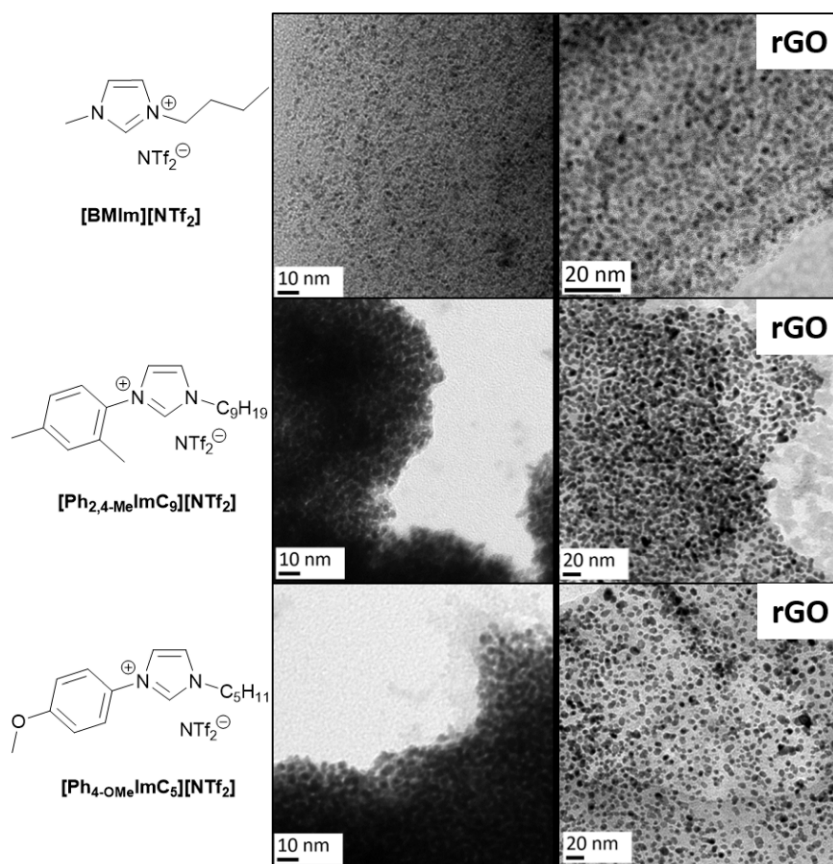


Figure 2. TEM images of Pt-NPs and Pt-NP@rGO composites obtained in the IL (from top to bottom) $[BMIm][NTf_2]$ (**M4-1**, **M4_rGO-1/1**) and the TAAILs $[Ph_{2,4-Me}ImC_9][NTf_2]$ (**DMP9-1**, **DMP9_rGO-1/1**) and $[Ph_{4-OMe}ImC_5][NTf_2]$ (**MOP5-1**, **MOP5_rGO-1/1**). TEM images for Pt-NPs are shown on the left and for Pt-NP@rGO composites on the right. The rGO sheets on which the Pt-NP are deposited are clearly seen by their wrinkles at lower magnification (e.g., Figures S10, S12, S16, S17, S19, S25, and S27 in the Supplementary Information).

In previous research, we discussed the necessity of thiol functional groups on rGO to deposit Pt nanoparticles as Pt-NP@rGO when using the IL $[BMIm][BF_4]$ [20]. In contrast, with the TAAILs used in this study (and also with the $[NTf_2]$ -IL **M4** (Figure S8 in the Supplementary Information)), Pt-NPs can be effectively stabilized on rGO without thiol functional groups, resulting in a rather homogenous layer of Pt-NPs on the surface of the rGO (Figures 2 and 3). Compared with the rGO-free samples, nearly no additional agglomeration of NPs can be found, which indicates that the NPs are effectively anchored to prevent aggregation.

The stability of prepared Pt-NPs and Pt-NP@rGO samples was followed by storing them dried under air at room temperature for at least 6 months. PXRD patterns and the calculated crystallite sizes (Equation (1)) from representative samples are given in Table S3 and Figures S3–S6 in the Supplementary Information. Additionally, a TEM image of an rGO-free and a Pt-NP@rGO sample after 1 year did not show significant particle growth or changes in aggregation (Figures S26 and S27 in Supplementary Information).

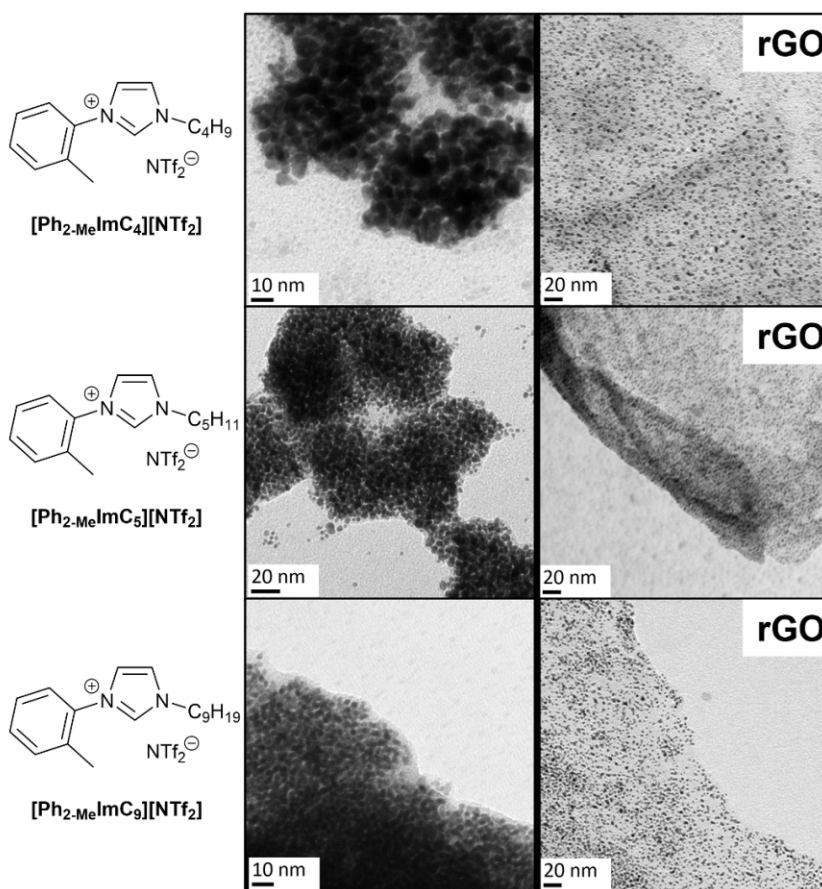


Figure 3. TEM images of Pt-NPs and Pt-NP@rGO composites obtained in the TAAILs (from top to bottom): $[\text{Ph}_{2\text{-Me}}\text{ImC}_4][\text{NTf}_2]$ (MP4-1, MP4_rGO-1/1); $[\text{Ph}_{2\text{-Me}}\text{ImC}_5][\text{NTf}_2]$ (MP5-1, MP5_rGO-2/1); $[\text{Ph}_{2\text{-Me}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (MP9-1, MP9_rGO-1/0.5). TEM images for Pt-NPs are shown on the left and for Pt-NP@rGO composites on the right. The rGO sheets on which the Pt-NP are deposited are clearly seen by their wrinkles at lower magnification (e.g., Figures S10, S12, S16, S17, S19, S25, and S27 in the Supplementary Information).

2.4. Electrochemical Catalysis

The electrochemical performance of obtained Pt-NP@rGO for the ORR was examined with commercial Pt/C 60% as internal benchmark material in comparison, to reduce deviations by the use of an external standard. As samples, MP4_rGO-1/1, MP5_rGO-2/1, MP9_rGO-1/0.5, and MOP5_rGO-1/1 were chosen because of their low size and homogeneity, as depicted in Figure 4. The cyclic voltammogram (CV) curves were recorded in N_2 -saturated 0.1 M HClO_4 , with a sweep rate of 20 mV s^{-1} and, after 50 activation cycles, against reversible hydrogen electrode (RHE, Figure 4a). Afterward, ORR polarization curves (linear sweep voltammetry (LSV)) with a sweep rate of 10 mV s^{-1} were recorded in O_2 -saturated 0.1 M HClO_4 . These measurements were repeated three times each, and the respective combined average CVs and LSVs are shown in Figure 4a,b. The electrochemical surface area (ECSA) was determined by integrating the hydrogen underpotential deposition (H_{upd}) charge (H_{upd} charge to surface area conversion constant: $210 \mu\text{C cm}^{-2}$) in the obtained CVs, and, with the obtained LSVs, mass-specific activities (MAS) at 0.9 V were

calculated. The obtained ECSA and MA are compared in Table 2 to the results of Pt-NPs deposited on rGO via different reaction methods from previous studies of Badam et al. [34], Daş et al. [35], and Teran-Salgadon et al. [36].

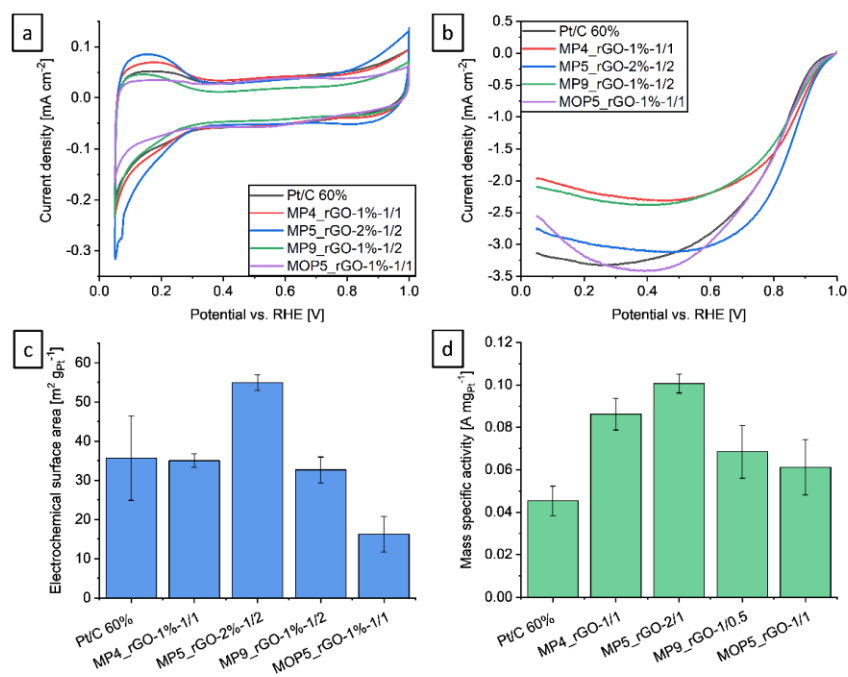


Figure 4. Results obtained via electrochemical measurements: (a) averaged cyclic voltammetry (CV) in N₂-atmosphere and at 20 mV s⁻¹ sweep rate of the four samples **MP4_rGO-1/1**, **MP5_rGO-2/1**, **MP9_rGO-1/0.5**, **MOP5_rGO-1/1**, and a Pt/C 60% standard material; (b) averaged oxygen reduction reaction (ORR) polarization curves (linear sweep voltammetry (LSV)) of the same samples in O₂-saturated atmosphere at 10 mV s⁻¹ sweep rate. From these data, (c) the electrochemical surface area (ECSA) and (d) the mass-specific activity (MA) at 0.9 V were calculated.

Table 2. Electrochemical surface area (ECSA) and mass-specific activity (MA) of Pt-NP@rGO synthesized with and without IL.

Sample Name	IL Used	ECSA ¹ [m ² g _{Pt} ⁻¹]	MA ¹ [mA mg _{Pt} ⁻¹]
60% Pt/C	-	36 ± 11	45 ± 7
MP4_rGO-1/1	[Ph ₂ -MeImC ₄][NTf ₂]	35 ± 2	86 ± 7
MP5_rGO-2/1	[Ph ₂ -MeImC ₄][NTf ₂]	55 ± 2	101 ± 4
MP9_rGO-1/0.5	[Ph ₂ -MeImC ₄][NTf ₂]	33 ± 3	68 ± 12
MOP5_rGO-1/1	[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	16 ± 5	61 ± 13
Pt-TMIM-rGO [34]	[C ₁₂ ImC ₁][GO]	56.8	346
Pt/rGO (DMF) [35]	-	28.1	26
Pt/rGO (HYD) [35]	-	18.2	7
Pt/rGO [36]	-	14.0	92

¹ Standard deviation obtained by three measurements (see Materials and Methods, Section 4.3).

All CVs of the materials, shown in Figure 4a, have well-pronounced underpotential hydrogen deposition-desorption areas between 0.05 V and 0.40 V, with **MP4_rGO-1/1** and **MP5_rGO-2/1** having a larger area than the commercial Pt/C catalyst. No contaminations or side reactions are recognizable in the CVs. The calculated ECSA, shown in Figure 4c,

reveals the highest value for **MP5_rGO-2/1**, with a 1.5-fold increase, compared with Pt/C 60%, while the other samples show similar values as the benchmark material. This shows that rGO can be effectively used as in situ carbon source, in addition to the most commonly used Vulcan XC-72R, which is only added for preparing the catalyst ink. The ORR polarization curves (Figure 4b) of the samples show better onset potentials than the benchmark material and different current density plateaus between 0.20 V and 0.60 V. The presented materials reach their respective plateau at higher voltages but at lower currents than Pt/C 60%. From the LSVs the mass-specific activity (MA) is calculated (Figure 4d). The highest MA is achieved by **MP5_rGO-2/1**, with a promising twofold increase, compared with the Pt/C 60% benchmark, while **MP4_rGO-1/1**, **MP9_rGO-1/0.5**, and **MOP5_rGO-1/1** also show an increase of more than 1.8-fold, 1.4-fold, and 1.25-fold, respectively, demonstrating a better performance of Pt-NP@rGO for ORR than Pt/C 60%. Calculated Tafel plots of the samples, shown in Figure S29 in the Supplementary Information, are similar to the Tafel plot of Pt/C 60% and indicate a four-electron pathway, with the adsorption of oxygen as a rate-limiting step [37]. The Koutecký–Levich plot calculated from LSVs of **MP4_rGO-1/1** at different rotation speeds (Figures S30 and S31 in the Supplementary Information) also shows a dominant four-electron pathway toward the ORR process.

A comparison of previous research on Pt-NP@rGO shows the highest ECSA and MA for Pt-NP decorated on tetradecyl-methyl-imidazolium ionic liquid-treated graphene (Pt-TMIm-rGO) by Badam et al. [34], albeit with a similar ECSA to the $55 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ of **MP5_rGO-2/1**. Notably, the **MP_rGO** samples have higher ECSA values, compared with the results of the Pt/rGO probes of Daş et al. [35] and Teran-Salgadon et al. [36], much higher MA values than obtained by Daş et al. [35] and similar to slightly smaller MA values than given by Teran-Salgadon et al. [36]. From the comparison, it becomes evident that ILs can significantly increase the catalytic activity of Pt-NP@rGO samples.

2.5. Stability Testing

MP4_rGO-1/1, the most active sample for ORR, was further analyzed with an electrochemical stability test. After the material was activated via CV (20 cycles), 5k cycles between 0.5 and 1.0 V_{RHE} were carried out. The obtained LSVs and calculated MA after activation and after 5k cycles are shown in Figure 5 and in Table 3.

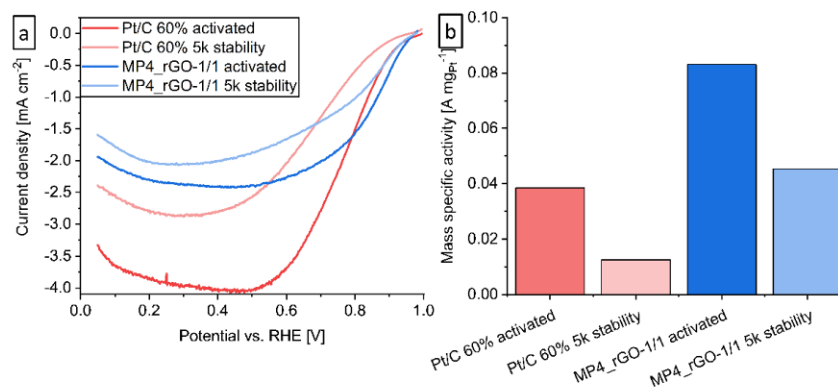
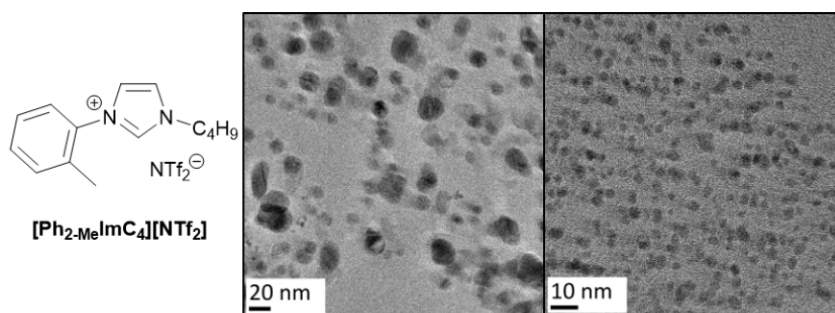


Figure 5. Electrochemical activity of the sample **MP4_rGO-1/1** and Pt/C 60% as reference: (a) obtained linear sweep voltammetry at 10 mV s^{-1} sweep rate after the activation and after 5k cycles; (b) calculated mass-specific activity at 0.9 V after activation and after 5k cycles.

Table 3. Mass-specific activity at 0.9 V of the sample **MP4_rGO-1/1** after activation and after 5k cycles.

Sample	MA [mA mg _{Pt} ^{−1}]
Pt/C 60% activated	38
Pt/C 60% stability after 5k cycles	13
MP4_rGO-1/1 activated	83
MP4_rGO-1/1 stability after 5k cycles	45

The LSV of **MP4_rGO-1/1** after 5k cycles shows a decrease in MA, by roughly 45%, while Pt/C 60% loses more than 60% of MA. The activity loss of the sample can be explained with the aid of TEM images obtained after the stability test, shown in Figure 6. When compared with the freshly prepared NPs (Figure 3), the Pt-NP sample lost its small-size homogeneity, with also larger NPs, for which sizes of over 20 nm were clearly visible. Since this increase in size was not observed via PXRD and TEM for dried Pt-NPs, which were stored in air at room temperature for half a year and up to one year, we assume that this NP growth is linked to the ORR.

**Figure 6.** TEM images of the sample **MP4_rGO-1/1** obtained after 5k stability test. Images were measured with an FEI Titan 80–300 TEM.

We conclude that the NPs can be detached from the stabilizing rGO support during potential cycling and start to agglomerate, losing their electrochemical activity. Since small Pt-NPs remain on the GC surface and show electrochemical activity, the exact position of the NP on the rGO might have an influence on this process, with NPs attached to inner layers of the rGO being more stable. Although not visible, in images with small Pt-NPs, the resolution to depict the rGO can be difficult because stacked or strongly wrinkled rGO sheets might have been removed during ink preparation or electrocatalytic reactions. A complete detachment of Pt-NPs of the rGO would be unlikely because the activity loss would be much stronger with more NP agglomerates and no small NPs detectable.

3. Conclusions

Small Pt-nanoparticles (Pt-NPs) as dispersed in ionic liquids and in situ deposited on reduced graphite oxide (rGO) (Pt-NP@rGO) can be obtained during a fast and effective microwave-assisted thermal decomposition of (MeCp)PtMe₃ without and with rGO added and tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs), as solvent and stabilizer. The particle size of the obtained Pt-NPs can vary slightly, depending on the TAAIL, and lies between 2 ± 1 nm and 6 ± 2 nm. Independent of the particle size, the Pt-NPs build dense aggregates. When comparing the TAAILs as reaction media with each other, the length of the alkyl chain or the aryl group only has an insignificant effect on the obtained particle size and aggregation.

For samples containing rGO, TEM images show that Pt-NPs build a layer on top of the rGO surface and maintain a homogenous size. In addition, no particle aggregation is observable, which demonstrates that rGO effectively anchors the obtained NPs and

prevents their agglomeration. Pt-NPs and Pt-NP@rGO samples show good stability over at least 12 months, with no increase in particle size and no further agglomeration observable.

Pt-NP@rGO samples on glassy carbon electrodes for the oxygen reduction reaction (ORR) exhibit an up to a twofold increase in electrochemical surface area (ECSA) and mass-specific activity (MA), compared with Pt/C 60%. **MP5_rGO-2/1** achieved the best performance of the analyzed Pt-NP@rGO samples, which all appear promising for ORR and are worthy of further investigation. Since Pt-NP sizes between 2 nm and 3 nm are known to be the most active size range for ORR, and TAAILs make this size range readily available, their use as reaction media for Pt-NP preparation asks for further investigations. An organometallic Pt precursor and TAAILs in the presence of carbon support, in combination with microwave-induced heating, offer fast access to Pt-based electrocatalysts on the nanoscale.

4. Materials and Methods

4.1. Chemicals and Equipment

The following chemicals were received from commercial sources: Pt/C (60 wt% Pt on Vulcan XC-72R, Sigma-Aldrich), Nafion 1100 W (Sigma-Aldrich), n-butyllithium (1.6 mol L^{−1} in hexane, Acros organics), methyllithium (1.6 mol L^{−1} in diethyl ether, Sigma-Aldrich), 1,2-dibromoethane (>98%, Fluka), potassium hexachloridoplatinate (IV) (97%, BLDpharm), potassium iodide (USP, BP, Ph. Eur. pure, pharma grade, PanReac Applichem), methylcyclopentadienyl dimer (95%, Acros Organics), and perchloric acid (70%, ACS reagent, Sigma-Aldrich). All chemicals were used as received without further purification.

Thermally reduced graphite oxide (rGO) was prepared in a two-step oxidation–thermal reduction process using natural graphite (type KFL 99.5 from AMG Mining AG, former Kropfmühl AG, Passau, Germany). The graphite oxidation procedure of Hummers and Offeman [28] was followed. rGO was obtained at a reduction temperature of 400 °C from graphite oxide. For further information, also see our previous studies [21,25].

Tuneable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) were obtained in a two-step synthesis at the group of Prof. Thomas Strassner, Technische Universität, Dresden. The first step was the alkylation of the aryl imidazoles by bromoalkanes to build the IL cations. As the second step, the anion (bromide) was exchanged with LiNTf₂. For detailed information, see Supporting Information in Refs. [15,30].

(η^5 -methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum(IV) ((MeCp)PtMe₃) was synthesized and characterized after a method described by Xue et al. [13,33].

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were performed with a JEOL-2100 Plus, a Zeiss LEO912, and an FEI Titan 80–300 TEM at 200 kV, 120 kV, and 300 kV accelerating voltage, respectively. The samples were prepared using 200 μ m carbon-coated copper grids. Briefly, 0.05 mL of the NP/IL dispersion was dissolved in a 0.5 mL acetonitrile (ACN), and one drop of the diluted dispersion was placed on the grid. After 30 min, the grid was washed with 3 mL ACN and air dried. The images were analyzed by Gatan Microscopy Suite version 3.3, and the particle size distribution was determined from at least 200 individual particles at different positions on the TEM grid, with the same magnifications.

Powder X-ray diffractograms (PXRDs) were measured at ambient temperature on a Bruker D2-Phaser using a flat sample holder and Cu-K α radiation (λ = 1.54182 Å, 35 kV). Diffrac.Eva V4.2 was used to evaluate PXRD data. Particle sizes were calculated with the Scherrer equation (Equation (1)) as follows:

$$L = K \times \lambda / (\Delta(2\theta) \times \cos \theta_0) \quad (1)$$

where L is the average crystallite size, K is the dimensionless shape factor, λ is the wavelength, $\Delta(2\theta)$ is the full width at half maximum (FWHM) in radians, and θ is the Bragg angle.

A CEM-Discover SP microwave setup, with a power range of 0–300 W ($\pm$ 30 W) was used for all microwave reactions. Thermogravimetric analysis (TGA) was conducted with

a Netzsch TG 209 F3 Tarsus device, equipped with an Al crucible applying a heating rate of 5 °C/min under a synthetic air atmosphere.

4.2. Synthesis of Pt-NPs in IL

As a general approach to obtain Pt-NPs, (MeCp)PtMe₃ was put in a 10 mL microwave vessel and dispersed in the corresponding IL. The necessary amount of Pt precursor compared with IL was determined by the wt% of obtained Pt-NPs in IL with 100% conversion, which was set between 1 wt% and 2 wt%. The general batch size was further customized with roughly 300 mg, 500 mg, and 1.00 g IL. The dispersion was stirred for at least 6 h and then heated in the microwave (200 °C, 40 W, 10 min holding time). Afterward, 3 mL acetonitrile was added to the black dispersion, mixed, and centrifuged. The clear liquid phase was removed. This washing process was repeated until a colorless, clean solution could be removed (mostly four times). The residue was dried in a high vacuum, to obtain pure Pt-NPs. A list of all obtained Pt-NPs can be found in Table S1 in the Supplementary Information.

For the synthesis of Pt-NPs in IL with rGO, 0.5 wt% to 1 wt% rGO was additionally added into the microwave vessel, stirred overnight, and sonicated for 3 h. The following steps were carried out as mentioned before.

4.3. Electrochemical Measurements

For all measurements, a similar setup and procedure as in Beermann et al. were used [38]. A conventional three-electrode cell, with a Pt gauze as a counter electrode (Pt furled Pt 5 × 5 cm² mesh), a reference electrode (reversible hydrogen electrode = RHE), and a glassy carbon-working electrode (5 mm diameter), was used. The working electrode was always lowered into the electrolyte under potential control at 0.05 V_{RHE}. For all measurements, a 0.1 M HClO₄ electrolyte solution, diluted from 70% concentrated HClO₄ with Milli-Q water, was used. For monitoring, BioLogics potentiostats SP-150 or SP-200 were used.

Fresh inks were prepared from the NPs as the electrochemically active material. For the Pt-NP@rGO inks, NPs containing 1 mg Pt were mixed with 0.5 mL isopropanol, 2.5 mL water, and 10 µL nafion 5% and sonicated for at least 30 min. Since the samples already contained rGO as carbon support, the catalyst ink did not contain additional carbon. Next, 10 µL of the ink was deposited onto the working electrode, to achieve a loading of 10 µg_{Pt} cm⁻², and dried for 10 min.

After the electrolyte was purged with N₂ for 20 min, the electrochemical activation was performed via potential cycling between 0.050 and 0.925 V_{RHE}, with a scan rate of 100 mV s⁻¹ for 50 cycles under a N₂-protected atmosphere. The H-adsorption-based electrochemically active surface area (ECSA) was determined, with the last cycle recorded as 20 mV s⁻¹, before the activity measurements were selected. The cyclic voltammetry (CV) was carried out by cycling between 0.05 and 1.0 V_{RHE}, with a scan rate of 20 mV s⁻¹, under a N₂ atmosphere. The charge values (Q_H) were calculated by integrating the respective CV between 0.05 V and 0.4 V. The measured Q_H values were normalized with respect to the theoretical value of Q_H^{theo} = 210 µC cm⁻², which is assuming a one-electron transfer between one H atom and one Pt atom. To determine the catalytic activity of the catalysts, linear sweep voltammetry (LSV) was measured in an oxygen saturated electrolyte (after 15 min of bubbling) in a potential range between 0.05 and 1.0 V_{RHE}, with a scan rate of 10 mV s⁻¹ and a rotation speed of 1600 rpm. These measurements were repeated three times. The kinetic currents were calculated using (Equation (2)) as follows:

$$I_k = (I_{lim} \times I) / (I_{lim} - I) \quad (2)$$

where I is the measured current density, I_{lim} is determined in the diffusion-limited current area, and I_k is the calculated kinetic current density. All presented current densities are iR corrected, where the uncompensated ohmic resistance (R) was determined by potential electrochemical impedance spectroscopy (PEIS), at 0.4 V_{RHE}. Additional rotation speeds of 225, 400, 625, 900, and 1225 rpm were measured for the sample **MP4_rGO-1/1**.

Stability measurements were performed via potential cycling between 0.5 and 1.0 V_{RHE}, with a scan rate of 50 mV s^{−1}, in N₂-saturated 0.1 M HClO₄, with 0 rpm. In total, 5k cycles were carried out. Before and after each stability protocol, three CV cycles between 0.05 and 1.0 V_{RHE} at a scan rate of 100 mV s^{−1} were recorded, followed by oxygen bubbling (15 min) and LSV, in a potential range between 0.05 and 1.0 V_{RHE}, with a scan rate of 10 mV s^{−1} and a rotation speed of 1600 rpm.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded. S1. Pt-NP and Pt-NP@rGO characterization; S2. Powder X-ray diffractograms (PXRDs); S3. Transmission electron microscopy (TEM) images of Pt-NP and Pt-NP@rGO samples; S4. TGA measurements of selected Pt@rGO samples; S5. Electrocatalytic investigations of Pt@rGO samples.

Author Contributions: Conceptualization, C.J. and D.W.; methodology, D.W.; validation, D.W. and M.S.; formal analysis, D.W.; investigation, D.W., S.L., W.J., M.S. and S.R.; resources, C.J. and T.S.; data curation, D.W.; writing—original draft preparation, D.W.; writing—review and editing, C.J., M.S. and T.S.; visualization, D.W.; supervision, C.J.; project administration, C.J.; funding acquisition, C.J. and T.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The research of C.J. was supported by a joint National Natural Science Foundation of China–Deutsche Forschungsgemeinschaft (NSFC-DFG) project (DFG JA466/39-1). T.S. is grateful for funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1708, STR 526/20-1/2).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: We thank Rolf Mülhaupt and his group for providing the rGO material. We are grateful to Harry Biller for helpful discussions and Dennis Woschko for the TGA measurements. Access to the infrastructure at the Ernst Ruska-Centre, Forschungszentrum Jülich is gratefully acknowledged.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interest or personal relationship that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Li, M.; Zhao, Z.; Cheng, T.; Fortunelli, A.; Chen, C.-Y.; Yu, R.; Zhang, Q.; Gu, L.; Merinov, B.; Lin, Z.; et al. Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction. *Science* **2016**, *354*, 1414–1419. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
2. Mahata, A.; Nair, A.S.; Pathak, B. Recent advancements in Pt-nanostructure-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4835–4863. [\[CrossRef\]](#)
3. Lai, J.; Guo, S. Design of Ultrathin Pt-Based Multimetallic Nanostructures for Efficient Oxygen Reduction Electrocatalysis. *Small* **2017**, *13*, 1702156. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
4. Calderón, J.C.; Ndzu, L.; Bladergroen, B.J.; Pasupathi, S. Catalytic activity of carbon supported-Pt-Pd nanoparticles toward the oxygen reduction reaction. *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 10551–10560. [\[CrossRef\]](#)
5. Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594–3657. [\[CrossRef\]](#)
6. Bao, J.; Wang, J.; Zhou, Y.; Hu, Y.; Zhang, Z.; Li, T.; Xue, Y.; Guo, C.; Zhang, Y. Anchoring ultrafine PtNi nanoparticles on N-doped graphene for highly efficient hydrogen evolution reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4961–4969. [\[CrossRef\]](#)
7. Chen, H.; Wang, G.; Gao, T.; Chen, Y.; Liao, H.; Guo, X.; Li, H.; Liu, R.; Dou, M.; Nan, S.; et al. Effect of Atomic Ordering Transformation of PtNi Nanoparticles on Alkaline Hydrogen Evolution: Unexpected Superior Activity of the Disordered Phase. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5036–5045. [\[CrossRef\]](#)
8. Zhang, H.; Bo, X.; Guo, L. Electrochemical preparation of Pt nanoparticles supported on porous graphene with ionic liquids: Electrocatalyst for both methanol oxidation and H₂O₂ reduction. *Electrochim. Acta* **2016**, *201*, 117–124. [\[CrossRef\]](#)
9. Cao, Y.; Yang, Y.; Shan, Y.; Huang, Z. One-Pot and Facile Fabrication of Hierarchical Branched Pt-Cu Nanoparticles as Excellent Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5998–6003. [\[CrossRef\]](#)
10. Ouyang, Y.; Cao, H.; Wu, H.; Wu, D.; Wang, F.; Fan, X.; Yuan, W.; He, M.; Zhang, L.Y.; Li, C.M. Tuning Pt-skinned PtAg nanotubes in nanoscales to efficiently modify electronic structure for boosting performance of methanol electrooxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *265*, 118606. [\[CrossRef\]](#)

11. Xie, C.; Niu, Z.; Kim, D.; Li, M.; Yang, P. Surface and Interface Control in Nanoparticle Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1184–1249. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
12. Rück, M.; Bandarenka, A.; Calle-Vallejo, F.; Gagliardi, A. Oxygen Reduction Reaction: Rapid Prediction of Mass Activity of Nanostructured Platinum Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 4463–4468. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
13. Marquardt, D.; Barthel, J.; Braun, M.; Ganter, C.; Janiak, C. Weakly-coordinated stable platinum nanocrystals. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7607–7615. [\[CrossRef\]](#)
14. Wegner, S.; Janiak, C. Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 65. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
15. Schmolke, L.; Lerch, S.; Bülow, M.; Siebels, M.; Schmitz, A.; Thomas, J.; Dehm, G.; Held, C.; Strassner, T.; Janiak, C. Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids. *Nanoscale* **2019**, *11*, 4073–4082. [\[CrossRef\]](#)
16. Ahrens, S.; Peritz, A.; Strassner, T. Tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs): The next generation of ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7908–7910. [\[CrossRef\]](#)
17. Pärvulescu, V.I.; Hardacre, C. Catalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665. [\[CrossRef\]](#)
18. Migowski, P.; Machado, G.; Texeira, S.R.; Alves, M.C.M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4814–4821. [\[CrossRef\]](#)
19. He, F.-G.; Yin, J.-Y.; Sharma, G.; Kumar, A.; Stadler, F.J.; Du, B. Facile Fabrication of Hierarchical rGO/PANI@PtNi Nano-composite via Microwave-Assisted Treatment for Non-Enzymatic Detection of Hydrogen Peroxide. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1109. [\[CrossRef\]](#)
20. Marquardt, D.; Beckert, F.; Pennetreau, F.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Riant, O.; Hermans, S.; Barthel, J.; Janiak, C. Hybrid materials of platinum nanoparticles and thiol-functionalized graphene derivatives. *Carbon* **2014**, *66*, 285–294. [\[CrossRef\]](#)
21. Schmitz, A.; Schütte, K.; Ilievski, V.; Barthel, J.; Burk, L.; Mülhaupt, R.; Yue, J.; Smarsly, B.; Janiak, C. Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2474–2483. [\[CrossRef\]](#)
22. Kim, I.G.; Nah, I.W.; Oh, I.-H.; Park, S. Crumpled rGO-supported Pt-Ir bifunctional catalyst prepared by spray pyrolysis for unitized regenerative fuel cells. *J. Power Sour.* **2017**, *364*, 215–225. [\[CrossRef\]](#)
23. Lee, G.; Shim, J.H.; Kang, H.; Nam, K.M.; Song, H.; Park, J.T. Monodisperse Pt and PtRu/C₆₀ hybrid nanoparticles for fuel cell anode catalysts. *Chem. Commun.* **2009**, 5036–5038. [\[CrossRef\]](#)
24. Hao, Y.; Wang, X.; Zheng, Y.; Shen, J.; Yuan, J.; Wang, A.-J.; Niu, L.; Huang, S. Size-controllable synthesis of ultrafine PtNi nanoparticles uniformly deposited on reduced graphene oxide as advanced anode catalysts for methanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 9303–9311. [\[CrossRef\]](#)
25. Marquardt, D.; Vollmer, C.; Thomann, R.; Steurer, P.; Mülhaupt, R.; Redel, E.; Janiak, C. The use of microwave irradiation for the easy synthesis of graphene-supported transition metal nanoparticles in ionic liquids. *Carbon* **2011**, *49*, 1326–1332. [\[CrossRef\]](#)
26. Zhang, B.; Ning, W.; Zhang, J.; Qiao, X.; Zhang, J.; He, J.; Liu, C.-Y. Stable dispersions of reduced graphene oxide in ionic liquids. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5401–5403. [\[CrossRef\]](#)
27. Öztürk, S.; Xiao, Y.-X.; Dietrich, D.; Giesen, B.; Barthel, J.; Ying, J.; Yang, X.-Y.; Janiak, C. Nickel nanoparticles supported on a covalent triazine framework as electrocatalyst for oxygen evolution reaction and oxygen reduction reactions. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2020**, *11*, 770–781. [\[CrossRef\]](#)
28. Hummers, W.S., Jr.; Offeman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339. [\[CrossRef\]](#)
29. Lerch, S.; Strassner, T. Expanding the Electrochemical Window: New Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) with Dicyanamide Anions. *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 16251–16256. [\[CrossRef\]](#)
30. Lerch, S.; Strassner, T. Synthesis and Physical Properties of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs). *Chem.-Eur. J.* **2021**, *27*, 15554–15557. [\[CrossRef\]](#)
31. Thurier, C.; Doppelt, P. Platinum OMCVD processes and precursor chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 155–169. [\[CrossRef\]](#)
32. Lubers, A.M.; Muhich, C.L.; Anderson, K.M.; Weimer, A.W. Mechanistic studies for depositing highly dispersed Pt nanoparticles on carbon by use of trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV) reactions with O₂ and H₂. *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17*, 85. [\[CrossRef\]](#)
33. Xue, Z.; Strouse, M.J.; Shuh, D.K.; Knobler, C.B.; Kaesz, H.D.; Hicks, R.F.; Williams, R.S. Characterization of (methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum and low-temperature organometallic chemical vapor deposition of platinum metal. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8779–8784. [\[CrossRef\]](#)
34. Badam, R.; Vedarajan, R.; Okaya, K.; Matsutani, K.; Matsumi, N.J. Ionic Liquid Mediated Decoration of Pt Nanoparticles on Graphene and Its Electrocatalytic Characteristics. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 36515. [\[CrossRef\]](#)
35. Daş, E.; Öztürk, A.; Bayrakçeken Yurtcan, A. Electrocatalytic Application of Platinum Nanoparticles Supported on Reduced Graphene Oxide in PEM Fuel Cell: Effect of Reducing Agents of Dimethylformamide or Hydrazine Hydrate on the Properties. *Electroanalysis* **2021**, *33*, 1721–1735. [\[CrossRef\]](#)
36. Teran-Salgado, E.; Bahena-Urbe, D.; Márquez-Aguilar, P.A.; Reyes-Rodríguez, J.L.; Cruz-Silva, R.; Solorza-Feria, O. Platinum nanoparticles supported on electrochemically oxidized and exfoliated graphite for the oxygen reduction reaction. *Electrochim. Acta* **2019**, *298*, 172–185. [\[CrossRef\]](#)

-
37. Holewinski, A.; Linic, S. Elementary Mechanisms in Electrocatalysis: Revisiting the ORR Tafel Slope. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, H864–H870. [[CrossRef](#)]
 38. Beermann, V.; Gocyla, M.; Kühl, S.; Padgett, E.; Schmies, H.; Goerlin, M.; Erini, N.; Shviro, M.; Heggen, M.; Dunin-Borkowski, R.E.; et al. Tuning the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Shape-Controlled Pt-Ni Nanoparticles by Thermal Annealing—Elucidating the Surface Atomic Structural and Compositional Changes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16536–16547. [[CrossRef](#)]

Supporting Information

The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts

Dennis Woitassek¹, Swantje Lerch², Wulv Jiang³, Meital Shviro*³, Stefan Roitsch⁴, Thomas Strassner*², and Christoph Janiak*^{1, §}

Address:

¹*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany,*

²*Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany,*

³*Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research, IEK-14: Electrochemical Process Engineering, 52425 Jülich, Germany,*

⁴*Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, 50939 Köln, Germany,*

Email:

Christoph Janiak - janiak@uni-duesseldorf.de*

Meital Shviro m.shviro@fz-juelich.de*

Thomas Strassner thomas.strassner@tu-dresden.de*

** Corresponding author*

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

S1. Pt-NP and Pt-NP@rGO characterization

Table S1. Platinum nanoparticles (Pt-NPs) obtained in different tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) with the corresponding wt% Pt and wt% of reduced graphite oxide (rGO). For comparison, Pt-NPs in [BMIm][NTf₂] (M4) were synthesized.

Sample name X/Y = wt% Pt/rGO	IL/TAAIL	wt% Pt ^a (X/-)	wt% rGO ^a (-/Y)	Crystallite size ^b [nm]	Particle size ^c [nm]
M4-1	[MImC ₄][NTf ₂]	1	-	2 ± 1	1
M4_rGO-1/1	([BMIm][NTf ₂]) with M = methyl group	1	1	2	2 ± 1
MP4-1	[Ph _{2-Me} ImC _n][NTf ₂]	1	-	5	5 ± 1
MP4_rGO-1/1	with Ph _{2-Me} = <i>ortho</i> - methylphenyl group	1	1	3	3 ± 1
MP5-1		1	-	4	4 ± 1
MP5_rGO-2/1		2	1	2	2 ± 1
MP9-1		1	-	4	4 ± 1
MP9-2		2	-	3	2 ± 1
MP9_rGO-1/0.5		1	0.5	3	3 ± 1
MP11_rGO-1/1		1	1	5	5 ± 1
DMP5_rGO-1/1	[Ph _{2,4-Me} ImC _n][NTf ₂]	1	1	4	5 ± 1
DMP9-1	with Ph _{2,4-Me} = 2,4- dimethylphenyl group	1	-	4	3 ± 1
DMP9_rGO-1/1		1	1	5	6 ± 1
DMP11_rGO-1/1		1	1	3	3 ± 1
MOP5-1	[Ph _{4-OMe} ImC ₅][NTf ₂]	1	-	3	2 ± 1
MOP5_rGO-1/1	with Ph _{4-OMe} = <i>para</i> - methoxyphenyl group	1	1	6	5 ± 1
MOP9_rGO-1/1		1	1	8	10 ± 2
MOP11-1		1	-	11 ± 1	10 ± 2
MOP11_rGO-1/0.5		1	0.5	9 ± 1 ^d	3 ± 1

^a wt% in TAAIL dispersion. ^b Crystallite size obtained from powder X-ray diffraction (PXRD) using Scherrer equation. ^c Average particle size from transmission electron microscopy (TEM) measurements. At least 200 particles were used for size determination. See Materials and Methods in the main document for more information. ^d Note that a significant amount of strain on the lattice structure of the Pt particles or anisotropic defects can also be responsible for peak broadening in the powder diffraction patterns.

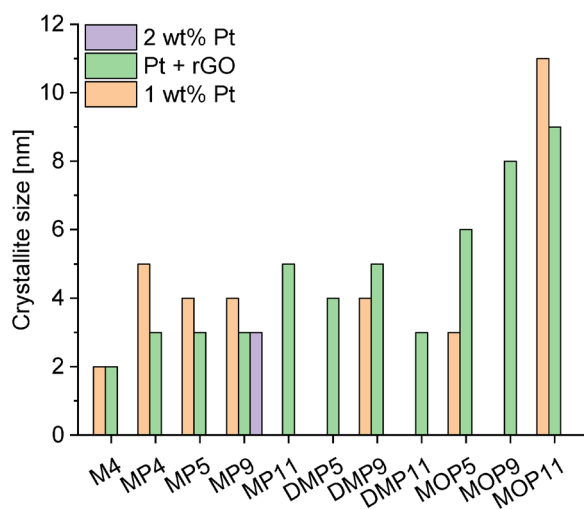


Figure S1. Crystallite sizes of Pt-NPs calculated via the Scherrer equation (Equation 1 in main text).

The synthesis and characterization of rGO can be found in the previous study of Schmitz et al. [1].

Table S2. CHNS elemental analysis of rGO and two Pt-NP@rGO samples.

	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	S [wt%]	IL-content [wt%]
rGO	82.11	0.49	0.42	0.69	-
MP4_rGO-1/1	41.72	1.10	1.49	1.60	5
MP5_rGO-2/1	38.45	1.25	1.52	2.12	8
MP9_rGO1/0.5	39.91	1.22	1.08	1.40	6
MOP5_rGO-1/1	48.62	1.51	2.02	2.62	10
MOP9_rGO-1/1	44.05	1.18	0.75	1.11	4

The sulfur impurity in rGO can be traced back to the oxidation of graphite with NaNO_3 , KMnO_4 , and H_2SO_4 . The increase in sulfur in Pt-NP@rGO composites is then due to the remaining traces of TAAIL with the sulfur-containing NTf_2 anion.

From the additional sulfur wt% to the carbon wt% in the composite samples, the IL content can be estimated. An IL content of 4 wt% to 9 wt% for the samples could be calculated.

Table S3. Stability of Pt-NPs after long-term storage.^a

Sample name	TAAIL	Crystallite size [nm]	Time after synthesis
MP4-1	[Ph _{2-Me} ImC ₄][NTf ₂]	5	1 d
		4	1.5 a
MP4_rGO-1/1	[Ph _{2-Me} ImC ₄][NTf ₂]	3	1 d
		3	0.5 a
MP5-1	[Ph _{2-Me} ImC ₅][NTf ₂]	4	1 d
		4	1.5 a
MP9-2	[Ph _{2-Me} ImC ₉][NTf ₂]	3	1 d
		3	1.5 a
MP9_rGO-1/0.5	[Ph _{2-Me} ImC ₉][NTf ₂]	3	1 d
		4	1 a
MP11_rGO-1/1	[Ph _{2-Me} ImC ₁₁][NTf ₂]	5	1 d
		4	1 a
DMP5_rGO-1/1	[Ph _{2,4-Me} ImC ₅][NTf ₂]	4	1 d
		4	1 a
DMP9-1	[Ph _{2,4-Me} ImC ₉][NTf ₂]	5	1 d
		5 ± 1	0.5 a
DMP9_rGO-1/1	[Ph _{2,4-Me} ImC ₉][NTf ₂]	4	1 d
		4	1 a
MOP9_rGO-1/1	[Ph _{4-OMe} ImC ₉][NTf ₂]	8	1 d
		8	0.5 a

^a Stored as dried material under air at room temperature.

S2. Powder X-ray diffractograms (PXRDs)

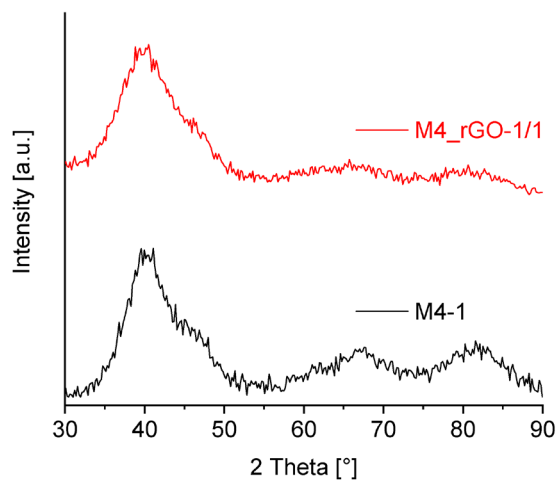


Figure S2. PXRD patterns of Pt-NPs obtained in [BMIm][NTf₂] (M4) with 1 wt% Pt (black) and 1 wt% Pt/rGO (red).

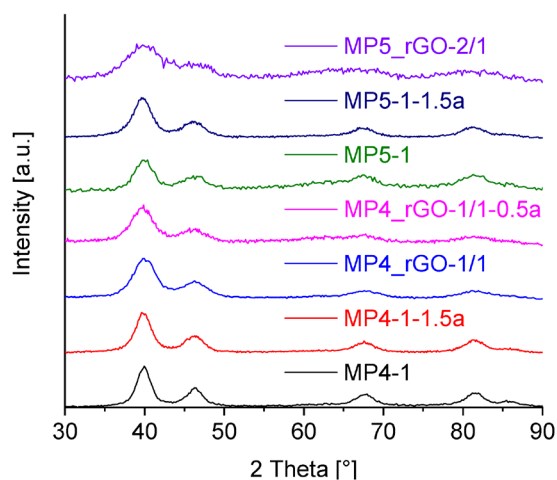


Figure S3. PXRD patterns of Pt-NPs obtained in $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_4][\text{NTf}_2]$ (MP4) with 1 wt% Pt (black), 1 wt% Pt of a 1.5-year-old sample (red), 1 wt% Pt/rGO each (blue), 1 wt% Pt/rGO each of a 0.5-year-old sample (pink), and in $\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_5[\text{NTf}_2]$ (MP5) with 1 wt% Pt (green), 1 wt% Pt of a 1.5-year-old sample (dark blue) and 2 wt% Pt/1 wt% rGO (violet).

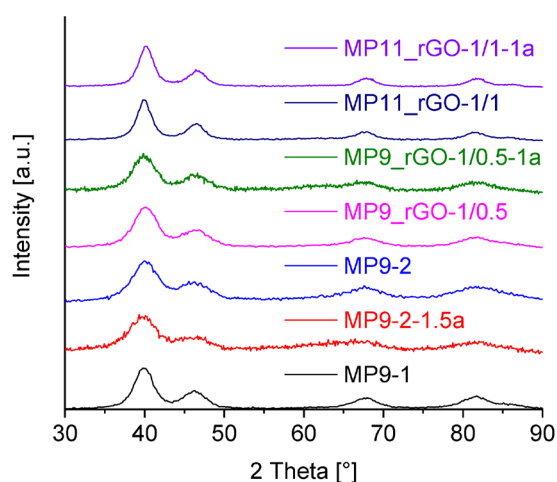


Figure S4. PXRD patterns of Pt-NP obtained in $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (MP9) with 1 wt% Pt (black), 2 wt% Pt of a 1.5-year-old sample (red), 2 wt% Pt (blue), 1 wt% Pt/0.5 wt% rGO (pink), 1 wt% Pt/0.5 wt% rGO of a 1-year-old sample (green), and in $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_{11}][\text{NTf}_2]$ (MP11) with 1 wt% Pt/rGO each (dark blue) and 1 wt% Pt/rGO each of a 1-year-old sample (violet).

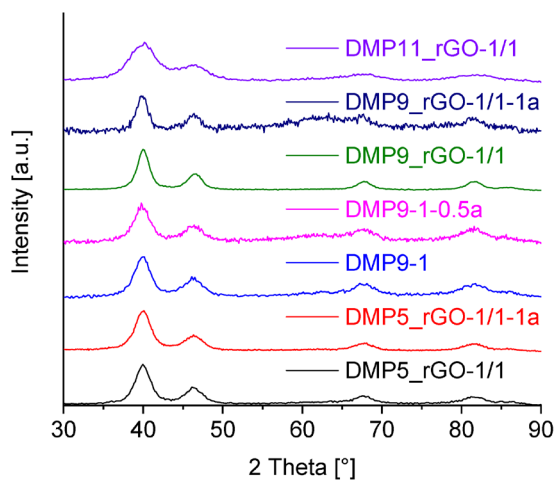


Figure S5. PXRD patterns of Pt-NP obtained in $[\text{Ph}_{2,4}\text{-MeImC}_5][\text{NTf}_2]$ (DMP5) with 1 wt% Pt/rGO each (black), 1 wt% Pt/rGO each of a 1-year-old sample (red), in $[\text{Ph}_{2,4}\text{-MeImC}_9][\text{NTf}_2]$ (DMP9) with 1 wt% Pt (blue), 1 wt% Pt of a 0.5-year-old sample (pink), 1 wt% Pt/rGO each (green), 1 wt% Pt/rGO each of a 1-year-old sample (dark blue), and in $[\text{Ph}_{2,4}\text{-MeImC}_{11}][\text{NTf}_2]$ (DMP11) with 1 wt% Pt/rGO each (violet).

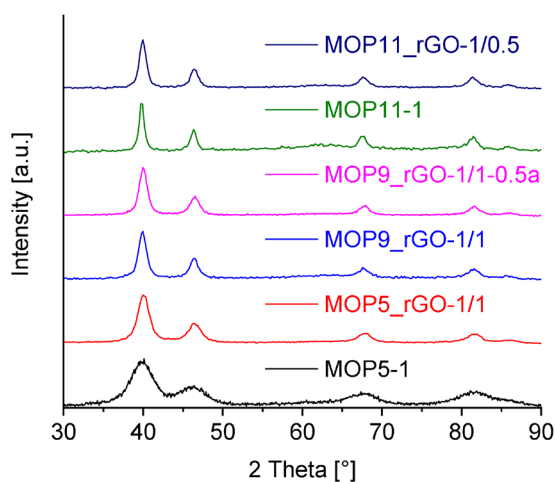


Figure S6. PXRD patterns of Pt-NP obtained in $[\text{Ph}_{4\text{-OMeImC}_5}][\text{NTf}_2]$ (MOP5) with 1 wt% Pt (black), 1 wt% Pt/rGO (red), in $[\text{Ph}_{4\text{-OMeImC}_9}][\text{NTf}_2]$ (MOP9) with 1 wt% Pt/rGO each (blue), 1 wt% Pt/rGO each of a 0.5-year-old sample (pink) and in $[\text{Ph}_{4\text{-OMeImC}_{11}}][\text{NTf}_2]$ (MOP11) with 1 wt% Pt (green) and 1 wt% Pt/0.5 wt% rGO (dark blue).

S3. Transmission electron microscopy (TEM) images of Pt-NP and Pt-NP@rGO samples

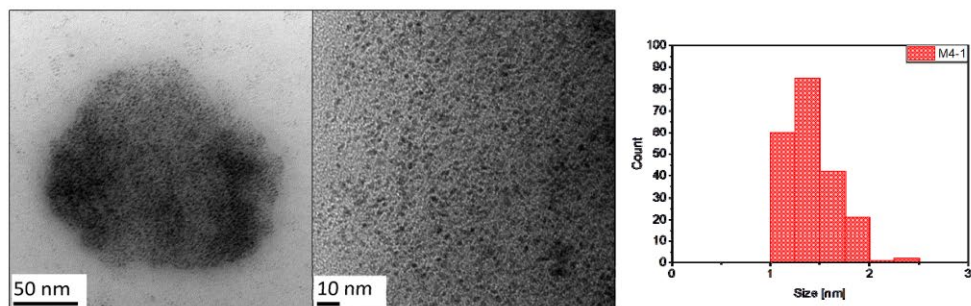


Figure S7. Sample **M4-1** obtained in [BMIm][NTf₂] (M4) with 1 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

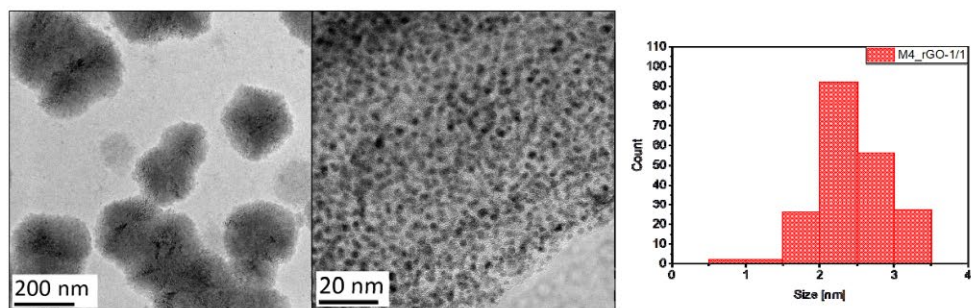


Figure S8. Sample **M4_rGO-1/1** obtained in [BMIm][NTf₂] (M4) with 1 wt% Pt/ rGO each (images with JEOL-2100 Plus).

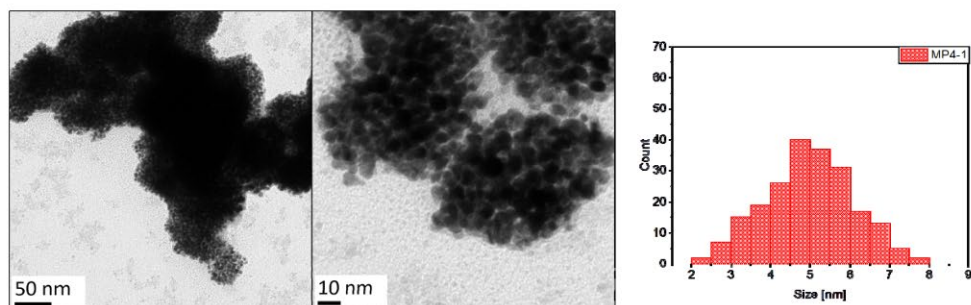


Figure S9. Sample **MP4-1** obtained in [Ph₂-MeImC₄][NTf₂] (MP4) with 1 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

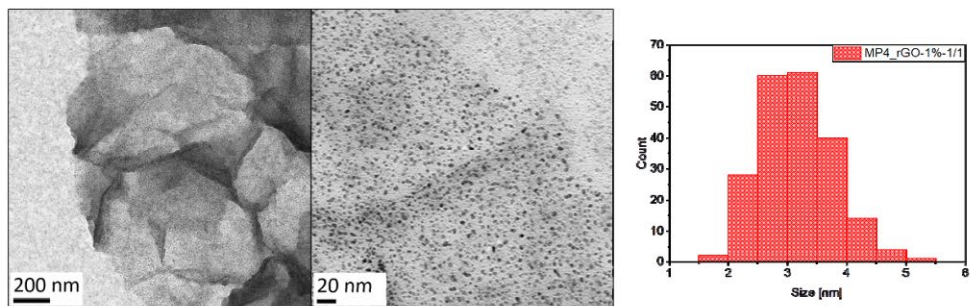


Figure S10. Sample **MP4_rGO-1/1** NP obtained in $[\text{Ph}_2\text{-MeImC}_4][\text{NTf}_2]$ (MP4) with 1 wt% Pt/rGO each (images with Zeiss LEO912).

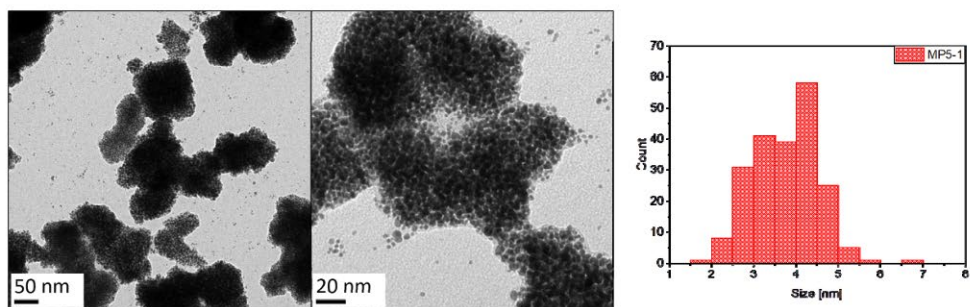


Figure S11. Sample **MP5-1** obtained in $[\text{Ph}_2\text{-MeImC}_5][\text{NTf}_2]$ (MP5) with 1 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

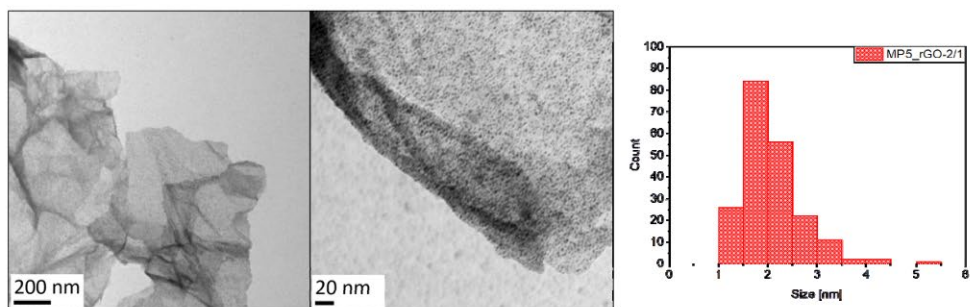


Figure S12. Sample **MP5_rGO-2/1** obtained in $[\text{Ph}_2\text{-MeImC}_5][\text{NTf}_2]$ (MP5) with 2 wt% Pt/ 1 wt% rGO (images with Zeiss LEO912).

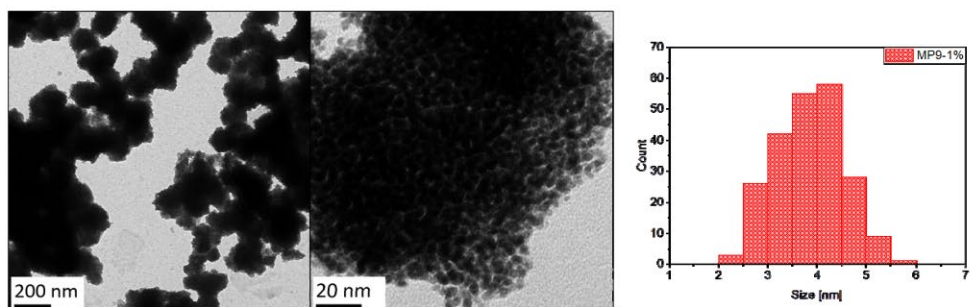


Figure S13. Sample **MP9-1** obtained in $[\text{Ph}_2\text{-MeImC}_9][\text{NTf}_2]$ (MP9) with 1 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

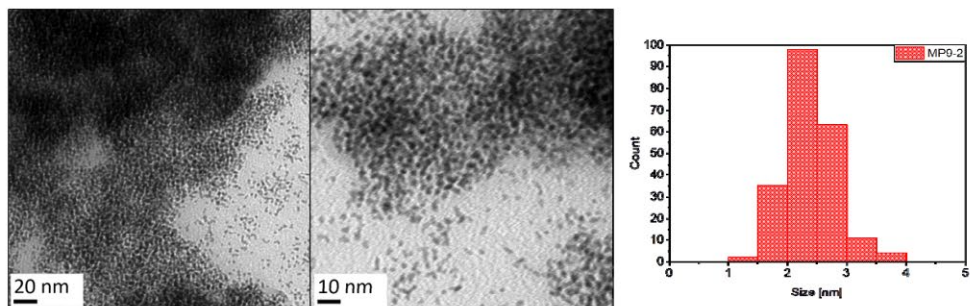


Figure S14. Sample **MP9-2** obtained in $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (MP9) with 2 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

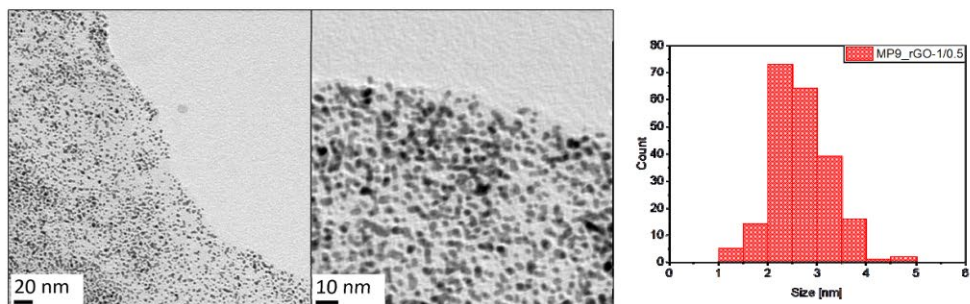


Figure S15. Sample **MP9_rGO-1/0.5** obtained in $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (MP9) with 1 wt% Pt/ 0.5 wt% rGO (images with Zeiss LEO912).

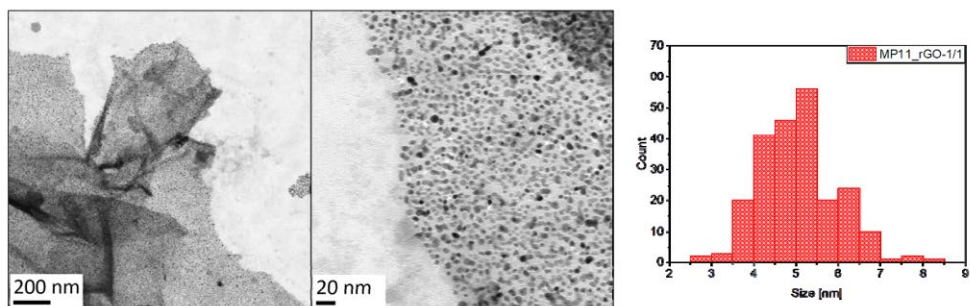


Figure S16. Sample **MP11_rGO-1/1** obtained in $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_{11}][\text{NTf}_2]$ (MP11) with 1 wt% Pt/ rGO each (images with Zeiss LEO912).

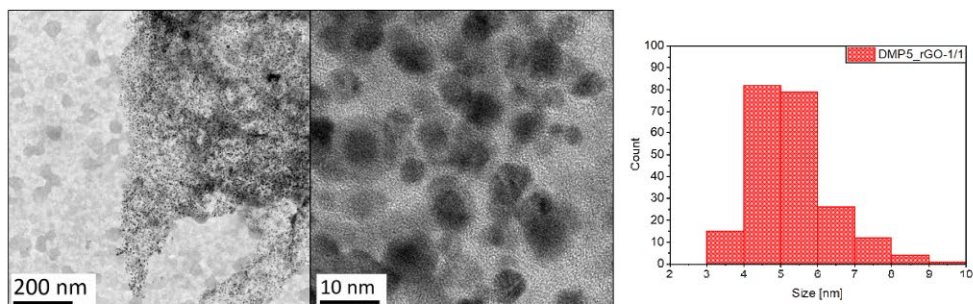


Figure S17. Sample **DMP5_rGO-1/1** obtained in $[\text{Ph}_{2,4-\text{Me}}\text{ImC}_5][\text{NTf}_2]$ (DMP5) with 1 wt% Pt/ rGO each (images with JEOL-2100 Plus).

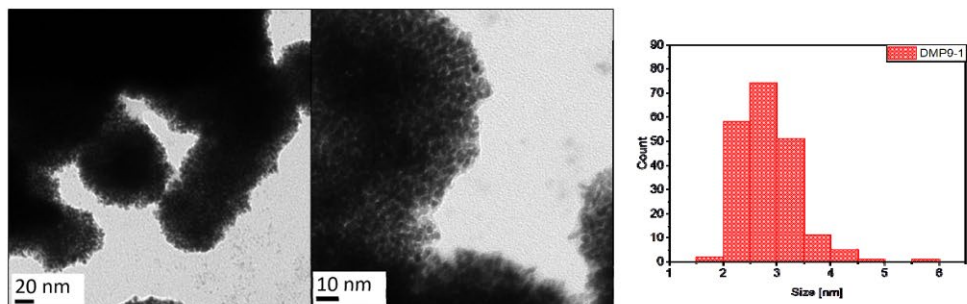


Figure S18. Sample **DMP9-1** obtained in $[\text{Ph}_{2,4\text{-Me}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (DMP9) with 1 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

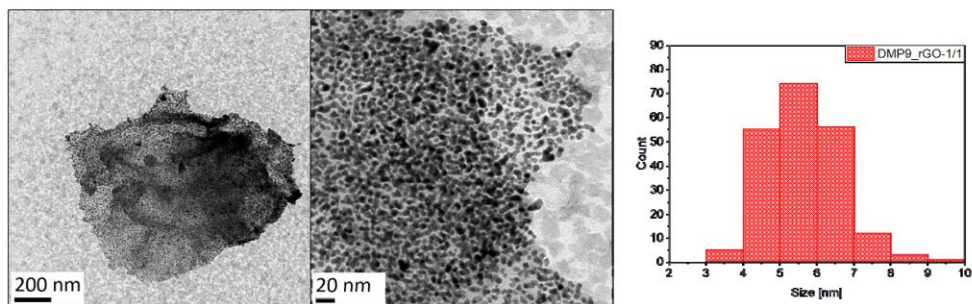


Figure S19. Sample **DMP9_rGO-1/1** obtained in $[\text{Ph}_{2,4\text{-Me}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (DMP9) with 1 wt% Pt/ rGO each (images with Zeiss LEO912).

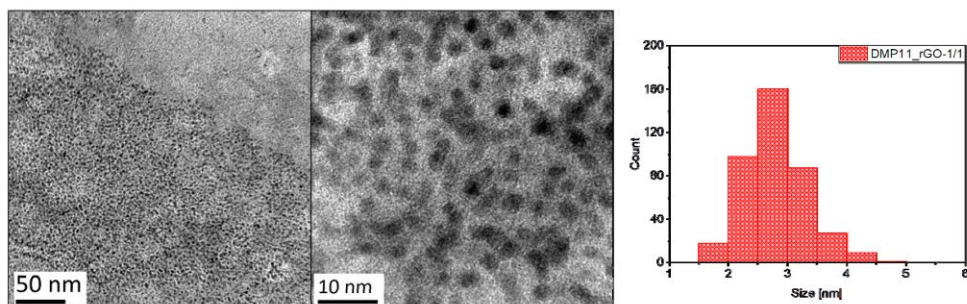


Figure S20. Sample **DMP11_rGO-1/1** obtained in $[\text{Ph}_{2,4\text{-Me}}\text{ImC}_{11}][\text{NTf}_2]$ (DMP11) with 1 wt% Pt/ rGO each (images with JEOL-2100 Plus).

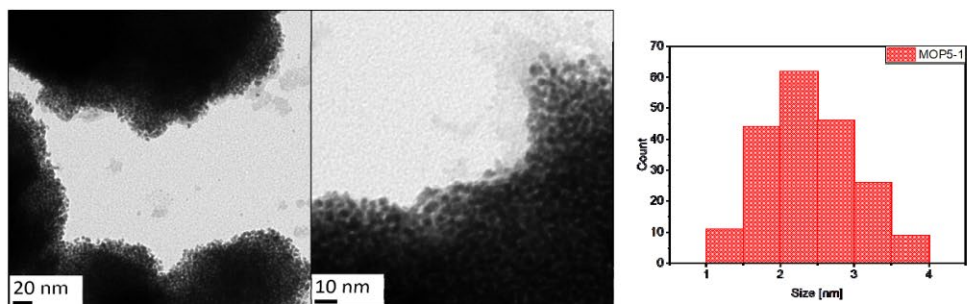


Figure S21. Sample **MOP5-1** obtained in $[\text{Ph}_{4\text{-OMe}}\text{ImC}_5][\text{NTf}_2]$ (MOP5) with 1 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

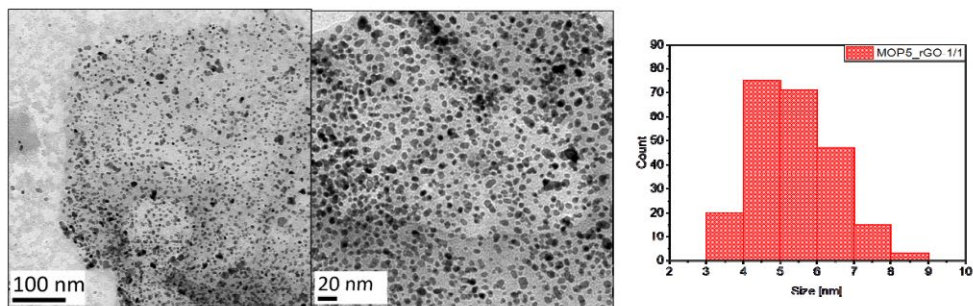


Figure S22. Sample MOP5_rGO-1/1 obtained in $[\text{Ph}_{4-\text{OMe}}\text{ImC}_5][\text{NTf}_2]$ (MOP5) with 1 wt% Pt/ rGO each (images with Zeiss LEO912).

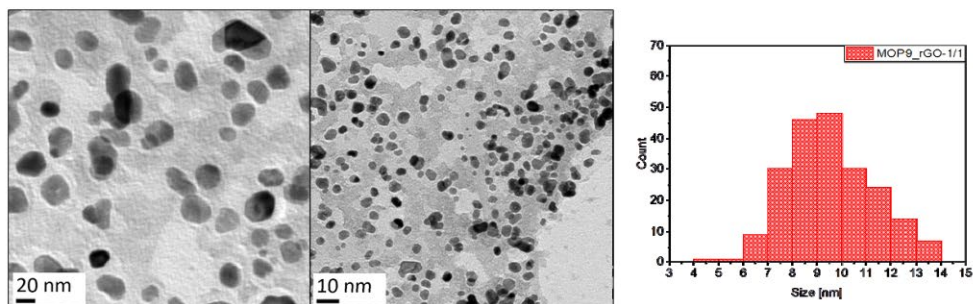


Figure S23. Sample MOP9_rGO-1/1 obtained in $[\text{Ph}_{4-\text{OMe}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (MOP9) with 1 wt% Pt/ rGO each (images with Zeiss LEO912).

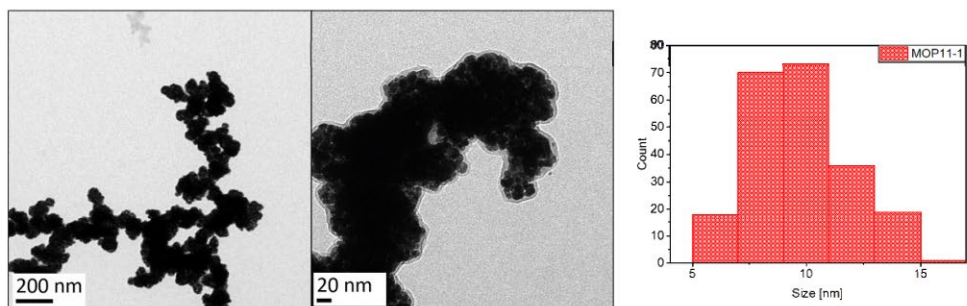


Figure S24. Sample MOP11-1 obtained in $[\text{Ph}_{4-\text{OMe}}\text{ImC}_{11}][\text{NTf}_2]$ (MOP11) with 1 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

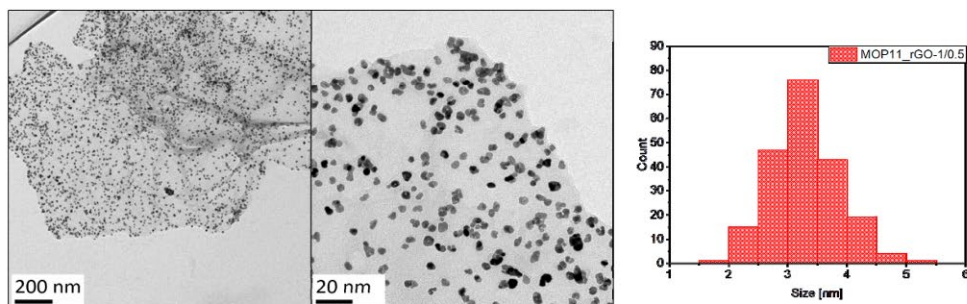


Figure S25. Sample MOP11_rGO-1/0.5 obtained in $[\text{Ph}_{4-\text{OMe}}\text{ImC}_{11}][\text{NTf}_2]$ (MOP11) with 1 wt% Pt/ 0.5 wt% rGO (images with Zeiss LEO912).

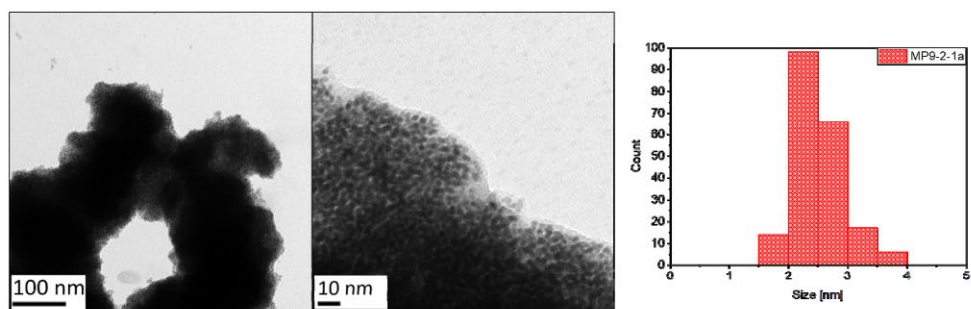


Figure S26. A 1.5-year-old sample **MP9-2** obtained in $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (MP9) with 2 wt% Pt (images with Zeiss LEO912).

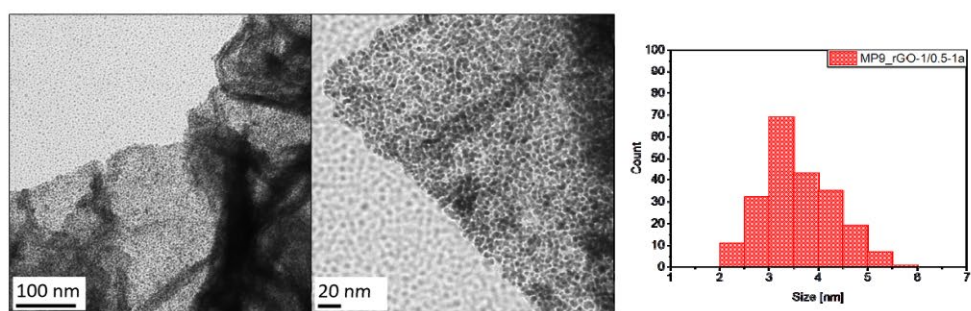


Figure S27. A 1-year-old sample **MP9_rGO-1/0.5** obtained in $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImC}_9][\text{NTf}_2]$ (MP9) with 1 wt% Pt/ 0.5 wt% rGO (images with Zeiss LEO912).

S4. TGA measurements of selected Pt@rGO samples

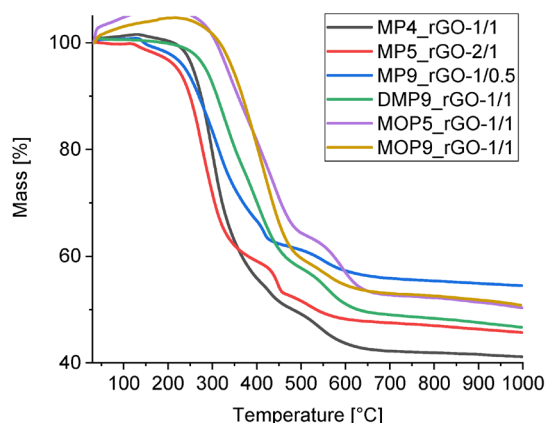


Figure S28. Thermogravimetric analysis (TGA) of the samples **MP4_rGO-1/1** (residual mass, RM = 41 wt%), **MP5_rGO-2/1** (RM = 45 wt%), **MP9_rGO-1/0.5** (RM = 54 wt%), **DMP9_rGO-1/1** (RM = 47 wt%), **MOP5_rGO-1/1** (RM = 50 wt%) and **MOP9_rGO-1/1** (RM = 51 wt%) from 30 °C to 1000 °C in synthetic air. An artifact of the TGA device, occurring when the mass of the measured sample is low, caused the increase of mass between 30 °C to 300 °C and will diminish at higher temperatures. This could not be prevented in cases where only a small amount of sample was available for the measurement.

Table S4. Estimate of rGO content.

Sample	residual mass, RM = Pt wt% ^a	100 – residual mass, wt% ^b	100 – residual mass – IL wt% = rGO estimate, wt% ^c
MP4_rGO-1/1	41	59	54
MP5_rGO-2/1	45	55	47
MP9_rGO-1/0.5	54	46	40
DMP9_rGO-1/1	47	53	44-49 ^d
MOP5_rGO-1/1	50	50	40
MOP9_rGO-1/1	51	49	45

^a From TGA in Figure S28. ^b The difference to the residual mass (100 minus residual mass) is the sum of rGO and remaining IL in the sample. ^c From the CHNS analysis in Table S2, an IL amount of each sample was estimated. This IL wt% value was deducted from the value in the neighboring left column to estimate the wt% of rGO. ^d For this sample, no CHNS analysis was available; hence, the IL content was estimated between 4 and 9 percent, as was the range for most of the samples (cf. Table S2).

S5. Electrocatalytic investigations of Pt@rGO samples

General practice: Linear sweep voltammetry (LSV) with saturated O₂ atmosphere is sufficient to study the activity of the catalytic samples, while cyclovoltammetry (CV) with saturated O₂ atmosphere can be used to access the stability of the catalyst [2] but is not mandatory and was not used to determine the mass activity or the electrochemically active surface area of the samples mentioned in this study. See Refs. [3] and [4], which address only catalytic activity with LSV polarization curves.

The Tafel plots for all samples at 1600 rpm are included in Figure S29 in the SI, and the slopes indicate a four-electron pathway similar to the commercial platinum (Pt/C 60%). Nevertheless, the applicability of the Tafel analysis intrinsically involves questionable accuracy as most are coverage and potential-dependent. The ORR mechanism is complicated, and it is hard to calculate the number of electron transfers directly from the Tafel slope even if they are derived from the Butler–Volmer equation.

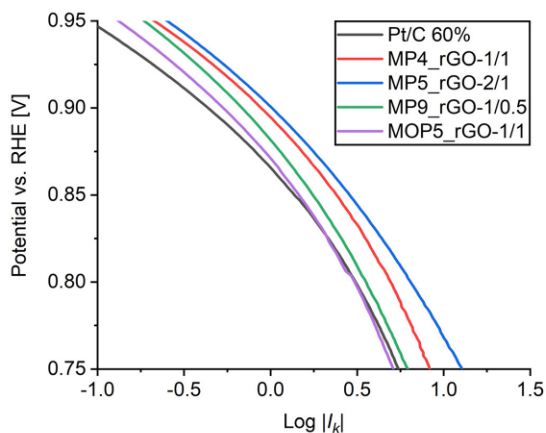


Figure S29. Corresponding Tafel plots of the Pt-NP@rGO samples derived from Figure 4b ($\omega = 1600$ rpm).

Koutecký–Levich plots were calculated based on the following K–L equation:

$$J^{-1} = J_k^{-1} + J_d^{-1} \quad (1)$$

$$J_d = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_{O_2} \quad (2)$$

where J , J_d , and J_k are the measured current density, diffusion-limited current density, and kinetic current density, respectively. ω denotes the rotation speed given by rad s^{-1} . n represents the electron transfer number, and F is the Faraday constant ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$). c_{O_2} is the analyte concentration (The solubility of O₂ in 0.1 M HClO₄ is $1.26 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$). D is the diffusion coefficient, for O₂ in 0.1 M HClO₄ it is $1.93 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, and ν is the kinematic viscosity of the electrolyte (0.1 M HClO₄ $1.01 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$). Rotation speeds of electrodes vary from 225, 400, 625, 900, 1225, and 1600 rpm. Koutecký–Levich plots are obtained based on J^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ at various applied potentials. The corresponding n values shown in Figure S31 below indicate a dominant four-electron pathway toward the ORR process.

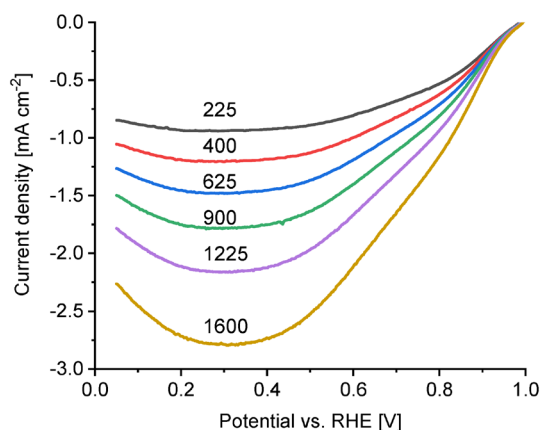


Figure S30. Oxygen reduction reaction (ORR) polarization curve (linear sweep voltammetry (LSV)) of the sample **MP4_rGO-1/1** at different rotation speeds (225 for black, 400 for red, 625 for blue, 900 for green, 1225 for violet, 1600 for yellow graph) in O_2 saturated atmosphere at 10 mV s^{-1} sweep rate.

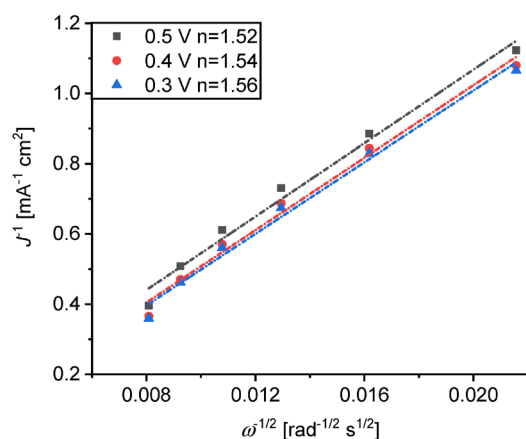


Figure S31. Koutecký–Levich plot calculated from Figure S30 at 0.3 V, 0.4 V, and 0.5 V vs. RHE. The number of transferred electrons (n) is provided in the graph legend.

References

- Schmitz, A.; Schütte, K.; Ilievski, V.; Barthel, J.; Burk, L.; Mülhaupt, R.; Yue, J.; Smarsly, B.; Janiak, C. Synthesis of metal-fluoride nanoparticles supported on thermally reduced graphite oxide. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 2474–2483. doi:10.3762/bjnano.8.247
- Xia, Y.-F.; Guo, P.; Li, J.-Z.; Zhao, L.; Sui, X.-L.; Wang, Y.; Wang, Z.-B. How to appropriately assess the oxygen reduction reaction activity of platinum group metal catalysts with rotating disk electrode. *iScience* **2021**, *24*, 103024. doi:10.1016/j.isci.2021.103024
- Sun, Y.; Polani, S.; Luo, F.; Ott, S.; Strasser, P.; Dionigi, F. Advancements in cathode catalyst and cathode layer design for proton exchange membrane fuel cells. *Nature communications* **2021**, *12*, 5984. doi:10.1038/s41467-021-25911-x
- Wang, X.; Li, Z.; Qu, Y.; Yuan, T.; Wang, W.; Wu, Y.; Li, Y. Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design. *Chem* **2019**, *5*, 1486–1511. doi:10.1016/j.chempr.2019.03.002

3.2 Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation

Dennis Woitassek, José Moya-Cancino, YangYang Sun, Yefan Song, Dennis Woschko, Stefan Roitsch, Christoph Janiak

Chemistry **2022**, *4*, 1147-1160.

DOI:10.3390/chemistry4040078, Nachdruck vom Journal *Chemistry* (MDPI)^[183].

Kurzfassung:

Mittels mikrowellenunterstützter Synthesen wurden Pt-NP aus der Pt-Säure Hexachloridoplatin(IV)säure Hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) hergestellt, bei welchen die IL 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid ([BMIm][NTf₂]) als Lösungsmittel und die Saccharide Saccharose sowie D(-)-Fructose als Reduktionsmittel verwendet wurden. Die erfolgreiche Bildung kristalliner NP mit Kristallitgrößen von durchschnittlich 10 nm wurde mittels PXRD festgestellt. TEM zeigte die Bildung homogener NS-Agglomerate, deren Größe abhängig vom gewählten Saccharid ist. Die Agglomerate waren zudem von einer dicken Saccharidschicht umhüllt. Pt-NS, hergestellt mit Saccharose und D(-)-Fructose, wiesen Größen von jeweils ca. 65 nm und 40 nm auf. Chemische Veränderungen der in den NS verbliebenen Sacchariden wurden mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS), Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), TGA, NMR, abgeschwächter Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR) und CHNS-Elementaranalyse untersucht, wobei eine partielle Kondensation und Oxidation der Saccharide festgestellt wurde. Die Pt-NS wurden in Mikrowellenreaktionen erfolgreich als Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan verwendet, wobei die quantitative Umsetzung der Edukte nach 5 min bei 200 °C mittels NMR ermittelt wurde. Neben NMR konnte mithilfe einer mit einem Gaschromatographen (GC) gekoppelten Elektronenstoß-Ionisations Massenspektrometrie (EI-MS) die Bildung eines distalen sowie proximalen Produktes festgestellt werden. Die beiden erhaltenen Produkte lagen nach den Katalysen in distal/proximal Verhältnissen zwischen 1,4/1 – 2,1/1 vor. Die effiziente Trennung des Pt-Katalysators vom Produkt wurde mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bewiesen, welche weniger als 1 % des ursprünglichen Katalysatorgehalts im Produkt detektieren konnte.

Eigenanteile an der Publikation:

- Selbständige Auswertung und Darstellung der Ionenaustauschchromatographie- (IC) und NMR Ergebnisse der IL [BMIm][NTf₂].

- Synthese der NS in IL mit Sacchariden als Additive in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. *Jose Moya-Cancino*.
- Selbstständige Synthese der metallfreien IL-Saccharid Derivate.
- Selbstständige Charakterisierung der metallfreien IL-Saccharid Derivate mittels DLS.
- Charakterisierung der metallfreien IL-Saccharid Derivate mittels GPC sowie Auswertung der Daten wurden zusammen mit Frau *Stephanie Scheelen* und Herrn Prof. Dr. *Constantin Czekelius* durchgeführt.
- Darstellung der GPC Ergebnisse der metallfreien IL-Saccharid Derivate.
- Selbstständige Auswertung und Darstellung aller weiteren aus der Charakterisierung erhaltenen Daten der metallfreien IL-Saccharid Derivate.
- Charakterisierung der NS mittels PXRD sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. *Jose Moya-Cancino*.
- Vorbereitung der TEM-Proben sowie Auswertung und Darstellung der erhaltenen Ergebnisse in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. *Jose Moya-Cancino*.
- Selbstständige Auswertung und Darstellung der Ergebnisse der TGA, ATR-IR und CHNS-Elementaranalyse.
- Probenvorbereitung und Charakterisierung mittels AAS zusammen mit Frau *Yefan Song* und Frau *Annette Ricken*.
- Selbstständige Auswertung und Darstellung der Ergebnisse der AAS.
- Pt-NP katalysierte Hydrosilylierungen in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. *Jose Moya-Cancino* und Frau *Yefan Song*.
- Auswertung der Ergebnisse der Hydrosilylierung mittels NMR und GC EI-MS zusammen mit Herrn Dr. *Jose Moya-Cancino* und Frau *Yefan Song*. Selbstständige Darstellung der Ergebnisse.
- Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation und umfassende Literaturrecherche in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. *Jose Moya-Cancino*.
- Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskriptes.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskriptes mit dem externen Kooperationspartner Herrn Dr. *Stefan Roitsch* von der Universität zu Köln.
- Einreichung im internationalen Journal „*Chemistry*“ und die finale Abstimmung des Manuskriptes in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak*.
- Selbstständige Überarbeitung des Manuskriptes nach der Durchsicht der Gutachter sowie die Anfertigung des Revisionsscheins.

Article

Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation

Dennis Woitassek ^{1,†} , José G. Moya-Cancino ^{1,†}, Yangyang Sun ¹, Yefan Song ¹, Dennis Woschko ¹, Stefan Roitsch ²  and Christoph Janiak ^{1,*} 

¹ Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany

² Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, 50939 Köln, Germany

* Correspondence: janiak@uni-duesseldorf.de; Tel.: +49-2118112286

† These authors contributed equally to this work.

Abstract: Metal nanoparticles are increasingly gaining interest in the field of heterogeneous catalysis. Here, we present a novel strategy for synthesizing sugar-coated platinum nanostructures (SC-Pt-NS) from the carbohydrates sucrose and D(-)-fructose. In the synthesis from a mixture of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the carbohydrate in an ionic liquid (IL) yielded primary particles of a homogeneous average size of ~10 nm, which were aggregated to hierarchical Pt nanostructures of ~40–65 nm and surrounded or supported by the carbohydrate. These sugar-coated platinum nanostructures present a facile way to support and heterogenize nanoparticles, avoid leaching and enable easier separation and handling. The catalytic activity of the SC-Pt-NS was shown in the hydrosilylation test reaction of phenylacetylene with triethylsilane, where very high turnover frequency (TOF) values of up to $87,200 \text{ h}^{-1}$ could be achieved, while the platinum metal leaching into the product was very low.

Keywords: ionic liquids; platinum; carbohydrates; hierarchical nanostructures; supported nanoparticles; hydrosilylation; sugar; saccharide



Citation: Woitassek, D.; Moya-Cancino, J.G.; Sun, Y.; Song, Y.; Woschko, D.; Roitsch, S.; Janiak, C. Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation. *Chemistry* **2022**, *4*, 1147–1160. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040078>

Academic Editors: Gianguido Ramis and Alessandra Puglisi

Received: 5 August 2022

Accepted: 26 September 2022

Published: 30 September 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

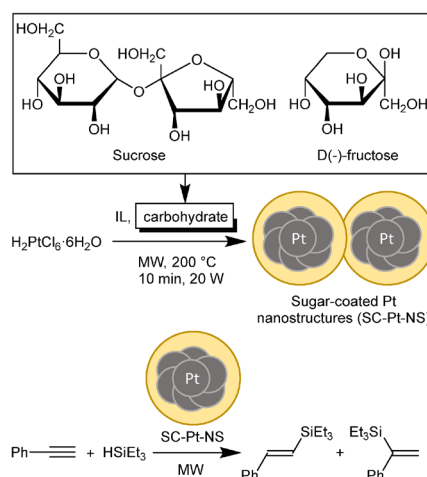
1. Introduction

An important aspect of metal nanoparticles (M-NPs) is their application in heterogeneous catalysis due to their high surface-area-to-mass or volume ratio [1–3]. The smaller the NP size, the larger the (active) surface area is, and the larger the specific catalytic activity of the NP catalysts should be. The main problem of very small M-NPs under catalytic reaction conditions is that they experience coalescence, aggregation, sintering or Ostwald ripening, which leads to the formation of larger and more stable but less active particles. To avoid this loss of catalytic activity, M-NPs must be stabilized, for instance, by capping ligands [4–6], surrounding polymers [7], coating in ionic liquid media [8,9] or by depositing them on supports, such as zeolites [10,11], carbon nanotubes [2] or reduced graphene oxide [12]. An intriguing extension of the well-known polyol synthesis of metal nanoparticles [13,14] and of a biogenic “green synthesis” of M-NPs using plant extracts [15–17] is the use of “sugars”; that is, carbohydrates as well-defined, cheap and also effective reducing and stabilizing agents [4–6]. Polyols, similar to ethylene glycol, propylene glycol, glycerol and poly(vinyl alcohol), have long been known as reducing agents in M-NP synthesis [18] and, at the same time, provide the needed stabilization [13,14]. Versatile and widely available carbohydrates [6,19] can be used as reducing, stabilizing and capping agents, fulfilling multiple roles simultaneously during synthesis [4,5]. Modified carbohydrates could control the size and shape of gold and silver nanostructures [4], and sugar-capped gold nanoparticles have been used for medical applications [20,21] and as sensors [22]. To the best of our knowledge, sugars were only reported twice and only as reducing agents in connection with Pt-NPs [23,24], and they have not been utilized as a support for Pt-NPs. We are not aware of saccharide coatings being used for catalytically active nanoparticles at large. Upon

mild decomposition of the carbohydrate, such as caramelization, the formed polymeric carbohydrates may also be used as in situ support material [19].

To reach a sufficiently high reaction temperature, and to use microwave-induced heating, an ionic liquid (IL) can be used as a reaction medium. ILs are salts with a melting point below 100 °C, commonly being liquid at room temperature [25–28] and often stable up to 200 or even 300 °C at least for a short reaction time [12,29–31]. ILs have a high absorption efficiency for microwave irradiation, which results in rapid and effective heating [12,32,33]. ILs are already used to synthesize M-NPs from a metal precursor [12,34–37] and are suitable stabilizers for M-NPs, owing to their high polarity, high ionic charge and dielectric constant. Further, imidazolium ILs can act as mild reducing reagents through the slightly acidic C-H atoms on the imidazolium ring.

Platinum on carbon in many forms, such as graphite, “graphene” and reduced graphite oxide, is already well-established. We have chosen saccharides (sugars), with the examples of sucrose and D(-)-fructose, due to the high amount of alcoholic groups found in sugars, enabling them to react as mild reducing agents for the synthesis of metal nanoparticles. Here, we present the synthesis of Pt-NPs by the reduction of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with saccharides in an IL medium and the in situ formation of a sugar (carbohydrate) coating or support as a stabilizer. This results in well-dispersed hierarchical sugar-coated Pt-nanostructures whose catalytic activity is shown as a proof of principle in the hydrosilylation reaction of phenylacetylene with triethylsilane (Scheme 1). We show that the sugar-coated platinum nanostructures have good stability under the catalytic conditions, the heterogenized catalyst composite can be easily separated from the product, and platinum leaching is prevented.



Scheme 1. Reaction conditions for the synthesis of sugar-coated Pt nanostructures (SC-Pt-NS) with the carbohydrates D(-)-fructose and sucrose via microwave-induced heating in ionic liquid (IL) and subsequent catalytic hydrosilylation reaction.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals and Equipment

All starting materials and solvents were obtained from commercial sources and used as delivered (Table S1, Supplementary Materials). The IL 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂) was synthesized using 1-chlorobutane, 1-methylimidazole and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as precursors, following the approach presented by Cravotto et al. [38]. The IL purity was ascertained with ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) and ion chromatographic measurements (IC) (Figures S1 and S3).

A CEM-Discover SP lab microwave set-up with a power range of 0–300 W (± 30 W) was used for the microwave-induced heating.

IC was carried out using a Dionex ICS 1100 instrument with suppressed conductivity detection. The suppressor (AERS 500, Dionex) was regenerated with an external water module. The system was equipped with the analytical column IonPac AS 22 from Dionex (4×250 mm) with the corresponding guard column AG 22 (4×50 mm). The instrument was controlled by Chromeleon® software (version 7.1.0.898). The injection volume was 25 μ L. The standard eluent used was a 4.5 mmol L^{−1} Na₂CO₃ + 1.0 mmol L^{−1} NaHCO₃ mixture with an addition of 30 vol% acetonitrile (ACN).

Powder X-ray diffractograms (PXRDs) were measured with a Bruker D2 Phaser using a flat, low-background Si sample holder with Cu-K α radiation ($\lambda = 1.541874$ Å, 35 kV). The scan time from 5 to 100° 2-theta was 1 h (1.58° min^{−1}). The program DiffraC.Eva V4.2 was used to evaluate the PXRD data.

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were performed with a JEOL-2100 Plus and a Zeiss LEO912 at 200-kV and 120-kV accelerating voltages, respectively. The samples were prepared using 200- μ m carbon-coated copper grids. Briefly, 0.05 mL of the SC-Pt-NS/IL dispersion after synthesis was dissolved in a 0.5-mL can, and one drop of the diluted dispersion was placed on the grid. After 30 min, the grid was washed with 3 mL ACN and air dried. The images were analyzed by Gatan Microscopy Suite version 3.3.

The NMR spectra were obtained on a Bruker Avance III 300 MHz-NMR in CDCl₃. The spectra were referenced on the residual solvent peak versus TMS (¹H NMR $\delta = 7.26$ ppm for CHCl₃, ¹³C NMR $\delta = 77.16$ ppm for CHCl₃).

Gas chromatographic (GC) separations were performed with a Thermo Finnigan Trace GC Ultra, Column BPX5 (column length: 15 m), combined with the mass spectrometer (MS) Thermo Finnigan Trace DSQ, the EI ionization method, 70 eV and a source temperature of 200 °C.

Elemental analysis measurements of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur (CHNS) were performed with an Elementar Vario MICRO cube.

Fourier-transform infrared (FT-IR) spectrometry was performed on a Bruker Tensor 37 equipped with an ATR unit (Platinum ATR-QL, diamond) in the range from 4000 cm^{−1} to 550 cm^{−1} with a 2 cm^{−1} resolution (16 scans per measurement).

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus device equipped with an Al crucible applying a heating rate of 5 °C min^{−1} under a synthetic air atmosphere.

Flame or graphite furnace atomic absorption spectrometry (F- or GF-AAS) measurements were performed on a Perkin Elmer PinAAcle 900T spectrometer. Sample masses were chosen to achieve a theoretical value in the calibration range of the AAS (5–30 mg_{Pt} L^{−1}). The carefully weighed samples were refluxed in aqua regia (10 mL), and the solvent evaporated at 120 °C until only a small amount of the solution was left. The residue was redissolved with aqua regia, and the procedure was repeated two more times. After the third evaporation, the residual solution was diluted with millipore water to the exact volume of 20 mL, from which 0.5 mL was taken and mixed with 2 mL of lanthanum standard solution and 0.05 mL hydrochloric acid before being diluted to a 10 mL volume with millipore water for the measurement. For the F-AAS, solutions of 5–30 mg_{Pt} L^{−1} (in 5-mg_{Pt} L^{−1} steps) from an AAS Pt standard (Fluka, 1000 $\pm$ 4 mg L^{−1}, 5% HCl) containing 2 mL of lanthanum standard were prepared for calibration. For the analysis of Pt leaching or residues after catalysis, graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) was utilized. A sample of 0.2 mL of the product solution was collected and diluted with ethanol to 1 mL. For GF-AAS, the calibration standards were 0.050 mg_{Pt} L^{−1}, 0.100 mg_{Pt} L^{−1} and 0.200 mg_{Pt} L^{−1} and were prepared from the same AAS Pt standard.

The optical activities were measured with a Polarimeter 341LC (Perkin Elmer) using a Na/Hal lamp at 589 nm and a path length of 100 mm. The samples were measured at

room temperature with a concentration of 0.7 mg mL^{-1} , with the exception of heat-treated D(-)-fructose with a concentration of 0.35 mg mL^{-1} .

MALDI-TOF mass spectrometry was performed with a MALDI-TOF/TOF Ultraflex-treme (Bruker Daltonics) with 2,5-dihydroxybenzoic acid (gentisic acid, DHB) as a matrix.

GPC measurements were performed with a modular system from hs-GmbH. A VE 3580 RI Detector (Viscotek) was equipped with three columns (polystyrene, $10 \times 8.0 \text{ nm}$, $5 \mu\text{m}$; polystyrene, $300 \times 8.0 \text{ nm}$, $5 \mu\text{m}$; polyacryl, $300 \times 8.0 \text{ nm}$, $5 \mu\text{m}$) which were heated in a column oven at 60°C . An S5250 sample injector (Sykam) as an auto-sampler was utilized. Polystyrene standard solutions ($1280\text{--}1,373,000 \text{ g mol}^{-1}$) were used for calibration and dimethylformamide, containing LiBr ($2.2 \mu\text{g mL}^{-1}$) as a solvent. The measurements were carried out with an injection volume of $100 \mu\text{L}$ at a flow rate of 1 mL min^{-1} . The molecular weights were determined with the software Chromatographica (hs GmbH).

DLS measurements were performed with a Nano S Zetasizer (Malvern, Germany) equipped with a HeNe laser. The hydrodynamic radius was determined at a wavelength of 633 nm . Three measurements with an automatically decided number of runs were performed per sample. The sample was dispersed in chloroform. We want to point out that the detected compounds did not contain a spherical form and as such influence the resulting hydrodynamic radius.

2.2. Synthesis of Sugar-Coated Pt Nanostructures (SC-Pt-NS)

The general synthesis was performed well for the preparation of sample S25 (sucrose) and did not differ for the other sugar-coated Pt nanostructure (SC-Pt-NS) samples. The Pt precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20.0 mg , 0.04 mmol) and sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 22.6 mg , 0.07 mmol) were mixed in 0.94 g (0.65 mL) of the IL [BMIm]NTf₂. The mixture was stirred for 2 h at 400 rpm , followed by microwave heating for 10 min at 200°C under 20 W of microwave power. By the addition of 3 mL of acetonitrile and centrifugation at 4000 rpm for 10 min , a solid product was separated from the brown solution. The washing process using acetonitrile was repeated several times until after 6–8 washing cycles with a total of $18\text{--}24 \text{ mL}$ of acetonitrile, a colorless solution was obtained. Finally, the solid product was dried at room temperature in an oil pump vacuum. Similarly, D(-)-fructose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) was reacted with $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The Pt loading has to be determined post-synthetically by AAS as it differs from the initial Pt/carbohydrate ratio. The sample designation was based on the letter “S” or “F” for the used carbohydrate of sucrose and fructose, respectively, and the rounded found Pt wt.% from AAS. Samples S13, S25 (both from sucrose), F14 and F32 (both from D(-)-fructose), which had Pt contents of $12.8 \text{ wt.}\%$, $24.7 \text{ wt.}\%$, $13.6 \text{ wt.}\%$ and $31.5 \text{ wt.}\%$, respectively, were selected for further analysis, while other samples are only given in the Supplementary Materials (Section S3). For comparison purposes, unsupported Pt-NPs were synthesized following identical experimental steps but without the presence of a carbohydrate (Section S7).

2.3. Hydrosilylation Reactions

The batch catalytic reactions were performed in a microwave reactor set-up using quartz glass vials of 10 mL . A mixture of an exactly weighed 1-mg SC-Pt-NS catalyst, 1 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or 1 mg of (sugar-free) Pt-NPs (see Section S9), 0.54 mL (4.9 mmol) of phenylacetylene and 0.79 mL (4.9 mmol) of triethylsilane was placed in the glass reactor, followed by a reaction at 200°C for 5 min under 200 W of microwave irradiation. The product solution was collected after centrifugation and analyzed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and GC. The different product species were identified and quantified, and the conversion was derived.

3. Results

3.1. Synthesis and Characterization

Sugar-coated platinum nanostructures (SC-Pt-NS) were synthesized by the reduction of hexachlorido (formerly hexachloro)-platinic acid hexahydrate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) with

the saccharides sucrose (S) or D(-)-fructose (F) as reducing agents in the IL [BMIm]NTf₂ at 200 °C. The characterization of [BMIm]NTf₂ is presented in Section S2. Polyols are frequently used as reducing and stabilizing agents for the synthesis of metal nanoparticles. Moreover, reaction products from heat treatment of the saccharides could result in small vesicles inside the IL, promoting the formation of structured nanoparticle aggregates at these vesicles. While the amounts of H₂PtCl₆·6H₂O and IL were kept constant, the amount of sugar was varied to give sucrose-Pt samples with Pt contents between 4.7 and 24.7 wt.%, which were designated as S5–S25. For the fructose-Pt samples, the Pt fraction varied between 5.7 and 31.5 wt.%, with the samples named as F6–F32. The Pt content was post-synthetically determined by atomic absorption spectrometry (AAS). From the powder X-ray diffraction (PXRD) analysis, the formation of metallic Pt was confirmed in all samples with average crystallite sizes from the Scherrer equation between 8 and 12 nm (Figure 1 and Table S2, Supplementary Materials).

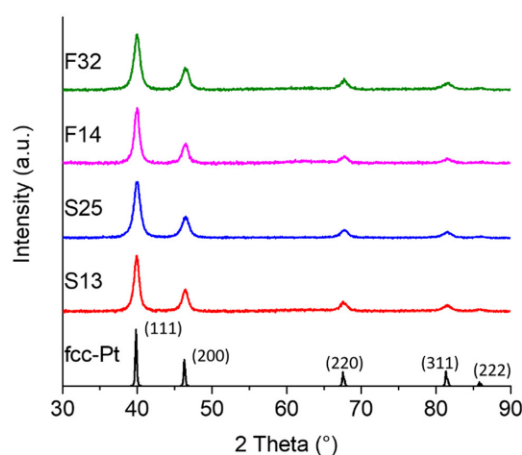


Figure 1. PXRD patterns of selected SC-Pt-NS samples and an fcc-Pt reference (crystallographic open database fcc-Pt: 1011114). The sample designations “S” and “F” indicate the carbohydrate sucrose and fructose, respectively, and the respective number refers to the rounded value of found Pt wt.% from AAS. See Figure S4 for the PXRD patterns of all samples and Table S2 for the average crystallite sizes of the individual samples.

Transmission electron microscopy (TEM) measurements of the sugar-coated Pt nanostructures showed an average size of 8–11 nm for the primary particles, which were aggregated to hierarchical Pt nanostructures of ~65 nm for the Pt/sucrose samples and ~40 nm for the Pt/D(-)-fructose samples (Figure 2). The smaller aggregate sizes for the Pt/D(-)-fructose samples may have been due to the difference between the fructose monosugars, where the equilibrium between the open chain and the furanoic form can play a role. Sucrose is a disaccharide which only upon hydrolysis yields the monomeric building blocks glucose and fructose. This possibly results in more homogenous and smaller aggregates of the primary particles (being of a very similar size in both saccharides) in fructose. In a follow-up study, we plan to further vary the used sugars to investigate their possible role and maybe control in aggregation. The primary particle size from TEM was in good agreement with the crystallite size from the Scherrer equation and PXRD.

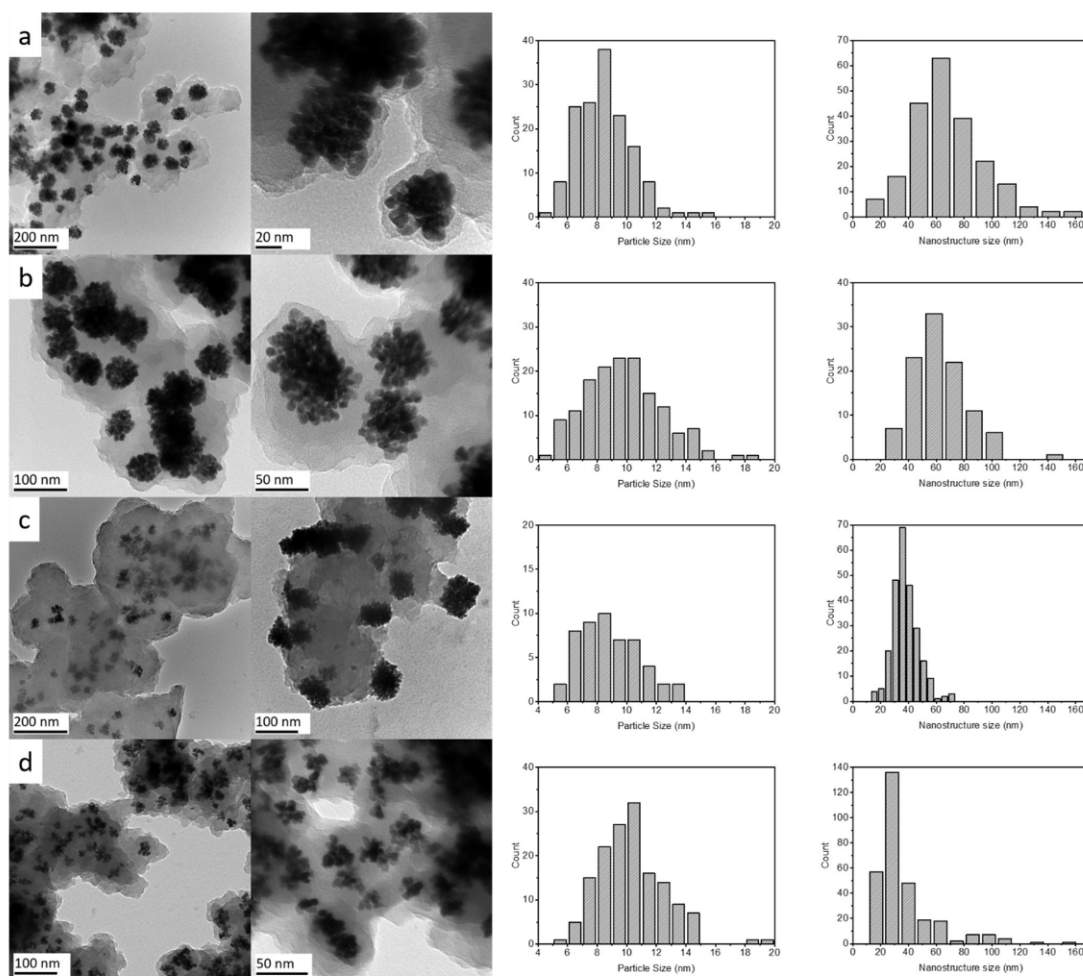


Figure 2. TEM images and histograms for the sizes of the primary particles and the aggregated platinum nanostructures (a) S13, with average primary crystallite size of ~9 nm and average aggregated nanostructure size of ~68 nm, (b) S25, with sizes of ~8 nm and ~63 nm, (c) F14, with sizes of ~11 nm and ~38 nm, and (d) F32, with sizes of ~10 nm and ~37 nm, respectively. At least 150 primary particles (except for F14, which showed a high degree of aggregation) and 100 nanostructures were evaluated.

An explanation for the formation of the larger aggregate structures during the synthesis reaction may be the formation of carbohydrate vesicles in the IL, together with the water content of the hexahydrate Pt precursor ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and water from the dehydration of the carbohydrates [39,40]. As a reducing agent, the saccharide (sugar or carbohydrate) induces the formation and protection of the primary Pt-NPs, which then assemble to hierarchical structures as part of the carbohydrate vesicle formation or phase separation from the IL. The interaction of the Pt-NPs with the carbohydrate will be stronger compared with the IL, as the latter is known to show only weak coordination with metal nanoparticles through its weakly coordinating cations and anions [8].

We note that water has a negative influence on the nanoparticle stabilization by the IL and thereby promotes the tendency of the primary nanocrystallites to agglomerate in larger structures [33,41]. When $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was reduced in IL with 5 wt.% of water added and

in the absence of a carbohydrate, massively agglomerated nanostructures were formed (Figures S7–S10). This illustrates the stabilizing effect of the carbohydrate in the reaction mixture, which prevents the uncontrolled agglomeration process and forms a protective coating during the synthesis reaction. Consequently, the encapsulated Pt-NS are hindered in their further aggregation.

For comparison, sucrose (S_{sup}) and fructose (F_{sup}) samples without Pt were prepared under the same microwave heating conditions in IL. The effect of the thermal treatment in IL on the carbohydrates was followed by PXRD, elemental analysis, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectrometry, thermogravimetric analysis (TGA), nuclear magnetic resonance (NMR), specific optical activity measurements, MALDI-TOF mass spectrometry, gel-permeation/size exclusion chromatography (GPC/SEC) and dynamic light scattering (DLS) (Sections S3–S5 and S8). The PXRD results revealed the expected formation of an amorphous carbohydrate material (Figure S15). The CH analyses (Table S3) gave an increase in the carbon content to ~48% from ~40% and a reduction in the hydrogen content from ~6.7% to ~5.4% compared with the native sugars due to dehydration. Additionally, the CH analyses (Table S3) of the four samples S13, S25, F14 and F32 had a significantly increased carbon-to-hydrogen ratio from ~13.1 to ~14.4, compared with the starting ratios of 6.5 and 5.8 for sucrose and D(-)-fructose, respectively. This supports a partial oxidation and condensation of the saccharide with loss of hydrogen. In addition, the residues of the ionic liquids could be determined from the detected nitrogen and sulfur contents, which could have been enclosed in the carbohydrate nanostructures. The IR spectra (Figure S7) of S_{sup} and F_{sup} indicated a loss of intensities in the fingerprint region compared with the native sugars. Furthermore, a new frequency at $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ can be observed, coinciding with the C=O stretching vibrations. The IR spectra (Figure S7) of the SC-Pt-NS displayed similar peaks as in the thermally treated sugar samples, which included a loss of signals in the fingerprint region compared with the pristine sugars.

TGA measurements (Figure S16) revealed a material stability up to $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. The ^1H NMR spectra of S_{sup} and F_{sup} (Figures S17 and S18) did not show sharp signals compared with the respective carbohydrates; instead, they exhibited broad, unresolved bands in the area of 3.2–5.6 ppm, and IL residues could also be observed. When compared with the pristine sugars (Figures S17 and S18), the NMR signals belonging to sucrose and D(-)-fructose were not detected anymore. These results coincide with a partial dehydration of the carbohydrates and a polymerization to a caramel-like state during their heat treatment, as a caramelization process can occur at $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Caramel is an ill-defined product from the heat treatment of sugars. During caramelization, chemical processes that are not fully elucidated and sometimes occur simultaneously take place, including a change in mutarotation which, in the case of sucrose, is an inversion. The chemical processes include oxidation, condensation and polymerization reactions, the formation of intramolecular covalent bonds, rearrangements, such as isomerizations and partial pyrolysis, and in the case of darker caramel, increased charring. The sugar is dehydrated, and the carbohydrates combine to form various polymers, ketones and aldehydes. For NMR, the sugar coating was best, albeit not fully soluble in dimethylformamide and dimethylsulfoxide, only very slightly soluble in water and almost insoluble in the organic solvents n-hexane, dichloromethane, acetonitrile and acetone. The broadened IR and NMR signals for the heat-treated samples was due to an inhomogeneous degradation of the carbohydrates.

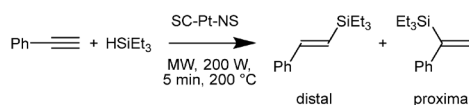
The specific optical activity of the pristine and thermally treated sugars was measured in dimethylformamide (because of better solubility over water) to be 69° , 49° , -115° and -21° for sucrose, sucrose after heat treatment, D(-)-fructose and D(-)-fructose after heat treatment, respectively. The decrease in optical activity (for the soluble component) agreed with the reaction of the pristine sugar.

MALDI-TOF mass spectrometric measurements (Figures S8–S10) of the SC-Pt-NS samples indicate the formation of oligomeric compounds with m/z ratios of up to 1153 and even somewhat higher m/z ratios for the microwave-heated saccharides in IL. The formation of oligomers was supported by the GPC measurements in dimethylformamide

(Figures S19 and S20) of the saccharides, which showed an M_N of 840 g mol^{-1} and M_W of 1300 g mol^{-1} for sucrose and an M_N of 1020 g mol^{-1} and M_W of 4900 g mol^{-1} for D(-)-fructose after heat treatment. We note that the samples were not completely soluble in the solvent dimethylformamide, so the insoluble polymeric or partially carbonized part from the caramelization process could not be analyzed. The DLS of SC-Pt-NS in chloroform (Figure S6) suggests the formation of hydrodynamic diameters of 330 nm, 300 nm, 1060 nm and 300 nm for the SC-Pt-NS samples S13, S25, F14 and F32, respectively, while S13 also displayed a second (bimodal) hydrodynamic diameter at $5 \mu\text{m}$ (5000 nm). These findings hint at the formation of similar-sized aggregates and Pt-NS distributions inside each saccharide layer, which also correlated to the aggregates observed in the TEM images (Figure 2). Altogether, these findings let us conclude that the carbohydrates (sugar) were subject to a significant rearrangement, as described in the caramelization process.

3.2. Hydrosilylation Catalysis

The SC-Pt-NS samples were tested as a proof of principle for catalyst activity and separation in the hydrosilylation reaction of phenylacetylene with triethylsilane, where the terminal acetylene function was hydrosilylated with the alkylsilane (Scheme 2). Hydrosilylation reactions [42–46] allow the addition of Si-H bonds to C-C multiple bonds and are of significant importance for green chemistry. For the industrial application of hydrosilylation, the transition metal-catalyzed addition is almost exclusively used. Noble metal catalysts containing Ir, Ru, Pd or the Karstedt and Speier Pt catalysts are widely employed in the silicon industry [47,48]. The exact mechanism for the heterogeneous hydrosilylation reaction with Pt is not well understood yet [46,47,49]. The Chalk–Harrod mechanism [42,47,50,51] for the hydro-silylation reaction is the most accepted reaction mechanism until now, and we assumed that it also applied to our reaction system (Figure S21).



Scheme 2. Hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane by SC-Pt-NS catalysts, yielding proximal triethyl(1-phenylvinyl)silane and distal (E)-triethyl(styryl)silane (triethyl(2-phenylvinyl)silane).

A challenge for the large-scale production and application of silicones for biomedical materials such as implants is the possible heavy-metal catalyst residues [52,53]. A prominent example that raised high attention was the assumed Pt leakage from breast implants, which was deemed responsible for the “Breast Implant Illness” [54]. Although the severity of the leakage and effect on health are still contested [55], the prevention of catalyst metal impurities in pharmaceutical or medical products is of high importance. Many Pt compounds form catalytically active Pt species in situ in ionic liquids for hydrosilylation [56–60], but the prevention of Pt leakage and material reusability can also be a challenge at a lab scale. The choice of ionic liquid (which was kept constant here but would be another parameter to vary) also shows an important effect on the activity for hydrosilylation [57,58].

The solid SC-Pt-NS sample was placed in a 10-mL glass reactor and mixed with liquid phenylacetylene and triethylsilane under an inert atmosphere. The reactor was subjected to microwave-induced heating at 200 W for 5 min, giving a temperature of 200°C . Afterward, the color of the sample solution had changed from light yellow to orange, which agreed with previous reports for the hydrosilylation reaction of phenylacetylene with triethylsilane [61]. ^1H NMR, ^{13}C NMR and gas chromatographic (GC) analysis allowed us to quantify the conversion and to identify the relative amounts of the proximal triethyl(1-phenylvinyl)silane and distal (E)-triethyl(styryl)silane product species (Sections S9 and S10).

In the literature, the hydrosilylation catalysis is mostly carried out at reaction temperatures below 110°C , with reaction times between 1.3 and 24 h. While the methods

differ, the reaction times seem to be chosen so as to give high conversion [49,62–66]. The thermal reactions in the literature are longer, but they are carried out in many cases with ppm amounts of Pt precursors. Longer times are not necessarily a problem in larger-scale production. Certainly, thermal Pt-catalyzed hydrosilylation has been well optimized in industry. To the best of our knowledge, microwave heating for hydrosilylation catalysis has been rarely reported [67] or examined in the presence of IL. As such, we also introduce fast and efficient microwave heating, which offers a promising alternative to known batch reactions concerning a reduction in time, which can still be beneficial at the lab scale.

We show that with microwave-induced heating up to 200 °C, conversions of over 98% can be achieved within a very short reaction time of 5 min, significantly faster than in the literature. For comparison, we also tested the Pt precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and sugar-free Pt-NPs in the hydrosilylation reaction under identical conditions. The very short reaction times resulted in remarkably high turnover frequencies (TOFs) of up to 87,200 h^{-1} and 80,300 h^{-1} for the hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane with sucrose and fructose SC-Pt-NS, respectively (TOF values under footnote 2 in Table 1). In the literature, the TOF values are seldom reported in light of the associated long reaction times of several hours. In Table 1, a comparison to other reaction conditions for the hydrosilylation reaction is presented. It is evident that the SC-Pt-NS catalysts together with the chosen reaction conditions allowed for comparatively very short reaction times of 5 min at very high molar-substrate-to-Pt ratios, with very low amounts of the Pt catalyst and thereby reaching essentially quantitative conversion, which is significantly faster than conventional hydrosilylation catalysis. In addition, after the removal of the Pt catalyst by centrifugation, the amount of Pt metal in the product solution was assessed by AAS exemplarily for the samples S25 and F32. Generally, due to the small scale of the reaction and low amount of Pt-nanostructures used, the detection of Pt inside the product solution is often near the detection limit of a flame AAS or ICP techniques [56,57]. For that reason, we specifically utilized a graphite furnace AAS instead of a flame AAS to quantify even small amounts of platinum in the product solution. The Pt concentrations in the product solutions for samples S25 and F32 were 0.72 mg L^{-1} and 0.93 mg L^{-1} , respectively, which corresponded to leaching of less than 1% of the used amount of Pt (0.7% and 0.9%, respectively) into the product solution, showing that the Pt catalyst could be efficiently removed. We note that leaching of less than 1% of the original catalyst amount into the product solution has been viewed or interpreted in similar work as a successful prevention of leaching [49,64]. In line with the cited literature, we refer to the SC-Pt-NS as a means to successfully prevent leaching. Without separation, the Pt concentration in the product solution would have been 106 mg L^{-1} .

In addition, we performed the reaction without any Pt catalyst. No substrate conversion was detected (Table 1), which shows that microwave irradiation alone had no impact on substrate conversion.

The recovered catalysts were utilized again for the hydrosilylation reaction to examine the reusability. In contrast to our expectations, the SC-Pt-NS showed a significant activity loss after three runs. At the same time, low reusability was also observed for the Pt precursor $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Pt-NPs obtained under sugar-free conditions. In the post-mortem TEM images of sample S25 after the third catalysis run (Figure S22), a lower degree of aggregation of the primary particles was observed. Additionally, after catalysis, the sugar coating was still present. The two-dimensional TEM images will not show if the saccharide coating fully surrounds the Pt-NPs or if part of the NP surface is exposed. Even if the Pt-NS are fully surrounded, the high temperature of above 200 °C during hydrosilylation will melt the sucrose (mp. 186 °C) or fructose (mp. 103 °C) coating and thereby expose the Pt surface to the reaction medium. Upon cooling, the sugar solidifies again and reestablishes the protective and stabilizing saccharide coating. We also consider catalyst poisoning as possibility, which we will follow up on in subsequent works.

Table 1. Reaction conditions, conversion and distal/proximal ratio of the hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane.

Catalyst with References	Time (h)	Temp. (°C)	Substrate/Pt ¹	Conversion (%) ²	d/p Ratio ³
SC-Pt-NS					
S13	0.083	200	7500	98	2.1
S25	0.083	200	3800	99	1.4
F14	0.083	200	6900	98	1.7
F32	0.083	200	3500	99	1.4
Comparison					
Pt-free ⁴	0.083	200	—	0	—
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	0.083	200	2200	98	1.9
Pt-NP	0.083	200	1100	91	1.9
7.0 nm Pt/SBA-15 [62]	6	70	390	6.8	1.8
Pt ₁ /NaY [49]	24	110	2440	82	0.3
Pt/C [63]	4.5	70	4880	91	3.3
Pt-NP [64]	1.3	60	200	82	4.9
Pt-NP [64]	24	60	200	94	9.0
Pt-NP [65]	10	rt	1000	98	6.7
C-Pt/ImIP-2BrB [66]	4	80	2000	79	0.8

¹ Molar ratio of substrate to Pt content. Substrate amount corresponds to phenylacetylene. A molar ratio of triethylsilane to phenylacetylene of 1.0 was chosen for all reactions with the exception of [49] and [64], where a ratio of 1.2 was utilized. ² The corresponding TOF values in h^{−1} (turnover frequency (mol_{product} mol_{Pt}^{−1} h^{−1})) for samples S13, S25, F14 and F32 are 87,200, 45,600, 80,300 and 41,400, respectively. For H₂PtCl₆·6H₂O and Pt-NPs, the TOF values were 25,500 and 11,500 h^{−1}, respectively. ³ Molar ratio of distal to proximal product, determined from ¹H NMR spectra of the reaction mixture. ⁴ The substrates triethylsilane and phenylacetylene were heated as such (i.e., without any catalyst) to determine if microwave irradiation and a high temperature are sufficient to induce the reaction.

A distal/proximal ratio between 1.4 and 1.9 was determined by ¹H NMR and confirmed by GC measurements, which revealed similar distal/proximal ratios of 1.3–2.1 (Table S5) of the Supplementary Materials presents the results obtained from the GC experiments. It is noteworthy that the molar distal/proximal product ratio with the SC-Pt-NS catalysts was significantly lower than in most of the comparative literature. Many other Pt-NP catalysts in the literature gave ratios between 3.3 and 9.0 [63–65]. Only Pt₁/NaY [49] and C-Pt/ImIP-2BrB [66] yielded even lower distal/proximal ratios below one (Table 1). For comparison, with H₂PtCl₆·6H₂O and sugar-free Pt-NPs, a distal/proximal ratio of 1.9 was obtained in the hydrosilylation reaction under identical conditions, which was similar to the SC-Pt-NS catalysts and suggests that the temperature is a decisive factor for the distal/proximal ratio.

4. Conclusions

We have demonstrated that the agglomeration of nanocrystals, a common phenomenon observed in the synthesis of nanoparticles, can be controlled and stabilized by the formation of a sustainable carbohydrate coating, leading to the formation of hierarchical metal nanostructures by cluster building of well-defined Pt nanocrystals inside the IL vesicles formed during the reaction.

The sugar-coated Pt nanostructures (SC-Pt-NS) achieved very high catalytic activity in the hydrosilylation reaction of phenylacetylene with triethylsilane. Four different SC-Pt-NS catalysts gave over 98% conversion within 5 min, resulting in TOF values of up to 87,200 h^{−1} (for sample S13). A high purity of the product solution was achieved with less than 1% of the Pt species remaining in the product, demonstrating the successful separation of the Pt catalyst and hydrosilylation product. Our findings demonstrate that hierarchical metal nanostructures can be produced by performing direct synthesis using ILs as the reaction medium and carbohydrates as a stabilizing coating material suited for nanostructures, presenting an interesting research field worthy of further examination.

Different from previous works [49,62–66], our study presents a hydrosilylation reaction carried out under microwave-assisted heating, which enables rapid and direct heating of the reaction medium and very short reaction times. In this short reaction time of 5 min, near quantitative conversion was achieved, whereas in previous works, the reaction time was 2 h or more [49,62–66]. Metal nanoparticles can absorb microwave irradiation very well and serve as hot spots [68,69]. As such, microwave heating in the catalysis with Pt nanoparticles can certainly be extended to other reactions to offer an interesting alternative to conventional heating in order to save time.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/chemistry4040078/s1>. Section S1: Sources of chemicals; S2: Characterization of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂); S3: Synthesis parameters and analyses of sugar-coated platinum nanostructures (SC-Pt-NS) in 1-butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂); S4: Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy measurements; S5: MALDI-TOF mass spectrometry; S6: Effect of water in the synthesis of platinum nanoparticles in IL; S7: Carbohydrate-free platinum nanoparticles synthesized in 1-butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂); S8: Analysis of thermally treated sugars in IL; S9: Hydrosilylation activity and product analysis; S10: Gas chromatography (GC) analysis. References [42,50,63,70,71] are cited in the supplementary materials.

Author Contributions: Conceptualization, C.J. and J.G.M.-C.; methodology, D.W. (Dennis Woitassek) and J.G.M.-C.; validation, D.W. (Dennis Woitassek); formal analysis, D.W. (Dennis Woitassek); investigation, D.W. (Dennis Woitassek), J.G.M.-C., Y.S. (Yangyang Sun), Y.S. (Yefan Song), D.W. (Dennis Woitassek) and S.R.; resources, C.J.; data curation, D.W. (Dennis Woitassek); writing—original draft preparation, D.W. (Dennis Woitassek) and J.G.M.-C.; writing—review and editing, D.W. (Dennis Woitassek) and C.J.; visualization, D.W. (Dennis Woitassek) and J.G.M.-C.; supervision, C.J.; project administration, C.J.; funding acquisition, C.J. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by a joint National Natural Science Foundation of China–Deutsche Forschungsgemeinschaft (NSFC-DFG) project (DFG JA466/39-1).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors would like to thank the Center for Molecular and Structural Analytics at Heinrich Heine University (CeMSA@HHU) for recording the mass spectrometric and NMR-spectrometric data. We thank Birgit Tommes, Annette Ricken, Till Strothmann, Stephanie Scheelen and Constantin Czekelius for their help with analysis and synthesis.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interest or personal relationship that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199–218. [CrossRef] [PubMed]
2. Hanefeld, U.; Lefferts, L. (Eds.) *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2018; ISBN 978-3-527-34159-7s.
3. Beller, M.; Renken, A.; van Santen, R.A. (Eds.) *Catalysis: From Principles to Applications*; Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012; ISBN 978-3-527-32349-4.
4. Yazgan, I.; Gümüş, A.; Gökkuş, K.; Demir, M.A.; Evecen, S.; Sönmez, H.A.; Miller, R.M.; Bakar, F.; Oral, A.; Popov, S.; et al. On the Effect of Modified Carbohydrates on the Size and Shape of Gold and Silver Nanostructures. *J. Nanomater.* **2020**, *10*, 1417. [CrossRef] [PubMed]
5. Bera, S.; Mondal, D. A role for ultrasound in the fabrication of carbohydrate-supported nanomaterials. *J. Ultrasound* **2019**, *22*, 131–156. [CrossRef] [PubMed]
6. Reverberi, A.P.; Vocciante, M.; Salerno, M.; Soda, O.; Fabiano, B. A sustainable, top-down mechanosynthesis of carbohydrate-functionalized silver nanoparticles. *React. Chem. Eng.* **2022**, *7*, 888–897. [CrossRef]

7. Li, K.; Liu, B. Polymer-encapsulated organic nanoparticles for fluorescence and photoacoustic imaging. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6570–6597. [\[CrossRef\]](#)
8. Wegner, S.; Janiak, C. Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 65. [\[CrossRef\]](#)
9. Dupont, J.; Kollar, L. (Eds.) *Ionic Liquids (ILs) in Organometallic Catalysis*; Topics in Organometallic Chemistry 51; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2015; ISBN 978-3-662-47857-8.
10. Xu, D.; Lv, H.; Liu, B. Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts Within Mesoporous Zeolites and Their Enhanced Catalytic Performances: A Review. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 550. [\[CrossRef\]](#)
11. Hosseiniamoli, H.; Bryant, G.; Kennedy, E.M.; Mathisen, K.; Nicholson, D.; Sankar, G.; Setiawan, A.; Stockenhuber, M. Understanding Structure–Function Relationships in Zeolite-Supported Pd Catalysts for Oxidation of Ventilation Air Methane. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5852–5863. [\[CrossRef\]](#)
12. Marquardt, D.; Beckert, F.; Pennetreau, F.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Riant, O.; Hermans, S.; Barthel, J.; Janiak, C. Hybrid materials of platinum nanoparticles and thiol-functionalized graphene derivatives. *Carbon* **2014**, *66*, 285–294. [\[CrossRef\]](#)
13. Dong, H.; Chen, Y.-C.; Feldmann, C. Polyol synthesis of nanoparticles: Status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4107–4132. [\[CrossRef\]](#)
14. Fiévet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J.-Y.; Sicard, L.; Viau, G. The polyol process: A unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5187–5233. [\[CrossRef\]](#)
15. Adil, S.F.; Assal, M.E.; Khan, M.; Al-Warthan, A.; Siddiqui, M.R.H.; Liz-Marzán, L.M. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles and prospects toward green chemistry. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9709–9717. [\[CrossRef\]](#)
16. Mittal, A.K.; Chisti, Y.; Banerjee, U.C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnol. Adv.* **2013**, *31*, 346–356. [\[CrossRef\]](#)
17. Sharma, V.K.; Yngard, R.A.; Lin, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *145*, 83–96. [\[CrossRef\]](#)
18. Fievet, F.; Lagier, J.P.; Figlarz, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bull.* **1989**, *14*, 29–34. [\[CrossRef\]](#)
19. Pentsak, E.O.; Galushko, A.S.; Cherepanova, V.A.; Ananikov, V.P. How to Make a Cocktail of Palladium Catalysts with Cola and Alcohol: Heteroatom Doping vs. Nanoscale Morphology of Carbon Supports. *J. Nanomater.* **2021**, *11*, 2599. [\[CrossRef\]](#)
20. Ribeiro, C.A.; Albuquerque, L.J.; de Castro, C.E.; Batista, B.L.; de Souza, A.L.; Albuquerque, B.L.; Zilse, M.S.; Bellettini, I.C.; Giacomelli, F.C. One-pot synthesis of sugar-decorated gold nanoparticles with reduced cytotoxicity and enhanced cellular uptake. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *580*, 123690. [\[CrossRef\]](#)
21. Geng, F.; Song, K.; Xing, J.Z.; Yuan, C.; Yan, S.; Yang, Q.; Chen, J.; Kong, B. Thio-glucose bound gold nanoparticles enhance radio-cytotoxic targeting of ovarian cancer. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 285101. [\[CrossRef\]](#)
22. Shrivastava, K.; Nirmalkar, N.; Thakur, S.S.; Deb, M.K.; Shinde, S.S.; Shankar, R. Sucrose capped gold nanoparticles as a plasmonic chemical sensor based on non-covalent interactions: Application for selective detection of vitamins B1 and B6 in brown and white rice food samples. *Food Chem.* **2018**, *250*, 14–21. [\[CrossRef\]](#)
23. Panigrahi, S.; Kundu, S.; Ghosh, S.; Nath, S.; Pal, T. General method of synthesis for metal nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2004**, *6*, 411–414. [\[CrossRef\]](#)
24. Panigrahi, S.; Kundu, S.; Ghosh, S.K.; Nath, S.; Pal, T. Sugar assisted evolution of mono- and bimetallic nanoparticles. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2005**, *264*, 133–138. [\[CrossRef\]](#)
25. Hallett, J.P.; Welton, T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
26. Welton, T. Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459–2477. [\[CrossRef\]](#)
27. Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A.F.; Teixeira, S.R.; Dupont, J. Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2468–2483. [\[CrossRef\]](#)
28. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084. [\[CrossRef\]](#)
29. Wasserscheid, P.; Keim, W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789. [\[CrossRef\]](#)
30. Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R.F.; Burrow, R.A.; Farrar, D.H.; Lough, A.J.; Loh, W.; Da Silva, L.H.M.; Dupont, J. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341–4349. [\[CrossRef\]](#)
31. Dupont, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350. [\[CrossRef\]](#)
32. Vollmer, C.; Redel, E.; Abu-Shandi, K.; Thomann, R.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Janiak, C. Microwave irradiation for the facile synthesis of transition-metal nanoparticles (NPs) in ionic liquids (ILs) from metal-carbonyl precursors and Ru-, Rh-, and Ir-NP/IL dispersions as biphasic liquid-liquid hydrogenation nanocatalysts for cyclohexene. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3849–3858. [\[CrossRef\]](#)
33. Dupont, J.; Scholten, J.D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780–1804. [\[CrossRef\]](#)
34. Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. Use of ionic liquids (ILs) for the IL-anion size-dependent formation of Cr, Mo and W nanoparticles from metal carbonyl M(CO)₆ precursors. *Chem. Commun.* **2008**, *27*, 1789–1791. [\[CrossRef\]](#)

35. Krämer, J.; Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. Use of Ionic Liquids for the Synthesis of Iron, Ruthenium, and Osmium Nanoparticles from Their Metal Carbonyl Precursors. *Organometallics* **2008**, *27*, 1976–1978. [\[CrossRef\]](#)
36. Verma, C.; Ebenso, E.E.; Quraishi, M.A. Transition metal nanoparticles in ionic liquids: Synthesis and stabilization. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 826–849. [\[CrossRef\]](#)
37. Redel, E.; Krämer, J.; Thomann, R.; Janiak, C. Synthesis of Co, Rh and Ir nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids and their use as biphasic liquid–liquid hydrogenation nanocatalysts for cyclohexene. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1069–1075. [\[CrossRef\]](#)
38. Cravotto, G.; Gaudino, E.C.; Boffa, L.; Lévêque, J.-M.; Estager, J.; Bonrath, W. Preparation of second generation ionic liquids by efficient solvent-free alkylation of N-heterocycles with chloroalkanes. *Molecules* **2008**, *13*, 149–156. [\[CrossRef\]](#)
39. Jiang, J.; Yu, S.-H.; Yao, W.-T.; Ge, H.; Zhang, G.-Z. Morphogenesis and Crystallization of Bi₂S₃ Nanostructures by an Ionic Liquid-Assisted Templating Route: Synthesis, Formation Mechanism, and Properties. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6094–6100. [\[CrossRef\]](#)
40. Yee, P.; Shah, J.K.; Maginn, E.J. State of hydrophobic and hydrophilic ionic liquids in aqueous solutions: Are the ions fully dissociated? *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 12556–12566. [\[CrossRef\]](#)
41. Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. First correlation of nanoparticle size-dependent formation with the ionic liquid anion molecular volume. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 14–16. [\[CrossRef\]](#)
42. Troegel, D.; Stohrer, J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459. [\[CrossRef\]](#)
43. Alonso, F.; Buitrago, R.; Moglie, Y.; Ruiz-Martínez, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Yus, M. Hydrosilylation of alkynes catalysed by platinum on titania. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 368–372. [\[CrossRef\]](#)
44. Lipke, M.C.; Liberman-Martin, A.L.; Tilley, T.D. Electrophilic Activation of Silicon-Hydrogen Bonds in Catalytic Hydrosilations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260–2294. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
45. de Almeida, L.D.; Wang, H.; Junge, K.; Cui, X.; Beller, M. Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments beyond Traditional Platinum Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 550–565. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
46. Naganawa, Y.; Inomata, K.; Sato, K.; Nakajima, Y. Hydrosilylation reactions of functionalized alkenes. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151513. [\[CrossRef\]](#)
47. Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation reaction of olefins: Recent advances and perspectives. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616. [\[CrossRef\]](#)
48. Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Synthetic Transformations of Organosilicon Reagents. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 631–651. [\[CrossRef\]](#)
49. Rivero-Crespo, M.; Oliver-Meseguer, J.; Kapłońska, K.; Kuśtrowski, P.; Pardo, E.; Cerón-Carrasco, J.P.; Leyva-Pérez, A. Cyclic metal(oid) clusters control platinum-catalysed hydrosilylation reactions: From soluble to zeolite and MOF catalysts. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8113–8124. [\[CrossRef\]](#)
50. Chalk, A.J.; Harrod, J.F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21. [\[CrossRef\]](#)
51. Meister, T.K.; Rienecker, K.; Gigler, P.; Stohrer, J.; Herrmann, W.A.; Kühn, F.E. Platinum Catalysis Revisited—Unraveling Principles of Catalytic Olefin Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1274–1284. [\[CrossRef\]](#)
52. Abramov, A.; Diaz Diaz, D. Katalysatoren immobilisieren. *Nachr. Chem.* **2022**, *70*, 75–78. [\[CrossRef\]](#)
53. Lambert, J.M. The nature of platinum in silicones for biomedical and healthcare use. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **2006**, *78*, 167–180. [\[CrossRef\]](#)
54. Brook, M.A. Platinum in silicone breast implants. *Biomaterials.* **2006**, *27*, 3274–3286. [\[CrossRef\]](#)
55. Wixtrom, R.; Glicksman, C.; Kadin, M.; Lawrence, M.; Haws, M.; Ferenz, S.; Sung, J.; McGuire, P. Heavy Metals in Breast Implant Capsules and Breast Tissue: Findings from the Systemic Symptoms in Women-Biospecimen Analysis Study: Part 2. *Aesthet. Surg. J.* **2022**, *42*, 1067–1076. [\[CrossRef\]](#)
56. Kukawka, R.; Pawłowska-Zygarowicz, A.; Dutkiewicz, M.; Maciejewski, H.; Smiglak, M. New approach to hydrosilylation reaction in ionic liquids as solvent in microreactor system. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61860–61868. [\[CrossRef\]](#)
57. Zielinski, W.; Kukawka, R.; Maciejewski, H.; Smiglak, M. Ionic Liquids as Solvents for Rhodium and Platinum Catalysts Used in Hydrosilylation Reaction. *Molecules.* **2016**, *21*, 1115. [\[CrossRef\]](#)
58. Geldbach, T.J.; Zhao, D.; Castillo, N.C.; Laurency, G.; Weyershausen, B.; Dyson, P.J. Biphasic hydrosilylation in ionic liquids: A process set for industrial implementation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9773–9780. [\[CrossRef\]](#)
59. Taccardi, N.; Fekete, M.; Berger, M.E.; Stanjek, V.; Schulz, P.S.; Wasserscheid, P. Catalyst recycling in monophasic Pt-catalyzed hydrosilylation reactions using ionic liquids. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *399*, 69–74. [\[CrossRef\]](#)
60. Hofmann, N.; Bauer, A.; Frey, T.; Auer, M.; Stanjek, V.; Schulz, P.S.; Taccardi, N.; Wasserscheid, P. Liquid-Liquid Biphasic, Platinum-Catalyzed Hydrosilylation of Allyl Chloride with Trichlorosilane using an Ionic Liquid Catalyst Phase in a Continuous Loop Reactor. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2599–2609. [\[CrossRef\]](#)
61. Marquardt, D.; Barthel, J.; Braun, M.; Ganter, C.; Janiak, C. Weakly-coordinated stable platinum nanocrystals. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7607–7615. [\[CrossRef\]](#)

62. Dobó, D.G.; Sipos, D.; Sápi, A.; London, G.; Juhász, K.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z. Tuning the Activity and Selectivity of Phenylacetylene Hydrosilylation with Triethylsilane in the Liquid Phase over Size Controlled Pt Nanoparticles. *Catalysts* **2018**, *8*, 22. [\[CrossRef\]](#)
63. Chauhan, M.; Hauck, B.J.; Keller, L.P.; Boudjouk, P. Hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum on carbon. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 1–13. [\[CrossRef\]](#)
64. Fernández, G.; Pleixats, R. Soluble Pt Nanoparticles Stabilized by a Tris-imidazolium Tetrafluoroborate as Efficient and Recyclable Catalyst for the Stereoselective Hydrosilylation of Alkynes. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 11486–11493. [\[CrossRef\]](#)
65. Chauhan, B.P.S.; Sarkar, A. Functionalized vinylsilanes via highly efficient and recyclable Pt-nanoparticle catalysed hydrosilylation of alkynes. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8709–8715. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
66. Fang, H.; Chen, J.; Xiao, Y.; Zhang, J. Platinum nanoparticles confined in imidazolium-based ionic polymer for assembling a microfluidic reactor with enhanced catalytic activity. *Appl. Catal. A: Gen.* **2019**, *585*, 117186. [\[CrossRef\]](#)
67. Hu, W.; Xie, H.; Yue, H.; Prinsen, P.; Luque, R. Super-microporous silica-supported platinum catalyst for highly regioselective hydrosilylation. *Catal. Commun.* **2017**, *97*, 51–55. [\[CrossRef\]](#)
68. Tierney, J.P.; Lidström, P. *Microwave Assisted Organic Synthesis*; Blackwell Publishing: Oxford, UK, 2005. [\[CrossRef\]](#)
69. Hill, J.M.; Marchant, T.R. Modelling microwave heating. *Appl. Math. Model.* **1996**, *20*, 3–15. [\[CrossRef\]](#)
70. Max, J.-J.; Chapados, C. Glucose and fructose hydrates in aqueous solution by IR spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2679–2689. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
71. Yong, L.; Kirleis, K.; Butenschön, H. Stereodivergent Formation of Alkenylsilanes: syn or anti Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by a Cyclopentadienylcobalt(I) Chelate Bearing a Pendant Phosphane Tether. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833–836. [\[CrossRef\]](#)

Sweet, sugar-coated hierarchical platinum nanostructures for easy support, heterogenization and separation

Dennis Woitassek ^{1,†}, José G. Moya-Cancino ^{1,†}, Yangyang Sun ¹, Yefan Song ¹, Dennis Woschko ¹, Stefan Roitsch ² and Christoph Janiak ^{1,*}

Keywords: ionic liquids; platinum; carbohydrates; hierarchical nanostructures; supported nanoparticles; hydrosilylation; sugar; saccharide

Table of Contents

Section

S1 Sources of chemicals

S2 Characterization of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂)

S3 Synthesis parameters and analyses of sugar-coated platinum nanostructures (SC-Pt-NS) in 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂)

S4 Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy measurements

S5 MALDI-TOF mass spectrometry

S6 Effect of water in the synthesis of platinum nanoparticles in IL

S7 Carbohydrate-free platinum nanoparticles synthesized in 1-butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂)

S8 Analysis of thermally treated sugars in IL

S9 Hydrosilylation activity and product analysis

S10 Gas chromatography (GC) analysis

S1 Sources of chemicals

Table S1 Sources for starting materials and solvents.

Items	Manufacturer
Hexachloridoplatinic acid hexahydrate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pt-38%)	TCI
Sucrose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	household sugar
D(-)-fructose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, $\geq 99.5\%$)	Carl Roth
Acetonitrile ($\geq 99.9\%$)	VWR Chemicals
Chloroform-d (99.8 atom % D)	Sigma-Aldrich
Phenylacetylene (97%)	Carbolution
Triethylsilane (99%)	Carbolution
1-Chlorobutane ($\geq 99\%$)	Merck
1-Methylimidazole (99%)	Fluorochem
Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (99%)	Fluorochem

S2 Characterization of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂)

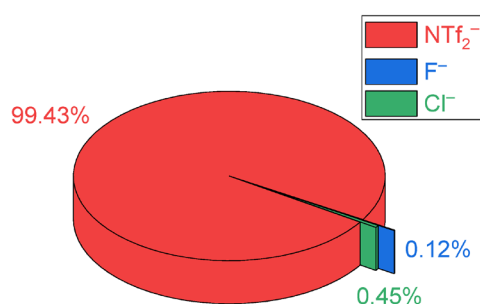
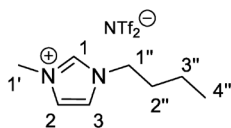


Figure S1 Ion chromatographic measurement (IC) of the synthesized ionic liquid (IL) [BMIm]NTf₂. Anion purity of NTf₂⁻ (red) was ascertained with the average of two measurements, resulting in a weight percentage of 99.43%.



¹H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz; internal standard = CHCl_3): δ 8.72 (s, 1H, 1-H), 7.31 (m, 2H, 2-3- H_2), 4.16 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, 1''- H_2), 3.93 (s, 3H, 1'- H_3), 1.84 (tt, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz 2''- H_2), 1.36 (qt, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 3''- H_2), 0.95 (t, 3H, $^3J = 7.3$ Hz, 4''- H_3).

¹³C NMR (CDCl_3 , 75.475 MHz; internal standard = CHCl_3): δ 136.2, 123.8, 122.4, 119.9 (q, $^1J = 321.1$ Hz), 50.1, 36.4, 32.0, 19.5, 13.3.

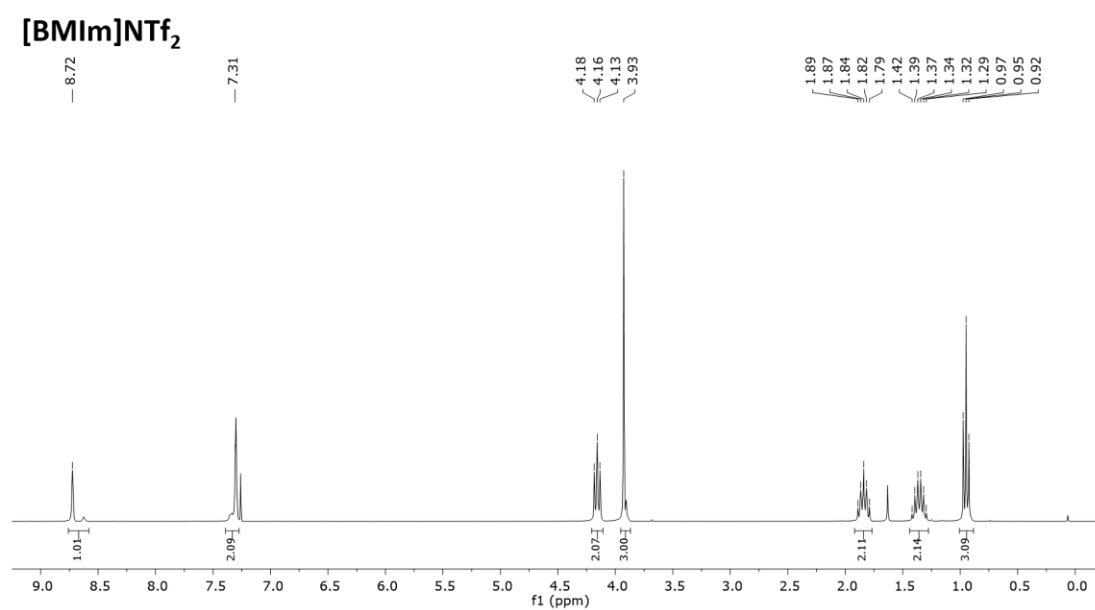


Figure S2 ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum (300.13 MHz, CDCl₃) of [BMIm]NTf₂.

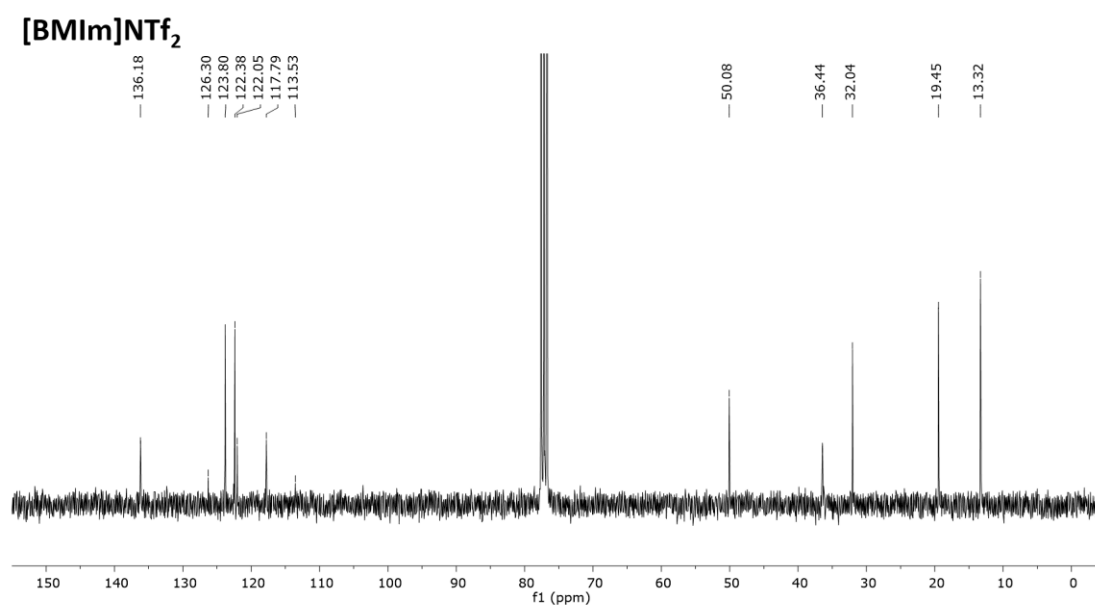


Figure S3 ¹³C NMR spectrum (CDCl₃, 75.475 MHz) of [BMIm]NTf₂.

S3 Synthesis parameters and analyses of sugar-coated platinum nanostructures (SC-Pt-NS) in 1-butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂)

Table S2 Amount of reactants for sugar-coated Pt-nanostructures (SC-Pt-NS) in IL, Pt content and crystallite size of the product.

Sample ^a	Amount of H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	Sugar type	Amount of sugar	Amount of IL	theor. Pt wt.% ^b	Pt wt.% from AAS ^c	Average primary crystallite size (nm) ^d
S5	20.0 mg, 0.04 mmol	Sucrose	204.0 mg, 0.60 mmol	0.94 g	3.6 %	4.7 %	12 ± 1
S12	20.0 mg, 0.04 mmol	Sucrose	90.5 mg, 0.26 mmol	0.94 g	7.7 %	11.6 %	11 ± 1
S13	20.0 mg, 0.04 mmol	Sucrose	67.9 mg, 0.20 mmol	0.94 g	10.0 %	12.8 %	9 ± 1
S20	20.0 mg, 0.04 mmol	Sucrose	42.0 mg, 0.12 mmol	0.94 g	15.2 %	20.5 %	10 ± 1
S25	20.0 mg, 0.04 mmol	Sucrose	22.6 mg, 0.07 mmol	0.94 g	25.0 %	24.7 %	8 ± 1
F6	20.0 mg, 0.04 mmol	D(-)-Fructose	214.0 mg, 1.18 mmol	0.94 g	3.4 %	5.7 %	11 ± 1
F10	20.0 mg, 0.04 mmol	D(-)-Fructose	95.2 mg, 0.53 mmol	0.94 g	7.3 %	10.1 %	10 ± 1
F14	20.0 mg, 0.04 mmol	D(-)-Fructose	71.5 mg, 0.40 mmol	0.94 g	9.5 %	13.6 %	11 ± 1
F17	20.0 mg, 0.04 mmol	D(-)-Fructose	44.2 mg, 0.24 mmol	0.94 g	14.6 %	16.9 %	10 ± 1
F32	20.0 mg, 0.04 mmol	D(-)-Fructose	23.8 mg, 0.13 mmol	0.94 g	24.0 %	31.5 %	10 ± 1

^a Sample number is based on the rounded found Pt wt.% from AAS. The letter "S" and "F" indicate the used carbohydrate sucrose and fructose, respectively.

^b Molar mass of H₂PtCl₆·6H₂O 517.90 g/mol with 37.67 wt.% Pt or 7.53 mg Pt from 20.0 mg of H₂PtCl₆·6H₂O.

^c Average of two measurements. The higher than theoretical value is due to partial dehydration of the carbohydrates together with some carbohydrate loss through the washing procedure.

^d Average crystallite size and standard deviation are determined by applying the Scherrer equation (1) to the strongest reflexes ((111), (200), (220), (311)) observed in the respective sample:

$$L = K \times \lambda / (\Delta(2\theta) \times \cos \theta_0) \quad (1)$$

with L as average crystallite size, K as dimensionless shape factor, λ as wavelength, $\Delta(2\theta)$ as full width at half maximum (FWHM) in radians and θ as Bragg angle.

S3.1 Elemental analysis

CHNS elemental analysis of the IL-treated samples show the presence of sulfur and nitrogen as evidence of remaining IL traces. Based on the N and S percentage the IL content was estimated. The N to the S percentage in relation to the calculated ratio was close to the expected value for the fructose samples (0.9-1.0) and slightly higher for the sucrose samples (1.24-1.29). This higher N:S ratio is due to acetonitrile traces which remain enclosed (clathrated) in the caramelized sugars during the process of drying for 1 h.

Table S3 CHNS elemental analysis of sucrose, D(-)-fructose, their thermally treated samples (S_{sup} , F_{sup}) and SC-Pt-NS samples.

Sample	C (%) (theor)	H (%) (theor)	O (%) (theor.)	N (%)	S (%)	IL-content (%) ^a
Sucrose ^b	42.20 (42.11)	6.53 (6.48)	- (51.41)	-	-	-
D(-)-fructose ^c	39.88 (40.00)	6.86 (6.71)	- (53.28)	-	-	-
S_{sup}	48.07	5.39		0.57	0.88	5.8
F_{sup}	48.37	5.46		0.57	0.76	5.0
S13	53.48	3.71		0.90	1.10	7.2
S25	45.55	3.47		0.56	0.66	4.3
F14	48.74	3.41		0.92	1.55	10.1
F32	38.60	2.71		1.31	1.96	12.8

^a IL-content was calculated from the sulfur percentage based on the ratio of molar mass of IL ($419.36 \text{ g mol}^{-1}$) to expected molar mass of sulfur in IL (2 S-atoms, 64.12 g mol^{-1}).

^b $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($M = 342.30 \text{ g mol}^{-1}$).

^c $C_6H_{12}O_6$ ($M = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$).

S3.2 Powder X-ray diffractometry (PXRD)

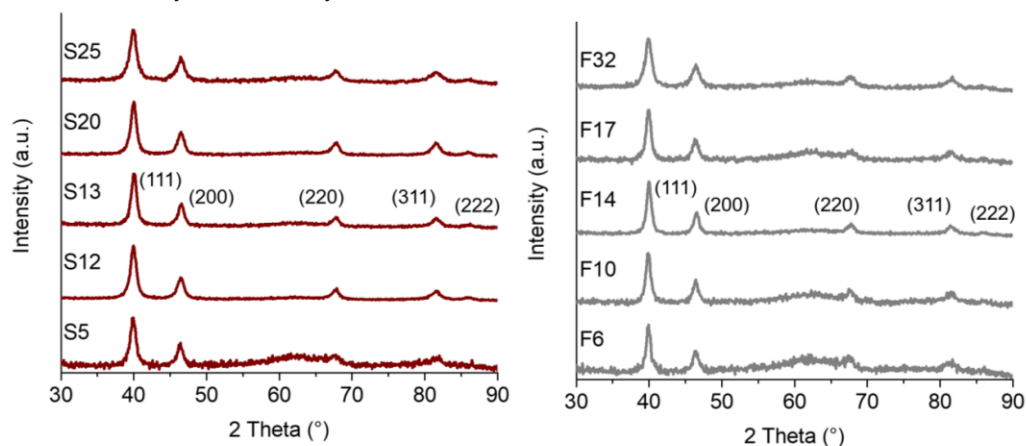


Figure S4 PXRD patterns of SC-Pt-NS (left: with sucrose; right: with fructose). In each pattern, the Pt metal reflections (111), (200), (220), (311) and (222) are visible, cf. simulation in Figure. 1 in the main text.

S3.3 Transmission electron microscopy (TEM)

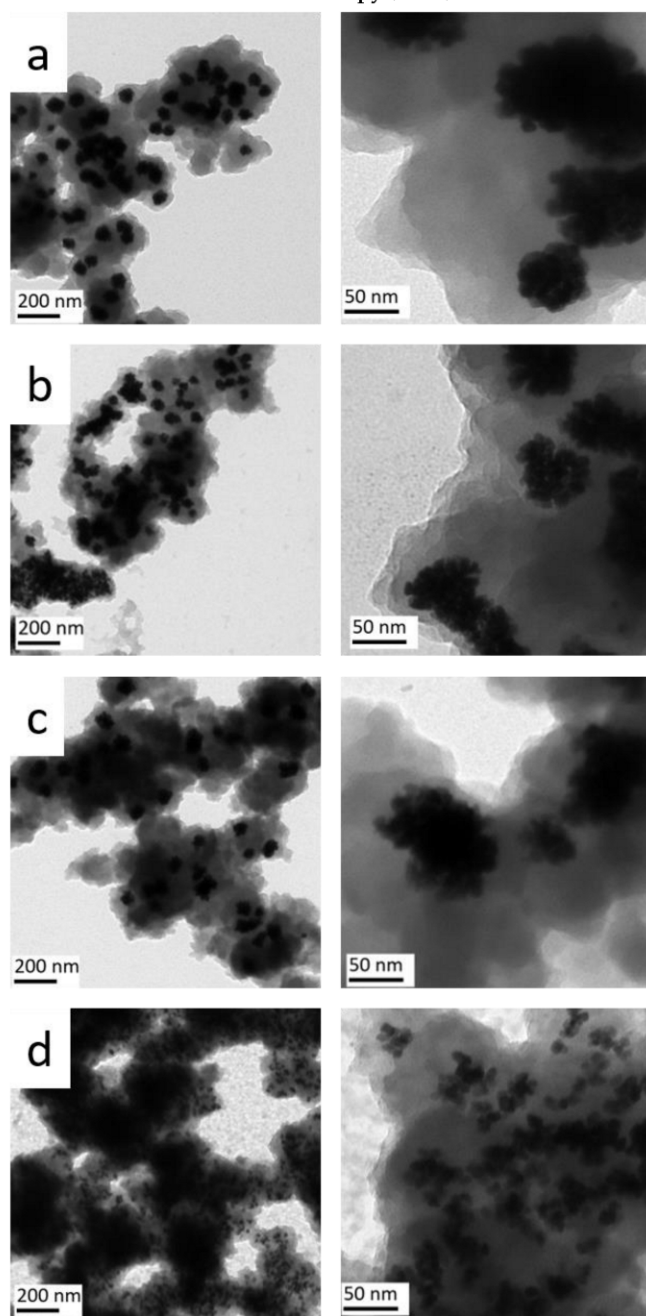


Figure S5 TEM images for samples after 1 year of storage. (a) S13, (b) S25, (c) F14 and (d) F32.

S3.4 Dynamic light scattering (DLS)

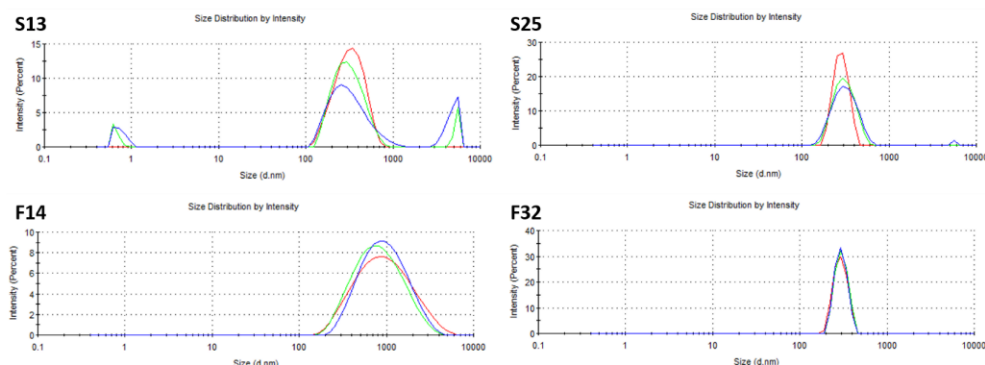


Figure S6 Dynamic light scattering (DLS) of SC-Pt-NS S13, S25, F14 and F32 with an average size of 330 nm, 300 nm, 1060 nm and 300 nm, respectively. Three measurements with automatically decided number of runs were done for each sample and are shown in different colors.

S4 Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy measurements

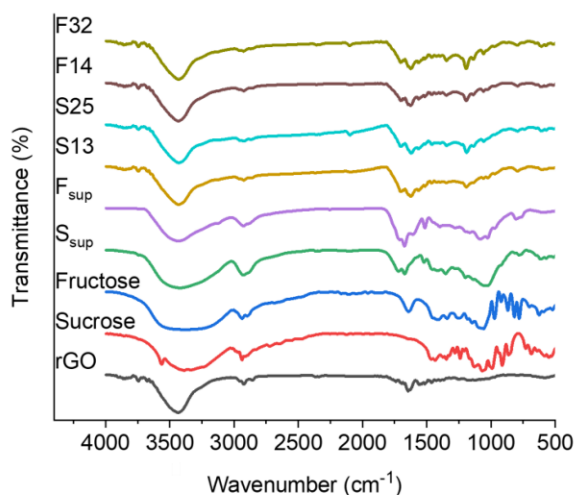


Figure S7 FTIR spectra of the samples S13, S25, F14 and F32 as KBr pellets. In addition, reference samples of sucrose, D(-)-fructose, their respectively thermally treated samples (S_{sup}, F_{sup}) and reduced graphene oxide (rGO) are shown. The O-H peak at ~3400 cm⁻¹ is due to the uptake of water by KBr during the sample preparation and overlaps with sample signals.

The obtained FTIR spectra of the reference samples fit to Max and Chapados [70]. From the analysis of the data, it is possible that during the synthesis the sugar partially decomposed, possibly under condensation, by observing the absence and reduction of the C-H and C-OH frequencies, respectively, and the presence of the H₂O small stretching frequency at ~2100 cm⁻¹. The coating retains functional groups, e.g. at ~1050 cm⁻¹ and ~1350 cm⁻¹.

Table S4 FTIR frequencies identified for the SC-Pt-NS, which differ to the pure carbohydrates [70].

cm^{-1}	Type of vibration
~1050	C-O-C Stretching, C-O-H Stretching
~1140	C-O-C Stretching, C-O-C Bending
~1190	C-O-C Bending,
~1350	C-O-H Bending, H-C-H Bending
~1620	C=C Stretching
~1700	C=C Stretching
~2100	H ₂ O Stretching

S5 MALDI-TOF mass spectrometry

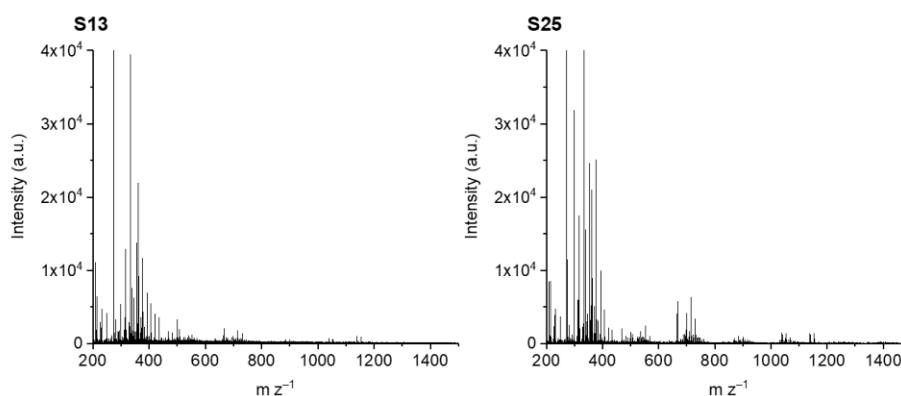


Figure S8 MALDI-TOF mass spectra of the SC-Pt-NS S13 and S25 from the matrix DHB.

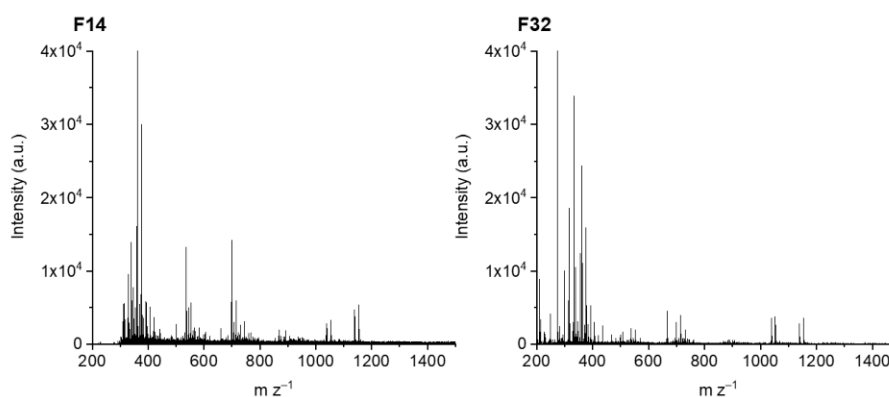


Figure S9 MALDI-TOF mass spectra of the SC-Pt-NS F14 and F32 from the matrix DHB.

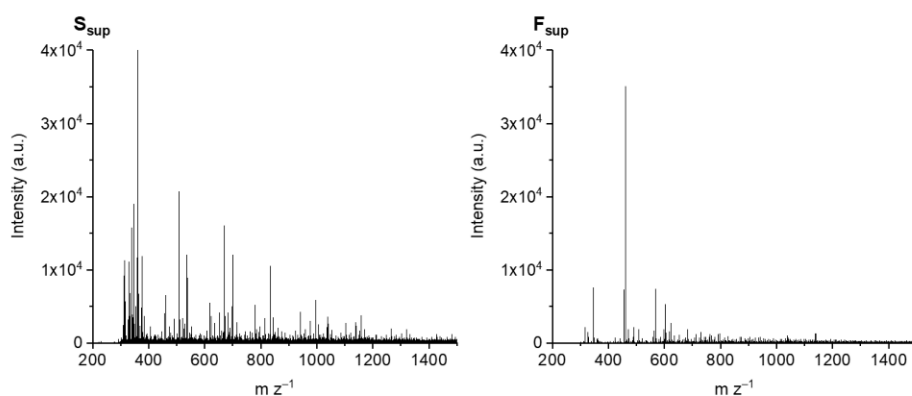


Figure S10 MALDI-TOF mass spectra of the saccharides S_{sup} and F_{sup} from the matrix DHB.

S6 Effect of water in the synthesis of platinum nanoparticles in IL

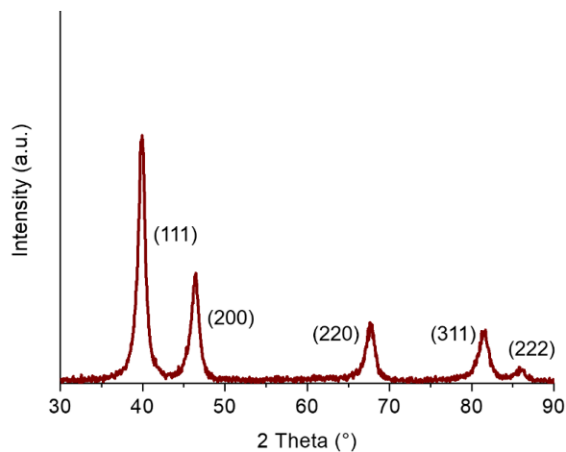


Figure S11 PXRD pattern of Pt-NPs synthesized in [BMIm]NTf₂ and water (5 wt.%). The reflections (111), (200), (220), (311) and (222) match the pattern for fcc-Pt metal (cf. Fig. 1 in the main text). By applying the Scherrer equation to the PXRD data, an average crystal size of ~8 nm was estimated.

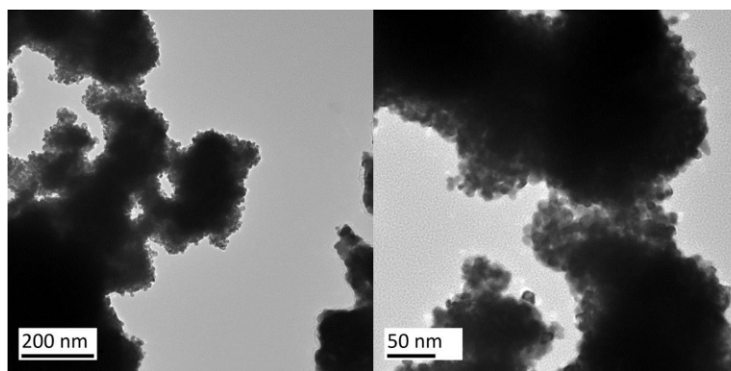


Figure S12 TEM images of Pt-NPs synthesized in [BMIm]NTf₂ and water (5 wt.%).

From the analysis we conclude that the water-content alone cannot be responsible to obtain the aggregated features observed in the SC-Pt-NS. Hence, the water formed upon partial decomposition (condensation) of the sugar molecules only plays a minor role in the formation of the sugar-coated nanostructures.

S7 Carbohydrate-free platinum nanoparticles synthesized in 1-butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIm]NTf₂)

For comparison purposes, unsupported Pt-NPs were synthesized following the identical experimental steps but without the presence of a carbohydrate:

The Pt precursor H₂PtCl₆·6H₂O (20.0 mg, 0.04 mmol) was added to 0.94 g (0.65 mL) of the IL [BMIm]NTf₂. The mixture was stirred for 2 h at 400 rpm, followed by microwave heating for 10 min at 200 °C under 20 W microwave power. By addition of 3 mL of acetonitrile and centrifugation at 4000 rpm for 10 min a solid product was separated from the brown solution. The washing process using acetonitrile was repeated several times until after six washing cycles with a total of 18 mL of acetonitrile, a colorless solution was obtained. Finally, the solid product was dried at room temperature in an oil pump vacuum.

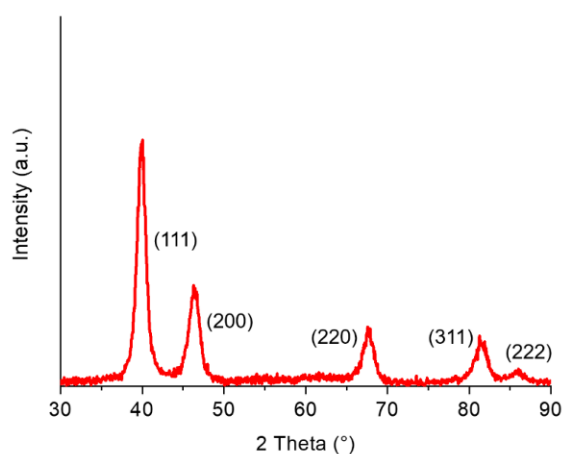


Figure S13 PXRD patterns of Pt-NPs synthesized in the IL [BMIm]NTf₂. The reflections (111), (200), (220), (311) and (222) match the pattern for fcc-Pt metal (cf. Fig. 1 in the main text).

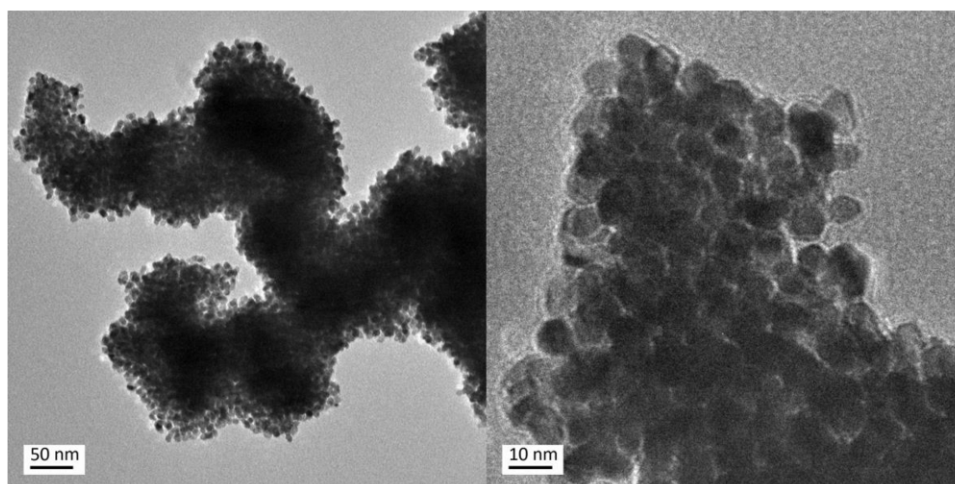


Figure S14 TEM images of agglomerated Pt-NPs synthesized in IL without the presence of sugars.

S8 Analysis of thermally treated sugars in IL

The sugars sucrose and D(-)-fructose were thermally treated in IL (in the absence of the Pt precursor) to analyze the changes incurred to the carbohydrates. The thermally treated sucrose and D(-)-fructose samples are labelled S_{sup} and F_{sup} , respectively.

The CHNS elemental analysis of S_{sup} and F_{sup} is given in Table S3.

The FTIR spectra of S_{sup} and F_{sup} are given in Figure S7.

S8.1 Powder X-ray diffractometry (PXRD)

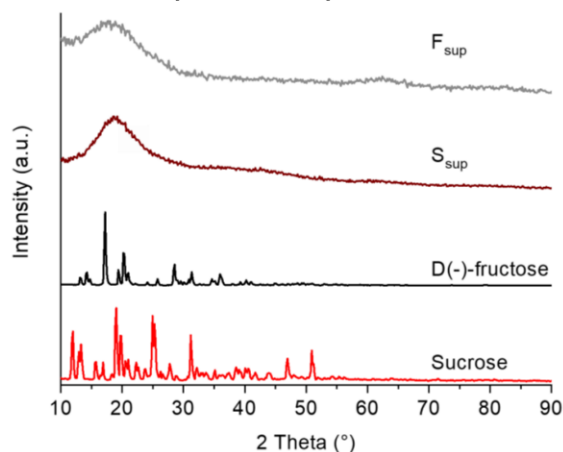


Figure S15 PXRD patterns of thermally treated sucrose and D(-)-fructose in the IL [BMIm]NTf₂ at the same conditions as in the synthesis of SC-Pt-NS (200 °C for 10 min microwave induced heating).

S8.2 Thermogravimetry analysis (TGA)

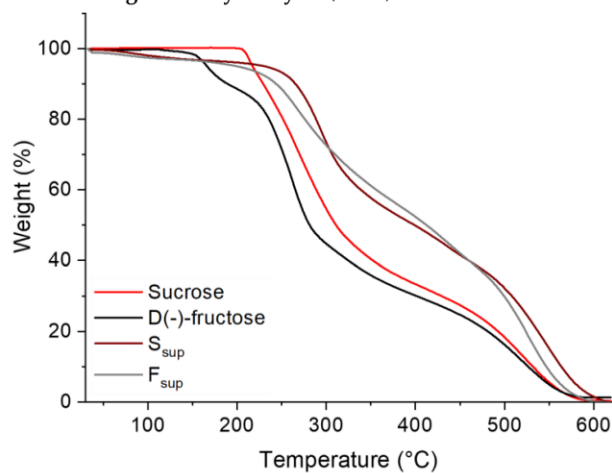


Figure S16 Thermogravimetric analysis (TGA) of neat sucrose and D(-)-fructose and of thermally treated sucrose and D(-)-fructose in the IL [BMIm]NTf₂ (200 °C for 10 min microwave induced heating). TGA at a heating rate of 5 °C min⁻¹ under synthetic air.

S8.3 NMR spectroscopy

Sucrose

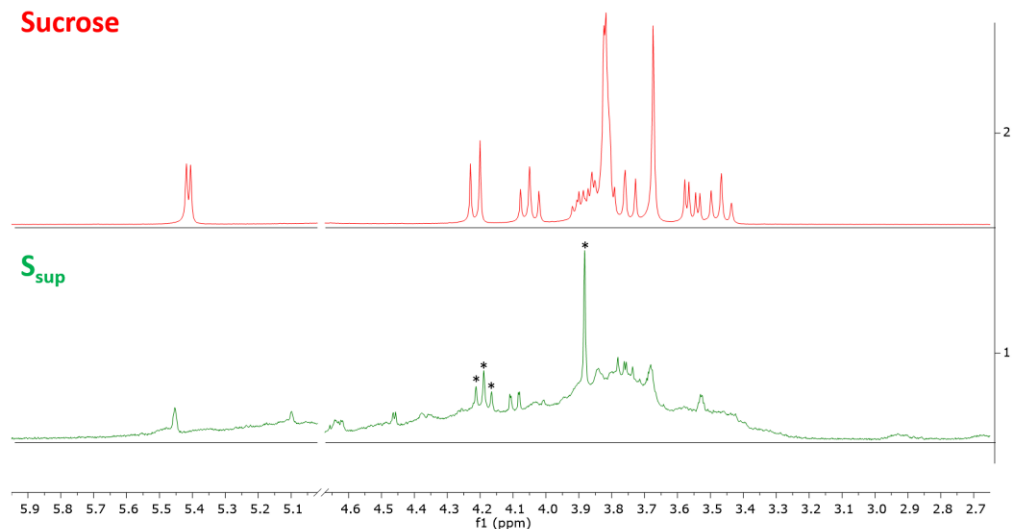


Figure S17 ¹H NMR spectra (D₂O, 300.13 MHz) of sucrose before (top) and after (bottom) thermal treatment in IL (S_{sup} , 200 °C for 10 min microwave induced heating). The region with the deuterated solvent (D₂O) signal at 4.79 ppm has been left out for clarity. In the spectrum of S_{sup} , a significant broadening of the baseline can be observed in the range from 3.1 to 5.5 ppm, possibly due to an inhomogeneous degradation of the carbohydrate. Furthermore, in the S_{sup} spectrum residual IL peaks are visible (signals marked with *).

D(-)-fructose

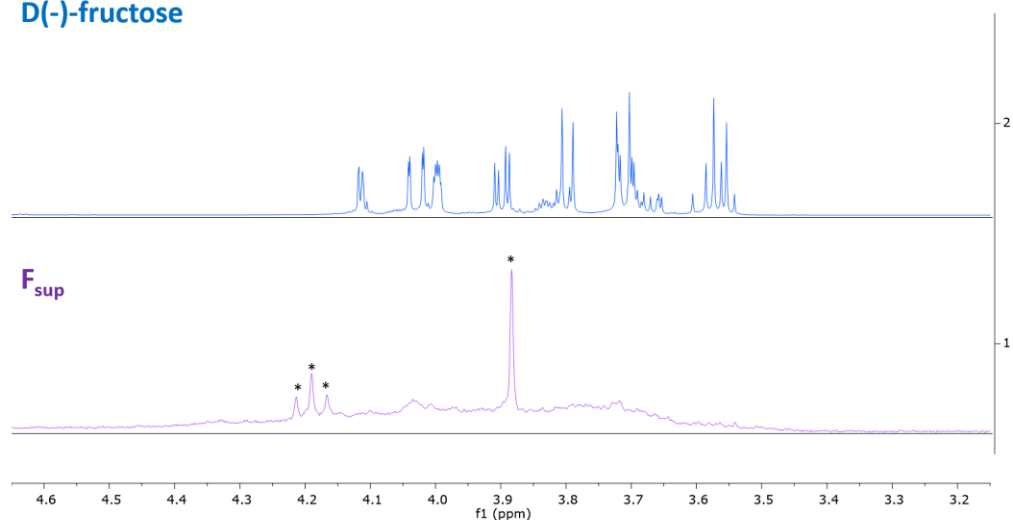


Figure S18 ¹H NMR spectra (D₂O, 300.13 MHz) of D(-)-fructose before (top) and after (bottom) thermal treatment in IL (F_{sup} , 200 °C for 10 min microwave induced heating). In the spectrum of F_{sup} , a significant broadening can be observed in the range from 3.4 to 4.3 ppm, possibly due to an inhomogeneous degradation of the carbohydrate. Furthermore, in the F_{sup} spectrum residual IL signals are visible (signals marked with *).

S8.4 Gel permeation chromatography / size exclusion chromatography

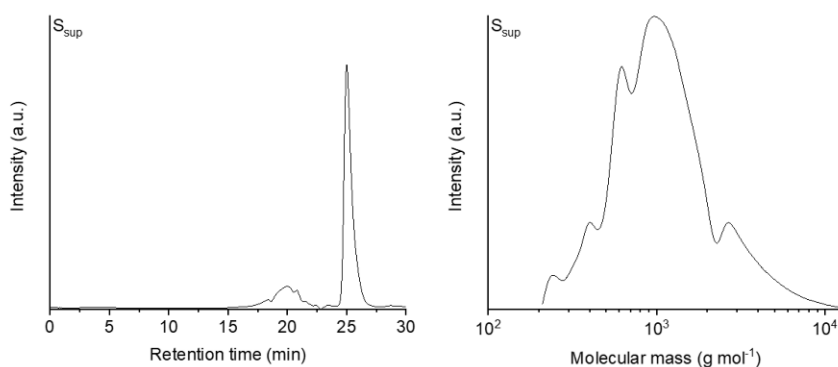


Figure S19 GPC/SEC measurements of thermally treated sucrose. The GPC chromatograms are shown on the left and the molecular mass distribution on the right side (retention time between 15 to 23 min). The sharp signal with a retention time of ~26 min is the internal standard.

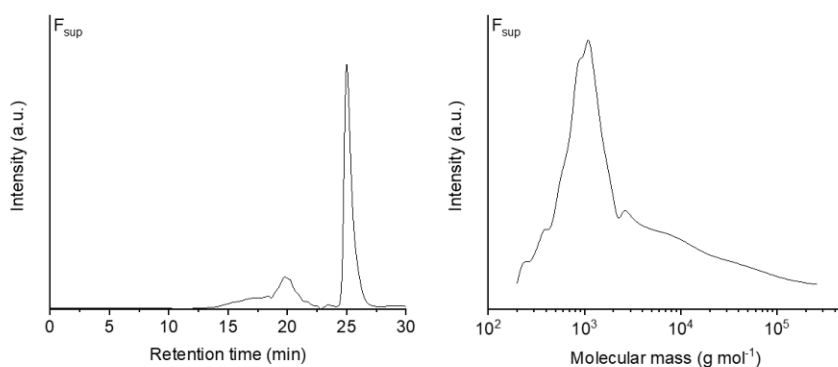


Figure S20 GPC/SEC measurements of thermally treated D-(-)-fructose. The GPC chromatograms are shown on the left and the molecular mass distribution on the right side (retention time between 12 to 23 min). The sharp signal with a retention time of ~26 min is the internal standard.

S9 Hydrosilylation activity and product analysis

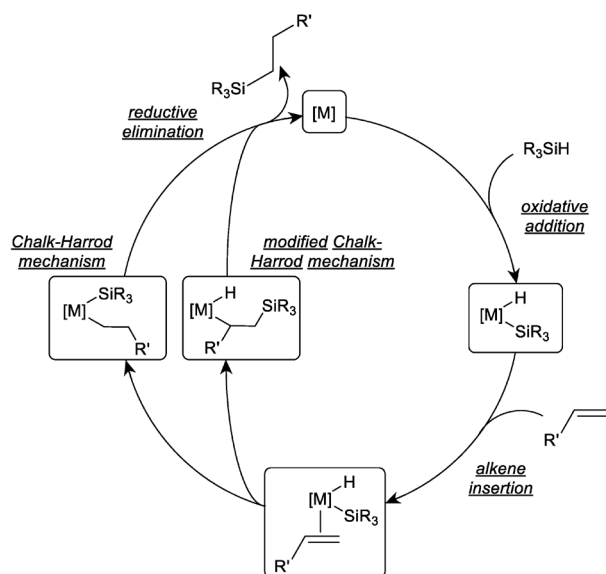


Figure S21 Chalk-Harrod Mechanism and a modified Chalk-Harrod mechanism for the transition metal catalysed hydrosilylation of alkenes [42,49].

Table S5 Activity of SC-Pt-NS samples in the hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane.

Sample	mol Pt in SC-Pt-NS ^a (μ mol)	Molar ratio substrate/Pt	Conversion (%)	Molar ratio distal/proximal from NMR ^b	Molar ratio distal/proximal from GC ^c
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	2.26	2200	98	1.9	1.3
Pt-NP	4.60	1100	91	1.9	1.6
S5	0.14	35500	23	3.1	3.2
S12	0.31	15700	85	1.6	1.7
S13	0.66	7500	97	2.1	2.1
S20	0.60	8100	76	2.0	2.0
S25	1.28	3800	99	1.4	1.3
F6	0.15	32000	10	3.3	4.0
F10	0.29	17100	32	3.0	3.4
F14	0.72	6900	98	1.7	1.6
F17	0.46	10600	78	2.4	2.4
F32	0.86	3500	99	1.4	1.3

^a General conditions: 4.9 mmol phenylacetylene and triethylsilane, time 5 min, microwave induced heating at 200 W, temperature 200 °C. For the samples presented in the main document (S13, S25, F14, F32 and the references H₂PtCl₆·6H₂O and Pt-NP) 1 mg were used, while for the other samples 0.5 mg of SC-Pt-NS were utilized. Molar values were calculated with the weigh-ins and the AAS analysis of SC-Pt-NS. Pt-content of H₂PtCl₆·6H₂O and Pt-NP were calculated in correlation to the molar weight and assuming pure Pt-NP, respectively.

^b Determined by ¹H-NMR spectra from the solution after the reaction. Reference signals for the distal and proximal product were taken from the literature [71].

^c Determined from peak areas.

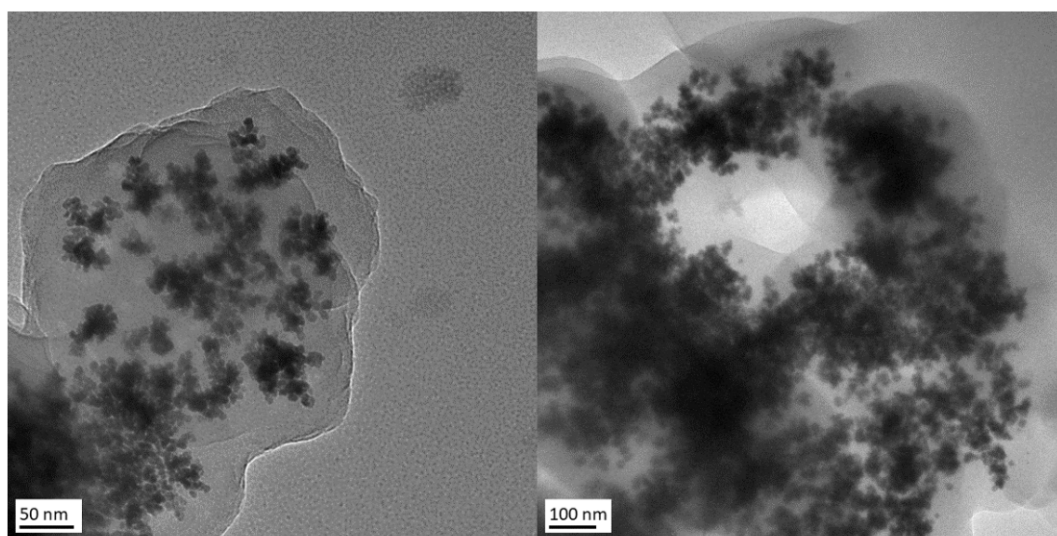
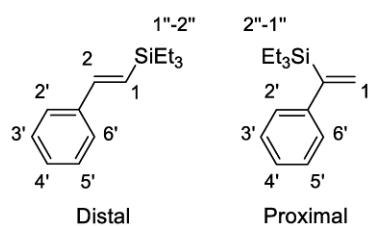


Figure S22 TEM-images of sample S25 after it was used for three consecutive hydrosilylation runs.

NMR analysis



Distal:

^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz; internal standard = TMS): δ 7.00 - 7.40 (m, 5H, 2'-6'-H₅), 6.81 (d, 1H, 3J = 19.3 Hz, 2-H), 6.33 (d, 1H, 3J = 19.3 Hz, 1-H), 0.75 - 1.00 (m, 9H, 3-2''-H₃), 0.50 - 0.65 (m, 6H, 3-1''-H₂).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.475 MHz; internal standard = CHCl_3): δ 145.0, 138.7, 128.6, 128.0, 126.5, 126.1, 7.6, 3.7.

Proximal:

^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz; internal standard = TMS): δ 7.00 - 7.40 (m, 5H, 2'-6'-H₅), 5.77 (d, 1H, 3J = 3.1 Hz, 1-H)*, 5.48 (d, 1H, 3J = 3.1 Hz, 1-H)*, 0.75 - 1.00 (m, 9H, 3-2''-H₃), 0.50 - 0.65 (m, 6H, 3-1''-H₂); *signal assignment interchangeable [63].

^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.475 MHz; internal standard = CHCl_3): δ 150.6, 145.7, 128.9, 128.2, 126.8, 126.2, 7.4, 3.5.

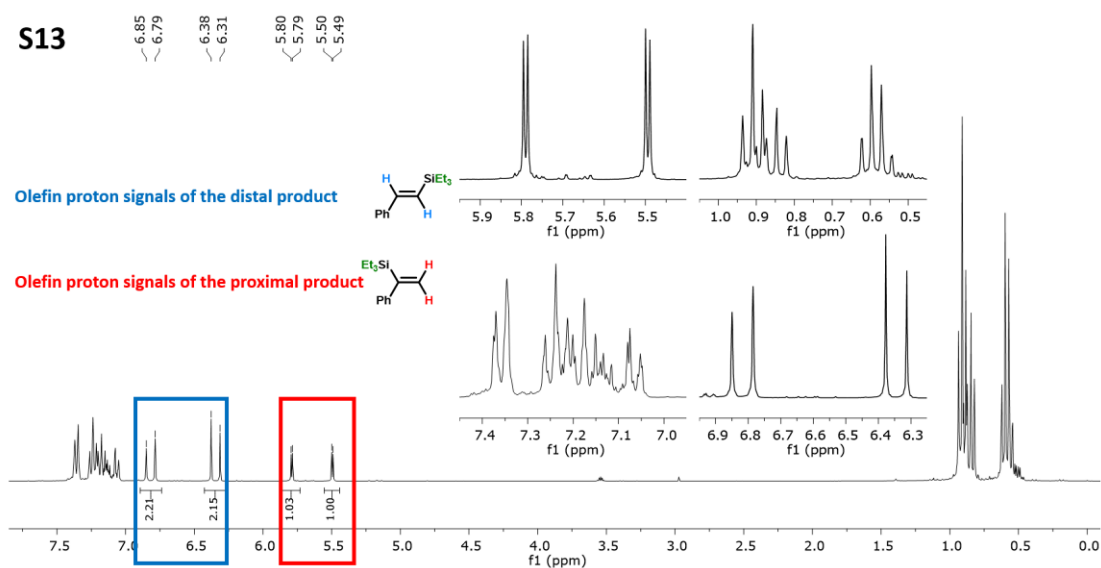


Figure S23 ^1H NMR spectrum (300.13 MHz, CDCl_3) with expanded sections of the hydrosilylation product from sample S13. The conversion was 98% and the molar distal/proximal ratio 2.1.

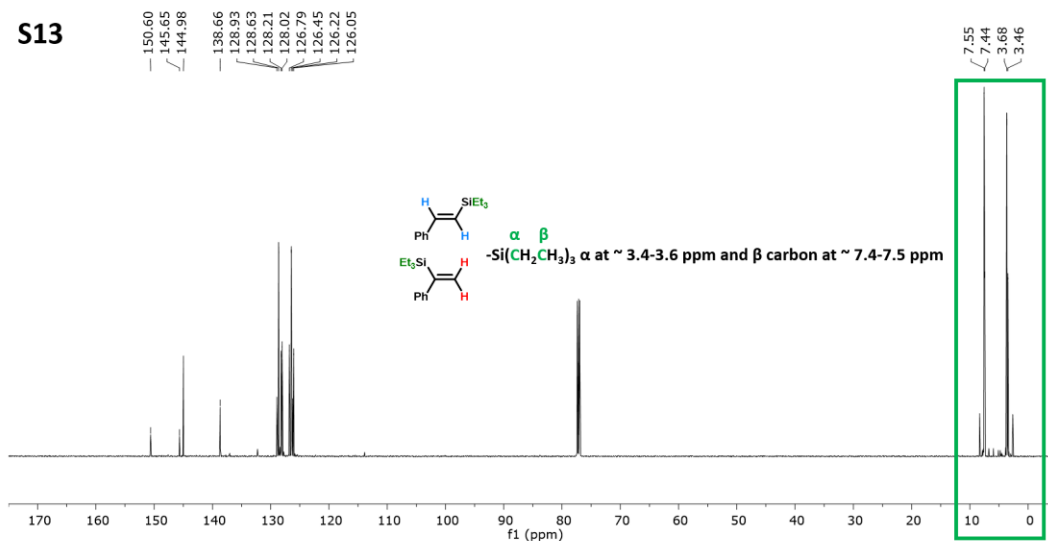


Figure S24 ^{13}C NMR spectrum (75.475 MHz, CDCl_3) of the hydrosilylation product from sample S13. Carbon α at $\sim 3.4\text{--}3.6$ ppm and carbon β at $\sim 7.4\text{--}7.5$ ppm. The two peaks each for α and β are due to the distal and proximal products.

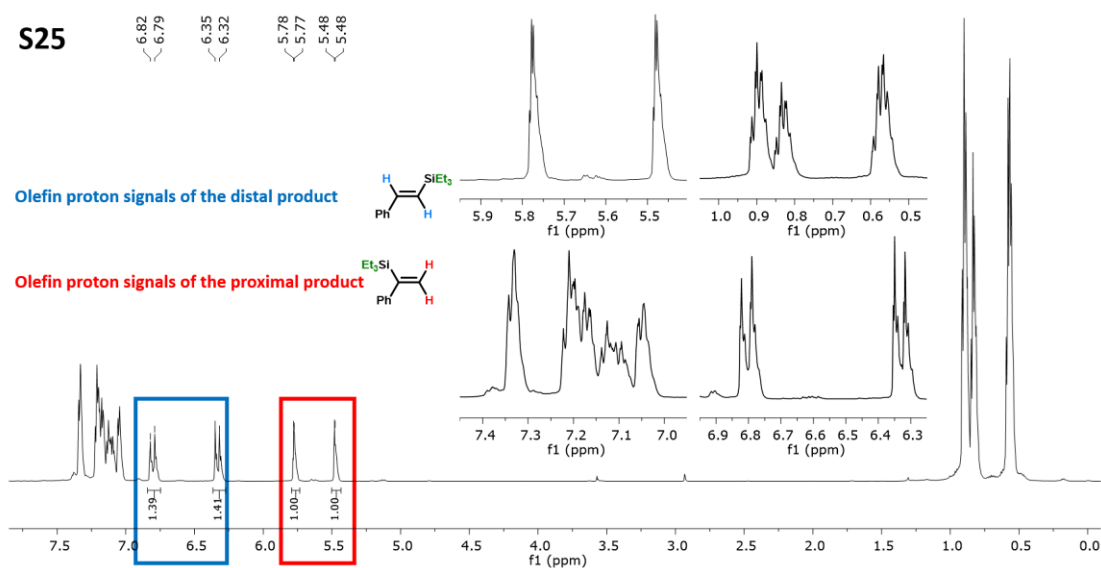


Figure S25 ^1H NMR spectrum (300.13 MHz, CDCl_3) with expanded sections of the hydrosilylation product from sample S25. The conversion was 99% and the molar distal/proximal ratio 1.4.

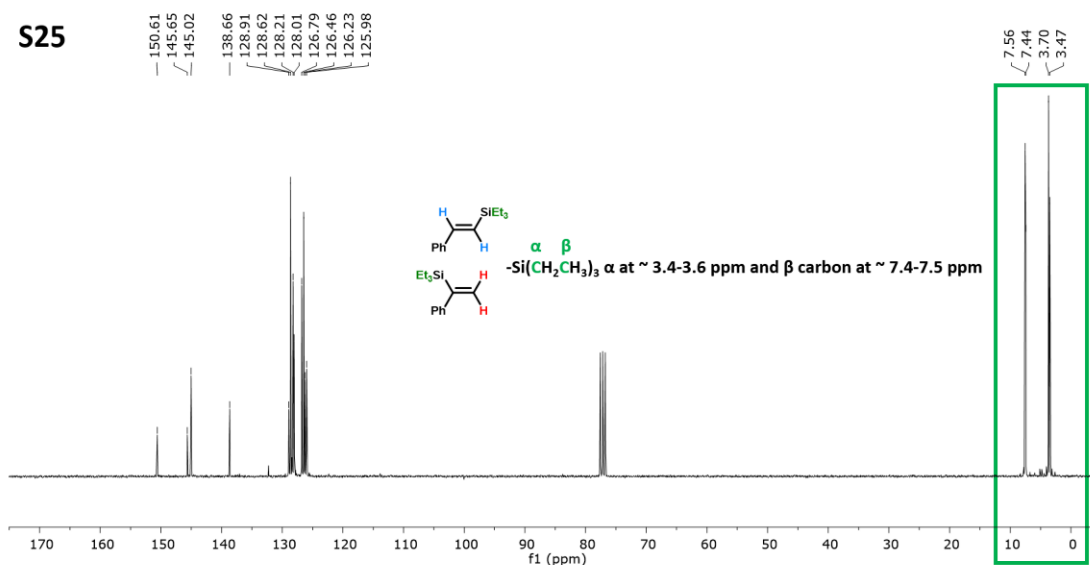


Figure S26 ^{13}C NMR spectrum (75.475 MHz, CDCl_3) of the hydrosilylation product from sample S25. Carbon α at ~3.4-3.6 ppm and carbon β at ~7.4-7.5 ppm. The two peaks each for α and β are due to the distal and proximal products.

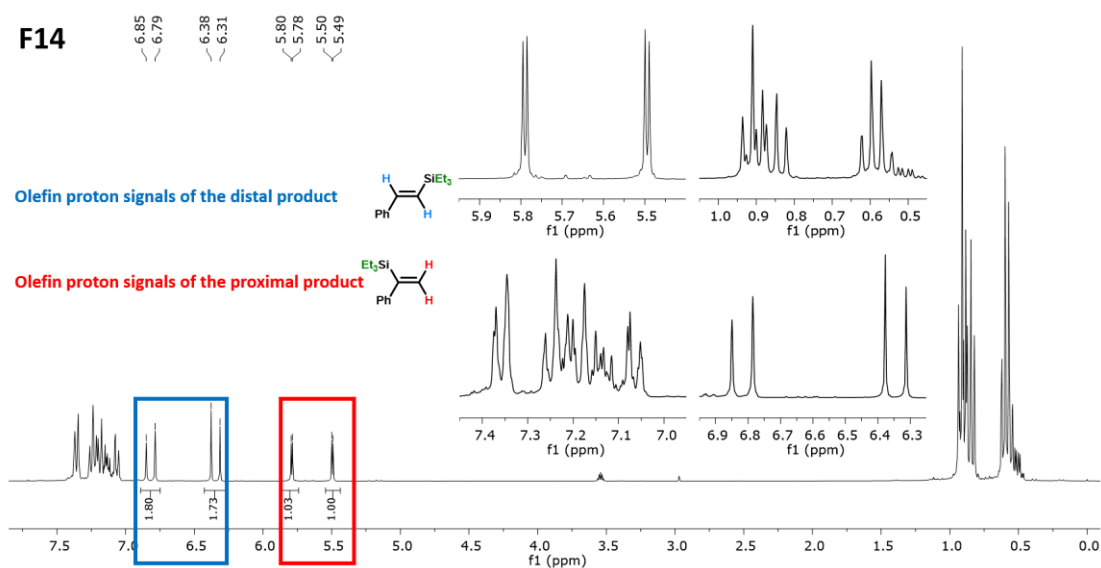


Figure S27 ^1H NMR spectrum (300.13 MHz, CDCl_3) with expanded sections of the hydrosilylation product from sample F14. The conversion was 98% and the molar distal/proximal ratio 1.7.

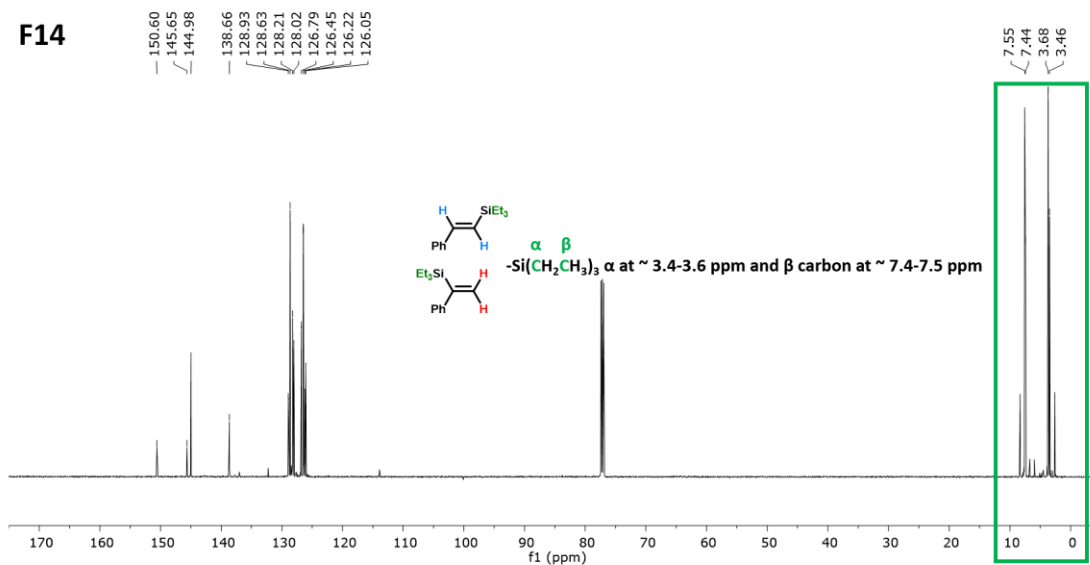


Figure S28 ^{13}C NMR spectrum (75.475 MHz, CDCl_3) of the hydrosilylation product from sample F14. Carbon α at ~ 3.4 - 3.6 ppm and carbon β at ~ 7.4 - 7.5 ppm. The two peaks each for α and β are due to the distal and proximal products.

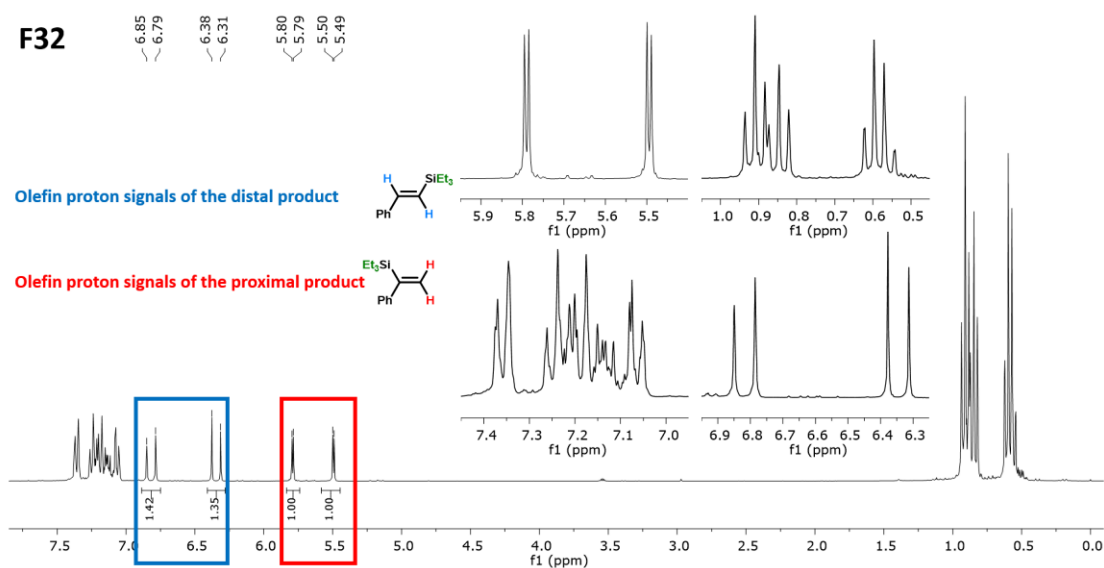


Figure S29 ^1H NMR spectrum (300.13 MHz, CDCl_3) with expanded sections of the hydrosilylation product from sample F32. The conversion and the distal/proximal ratio obtained were 99% and 1.4, respectively.

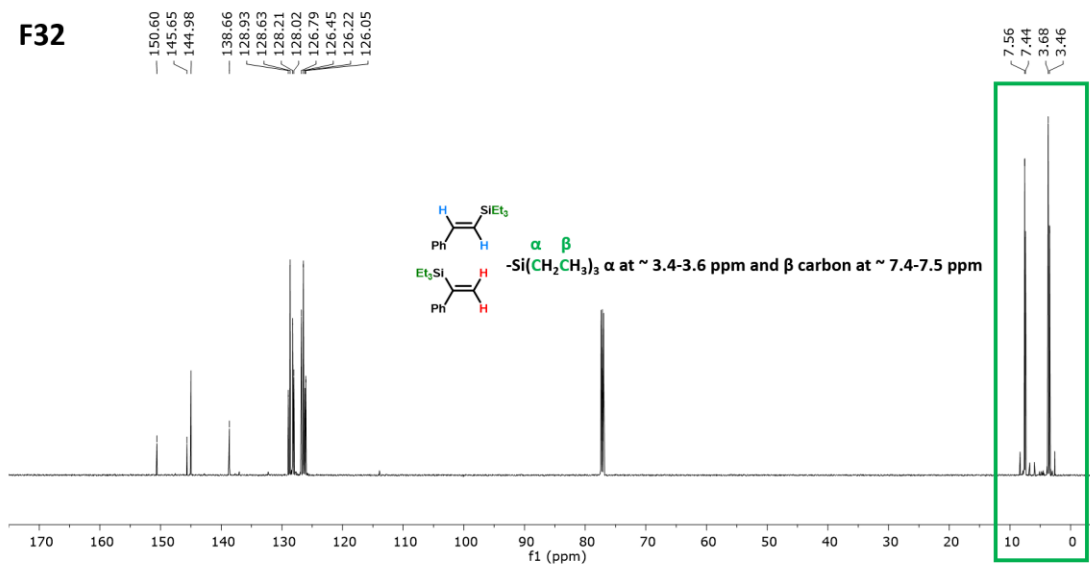


Figure S30 ^{13}C NMR spectrum (75.475 MHz, CDCl_3) of the hydrosilylation product from sample F32. Carbon α at ~3.4-3.6 ppm and carbon β at ~7.4-7.5 ppm. The two peaks each for α and β are due to the distal and proximal products.

S10 Gas chromatography (GC) analysis

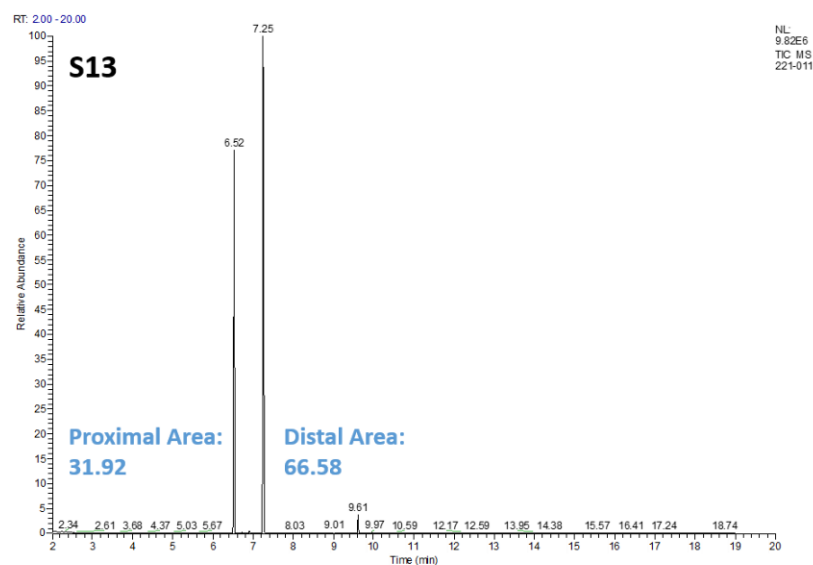


Figure S31 Gas chromatogram of the hydrosilylation product from sample S13. The molar distal/proximal ratio was 2.1.

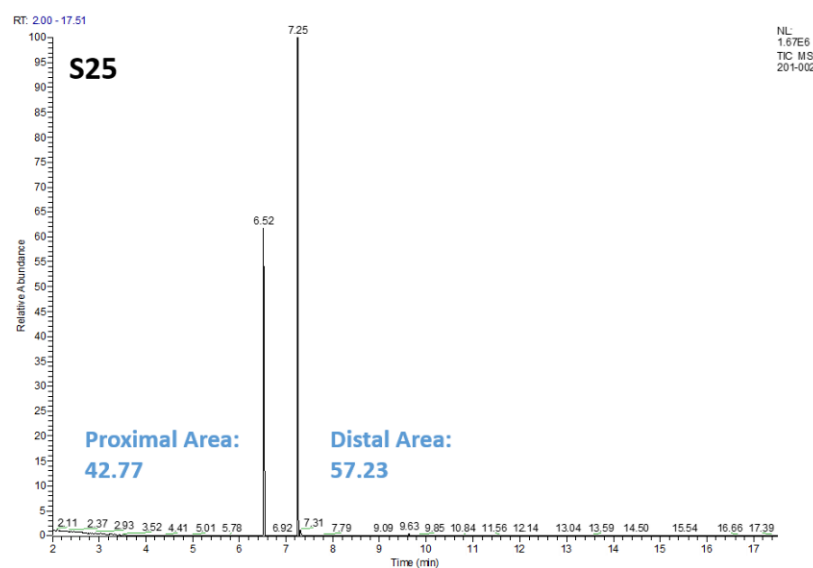


Figure S32 Gas chromatogram of the hydrosilylation product from sample S25. The molar distal/proximal ratio was 1.3.

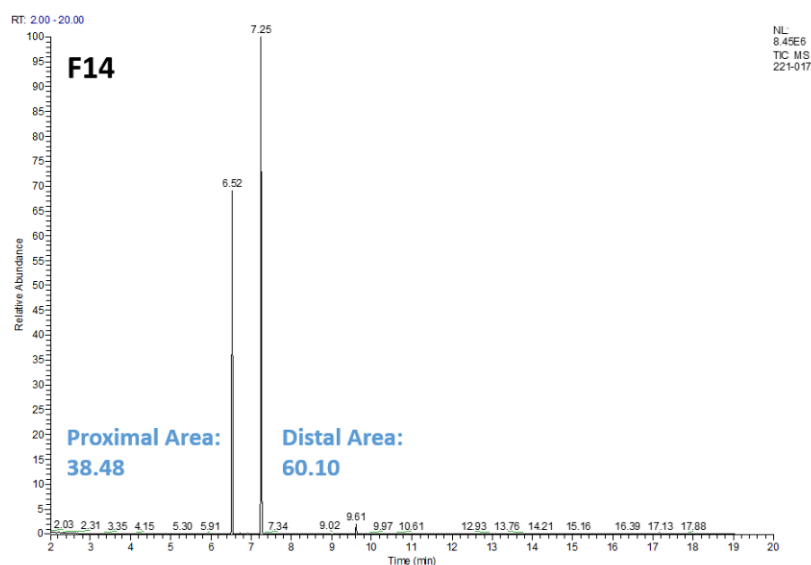


Figure S33 Gas chromatogram of the hydrosilylation product from sample F14. The molar distal/proximal ratio was 1.6.

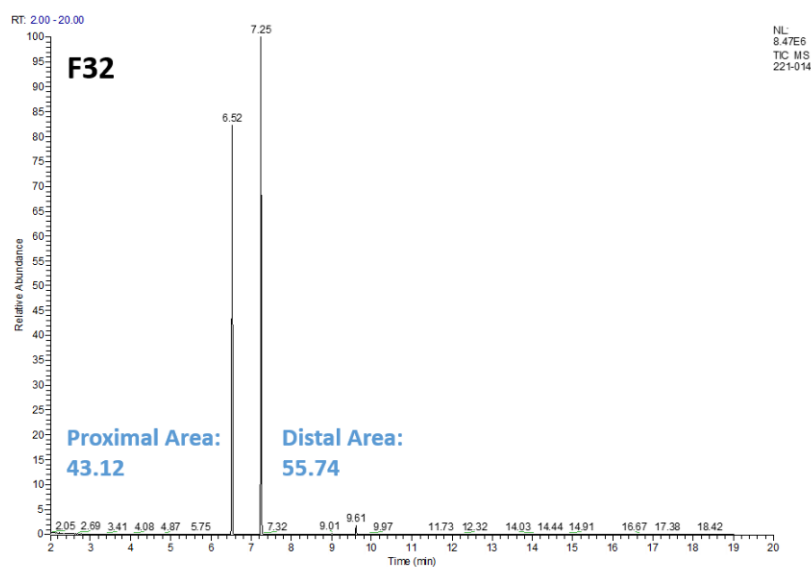


Figure S34 Gas chromatogram of the hydrosilylation product from sample F32. The molar distal/proximal ratio was 1.3.

References

- 42 Troegel, D.; Stohrer, J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1440–1459. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.025>.
- 50 Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16–21. <https://doi.org/10.1021/ja01079a004>.

- 63 Chauhan, M.; Hauck, B. J.; Keller, L. P.; Boudjouk, P. Hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum on carbon. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 645, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)01103-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)01103-2).
- 70 Max, J.-J.; Chapados, C. Glucose and fructose hydrates in aqueous solution by IR spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2679–2689. <https://doi.org/10.1021/jp066882r>.
- 71 Yong, L.; Kirleis, K.; Butenschön, H. Stereodivergent Formation of Alkenylsilanes: syn or anti Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by a Cyclopentadienylcobalt(I) Chelate Bearing a Pendant Phosphane Tether. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 833–836. <https://doi.org/10.1002/adsc.200606028>.

3.3 Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation

Dennis Woitassek, Till Strothmann, Harry Biller, Swantje Lerch, Henning Schmitz, Yefan Song, Stefan Roitsch, Thomas Strassner, Christoph Janiak

Molecules **2023**, *28*, 405.

DOI:10.3390/molecules28010405, Nachdruck vom Journal *Molecules* (MDPI)^[221]

Kurzfassung:

Pt-NP wurden durch die mikrowellenunterstützte Zersetzung der eingesetzten Pt-Präkursoren (MeCp)PtMe₃ und Kaliumhexachloridoplatinat(IV) (K₂PtCl₆) in verschiedenen TAAILs hergestellt, wobei bei letzterem zusätzlich Ethylenglykol (EG) in verschiedenen Anteilen dazugeben wurde. Die Proben wurden jeweils als (TAAIL)Pt-NP und (TAAIL/EG)Pt-NP bezeichnet. Die Kationen der Imidazolium-[NTf₂]⁻-TAAILs wiesen verschiedene Alkyl- und Aryl-Funktionalisierungen in den N1, C2 und N3 Positionen auf und wurden mit Ionenchromatographie (IC), TGA und NMR untersucht. Die erfolgreiche Herstellung kristalliner Pt-NP wurde mittels PXRD und TEM gezeigt, deren Kristallit- und Partikelgrößen zwischen 2 – 5 nm liegen. Die Pt-NP bildeten dichte Agglomerate, nahezu unabhängig von der verwendeten IL. Die erhaltenen NP wurden auf ihre Aktivität bezüglich der elektrochemischen HER untersucht. Während die (TAAIL)Pt-NP für diese Reaktionen sehr geringe Aktivitäten aufwiesen, besaßen einige (TAAIL/EG)Pt-NP geringe Überspannungen mit einem Minimum von 32 mV_{RHE}, geringer als die des Referenzmaterials Pt/C 20 % (20 wt% Pt zur gesamten Materialmasse) von 42 mV_{RHE}. Die mikrowellenunterstützte Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan wurde für die Pt-NP als auch den in den ILs gelösten Pt-Präkursoren bei 100 °C und 200 °C durchgeführt und mittels NMR sowie GC untersucht. Während die Pt-NP bei 200 °C quantitative Umsetzung der Edukte nach 5 min erreichten, zeigten diese bei 100 °C nach 15 min nur eine geringe Produktbildung. Die in IL gelösten Pt-Präkursoren zeigten dagegen bei 100 °C nach 15 min eine nahezu vollständige Umsetzung der Edukte. Die Reaktionen bei 100 °C führten zu einem distal/proximal Produkteverhältnis von 2,2/1 – 3,6/1, während für die Reaktionen bei 200 °C ein Verhältnis von 1,5/1 – 2,6/1 bestimmt wurde.

Eigenanteile an der Publikation:

- Selbständige Auswertung und Darstellung der mittels IC erhaltenen Daten der ILs.
- Selbständige Charakterisierung sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse der ILs mittels TGA.
- Selbständige Charakterisierung sowie Auswertung und Darstellung der ILs mittels ^{19}F -NMR.
- Synthese der Pt-NP in IL ohne EG.
- Selbständige Charakterisierung der (TAAIL)Pt-NP mittels PXRD sowie Auswertung und Darstellung der Ergebnisse.
- Vorbereitung der TEM-Proben sowie Auswertung und Darstellung der erhaltenen Ergebnisse der (TAAIL)Pt-NP.
- Pt-NP katalysierte Hydrosilylierungen in Zusammenarbeit mit Frau *Yefan Song*.
- Auswertung der Ergebnisse der Hydrosilylierung mittels ^1H und ^{13}C Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und GC EI-MS zusammen mit Frau *Yefan Song*. Selbständige Darstellung der Ergebnisse.
- Verschriftlichung der experimentellen Ergebnisse und theoretischen Zusammenhänge in Form einer wissenschaftlichen Publikation und umfassende Literaturrecherche in Zusammenarbeit mit Herrn *Till Strothmann*.
- Kontinuierliche Überarbeitung des Manuskriptes in Zusammenarbeit mit Herrn *Till Strothmann*.
- Kommunikation und finale Abstimmung des Manuskripts mit den externen Kooperationspartnern Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner*, Frau Dr. *Swantje Lerch* und Herrn *Harry Biller* von der Technischen Universität Dresden und Herrn Dr. *Stefan Roitsch* von der Universität zu Köln in Zusammenarbeit mit Herrn *Till Strothmann*.
- Einreichung in dem internationalen Journal „*Molecules*“ und finale Abstimmung des Manuskriptes in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Dr. *Christoph Janiak* und Herrn *Till Strothmann*.
- Überarbeitung des Manuskriptes nach der Durchsicht der Gutachter in Zusammenarbeit mit Herrn *Till Strothmann*.
- Selbständige Anfertigung des Revisionsbriefes.

Article

Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation

Dennis Woitassek ^{1,†}, Till Strothmann ^{1,†}, Harry Biller ², Swantje Lerch ², Henning Schmitz ¹, Yefan Song ¹, Stefan Roitsch ³, Thomas Strassner ^{2,*} and Christoph Janiak ^{1,*}

¹ Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany

² Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany

³ Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, 50939 Köln, Germany

* Correspondence: thomas.strassner@tu-dresden.de (T.S.); janiak@uni-duesseldorf.de (C.J.); Tel.: +49-2118112286 (C.J.)

† These authors contributed equally to this work.

Citation: Woitassek, D.; Strothmann, T.; Biller, H.; Lerch, S.; Schmitz, H.; Song, Y.; Roitsch, S.; Strassner, T.; Janiak, C. Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation. *Molecules* **2023**, *28*, 405. <https://doi.org/10.3390/molecules28010405>

Academic Editors: Slavica Ražić, Aleksandra Cvetanović Kljajić and Enrico Bodo

Received: 1 December 2022

Revised: 20 December 2022

Accepted: 21 December 2022

Published: 3 January 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) are ionic liquids (ILs) with a 1-aryl-3-alkylimidazolium cation having differently substituted aryl groups. Herein, nine TAAILs with the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion are utilized in combination with and without ethylene glycol (EG) as reaction media for the rapid microwave synthesis of platinum nanoparticles (Pt-NPs). TAAILs allow the synthesis of small NPs and are efficient solvents for microwave absorption. Transmission electron microscopy (TEM) shows that small primary NPs with sizes of 2 nm to 5 nm are obtained in TAAILs and EG/TAAIL mixtures. The Pt-NPs feature excellent activity as electrocatalysts in the hydrogen evolution reaction (HER) under acidic conditions, with an overpotential at a current density of 10 mA cm⁻² as low as 32 mV vs the reversible hydrogen electrode (RHE), which is significantly lower than the standard Pt/C 20% with 42 mV. Pt-NPs obtained in TAAILs also achieved quantitative conversion in the hydrosilylation reaction of phenylacetylene with triethylsilane after just 5 min at 200 °C.

Keywords: platinum; nanoparticles; hydrogen evolution reaction; ethylene glycol; microwave heating; ionic liquid; tunable aryl alkyl ionic liquid; hydrosilylation

1. Introduction

A consistently high interest in heterogeneous catalysis is dedicated to Pt nanostructures and their alloys, which are known for their high catalytic activity in oxidation, hydrogenation, hydrosilylation, and electrocatalysis reactions [1–9]. The large surface area in relation to their volume gives nanoparticles (NPs) a high mass-based activity. The catalytic activity and stability of nanoparticles are further determined by their size, composition, shape, surface structure, protection, and surface accessibility [1,10,11]. To prevent coalescence, agglomeration, or Ostwald ripening of NPs stabilizing capping ligands, surfactants or polymers are crucial for utilizing NPs [12–17]. One group of convenient nanoparticle stabilizers are ionic liquids (ILs), which can also function as reaction media for NP synthesis [12,18–21]. In addition, ILs are excellent solvents for microwave reactions due to their high absorptivity of microwave irradiation which allows for a combination of fast and homogenous microwave heating with the stabilizing effects of ILs, resulting in an effective way to produce small NPs [21–24]. Tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAILs) are a newer class of ILs, which contain an *N*-aryl group as well as an *N*-alkyl chain on the

imidazole ring (Figure 1). Both substituents can be tailored to influence the reaction environment and the resulting properties of NPs [18,21,24]. Another widespread method for the synthesis of metal NPs is the polyol process using ethylene glycol (EG) as a solvent and as a stabilizer [25–27]. EG is also suitable for microwave heating as it offers a high boiling point and a strong absorptivity of microwave irradiation [28]. Generally, size and shape control in EG-mediated synthesis is achieved by adding surfactants [25,29]. The addition of sodium hydroxide to EG allows a surfactant-free approach, which also enables reliable size control [30–32]. Although polyols are well-researched solvents and reducing agents for NP synthesis, mixtures of ILs and polyols as solvents are less common [33–38]. Such mixtures have been used as a solvent system for the synthesis of various mono- and multimetallic NPs and the sonochemical synthesis of different M-NPs [33–38], but not yet for Pt-NPs in a microwave setting. Moreover, polyol and IL mixtures are utilized for biomolecule extraction and as electrolytes for electrodeposited metal nanostructures [39–42].

In this article, we present the microwave-assisted synthesis of Pt-NPs in TAAILs with the 1-aryl-3-alkyl-imidazolium cation and novel TAAILs that contain an additional phenyl group on the imidazolium C2-position [43]. As reaction media, the TAAILs are used individually and in combination with EG.

The obtained Pt-NPs were tested for their activity toward the electrochemical hydrogen evolution reaction (HER) and toward the hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane. It is known that Pt compounds can form catalytically active Pt-NP species in situ in ionic liquids [44–46]. Therefore, we also examined the use of potassium hexachloroplatinate(IV) (K_2PtCl_6) dispersed in an EG/TAAIL phase for hydrosilylation without a preceding NP separation.

2. Results and Discussion

2.1. Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs)

All 1-aryl-3-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[Ph_nImC_4][NTf_2]$) and 1-aryl-2-aryl-3-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[Ph_mIm-PhC_4][NTf_2]$) TAAILs which were used for the Pt-NP synthesis are presented in Figure 1. With the exception of $[Ph_{4-Bz}ImC_5][NTf_2]$, which contains an *n*-pentyl substituent, only *n*-butyl (C_4) substituents were present as alkyl groups. The $[NTf_2]^-$ anion has been chosen because it induces a low melting temperature, high inertness, and hydrophobicity to the IL, with the latter being important to prevent water uptake that could cause the deactivation of the catalyst during hydrosilylation. It has also been shown that ILs containing the $[NTf_2]^-$ anion are most suitable for hydrosilylation reactions [45,47]. The synthesis and characterization of $[Ph_{4-Bz}ImPhC_4][NTf_2]$ and its precursors can be found in the Supplementary Materials while the synthesis of the other TAAILs has been described by Strasser et al. before [43,48,49]. NMR spectra of all TAAILs can be found in Sections S2.1 and S2.2 (Supplementary Materials).

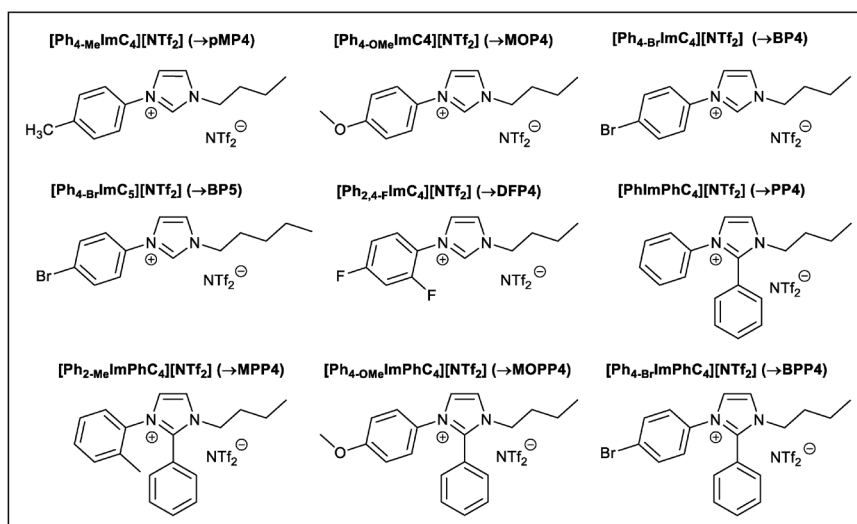


Figure 1. TAAILs utilized in this work with bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, $[\text{NTf}_2]^-$ as anion and the sample designation (in parentheses) for the (TAAIL)Pt-NPs.

TAAIL anion purity and temperature stability have been examined by ion chromatography (IC) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively, with the results shown in Table 1 and in Section S2.3 and Figure S13, Section S2.4. Anion purities over 92% and IL purities of at least 97% were achieved, with traces of halogenides as residual anions remaining from the ion exchange. All ILs are stable up to at least 390 °C under a nitrogen atmosphere, similar to other ILs and TAAILs containing $[\text{NTf}_2]^-$ anions [24,48–51], and are, thus, suitable solvents for microwave reactions at 200 °C.

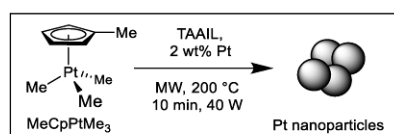
Table 1. Anion purity, IL purity, and decomposition temperature of TAAILs utilized in this work.

TAAIL	Color	Anion Purity ¹ (wt%)	IL purity ² (wt%)	T _{Dec} ³ (°C)
[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂]	orange	98.4	92	403
[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	brown	>99	95	417
[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂]	orange	97.6	98	410
[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂]	brown	98.4	102	399
[Ph _{2,4} -FImC ₄][NTf ₂]	brown	>99	97	394
[PhImPhC ₄][NTf ₂]	orange	>99	94	414
[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂]	yellow	98.3	93	414
[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	brown	>99	102	410
[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	black	97.6	94	413

¹ The anion purity as $[\text{NTf}_2]^-$ wt% based on the sum of the determined anion ($[\text{NTf}_2]^-$, F⁻, Cl⁻, Br⁻) contributions (average from a double determination of two samples, that is four measurements). ² The IL purity as wt% is assessed as the average (double determination of two samples) of the IC-determined triflimide concentration ($[\text{NTf}_2]^-_{\text{exp}}$ in mg/L) relative to the theoretical concentration ($[\text{NTf}_2]^-_{\text{theo}}$ in mg/L) based on the mass of IL ($m_{\text{exp}}(\text{IL})$) in 100 mL of solution and assuming 100% purity. At very high IL purities, small measurement errors can result in values above 100%. For further information, see Section S2.3. ³ Decomposition temperature from thermogravimetric analysis at a heating rate of 5 K min⁻¹ under a nitrogen atmosphere.

2.2. Synthesis and Characterization of Pt-NPs in TAAILs

Scheme 1 presents the general synthetic approach of (TAAIL)Pt-NPs via microwave heating and follows the synthesis procedure of Pt-NPs in TAAILs previously reported [21,22,24]. Microwave conditions offer fast, uniform heating, resulting in homogenous Pt-NPs and ILs providing a stable, fast heating media and acting as stabilizers for the formed NPs. The Pt precursor (η^5 -methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum(IV) (MeCpPtMe_3) can be decomposed at mild reaction conditions without additional reducing agents to Pt-NPs [16,22]. Together with the Pt-NPs, only volatile side products are obtained which are removed from the decomposition of MeCpPtMe_3 , resulting in a contaminant-free Pt-NP dispersion [52]. The Pt-content was set to one or two weight percent (wt%) in the TAAIL dispersion.



Scheme 1. Reaction conditions for the microwave-assisted synthesis of (TAAIL)Pt-NPs. The amount of precursor was set to achieve 1 or 2 wt% Pt-NP in IL.

The microwave reaction was carried out at 200 °C for 10 min. Afterward, the obtained black Pt-NP dispersion was washed several times with acetonitrile (ACN), separated by centrifugation, and dried in a vacuum, giving a nearly quantitative yield of Pt-NPs. Microwave-assisted heating of metal precursors in IL dispersions results in small M-NP sizes as was shown for Ir-NPs, Ru-NPs [24], and Pt-NPs [21,22]. Fast microwave heating and efficient energy absorption by the IL lead to rapid decomposition of the metal precursor and a high nucleation rate of metal NPs. These metal NPs themselves absorb microwave radiation very efficiently, leading to “hot spots” with a further locally increasing temperature [53,54]. In Figure 2, powder X-ray diffraction (PXRD) patterns of the Pt-NP samples show reflexes matching crystalline fcc-Pt. The Pt-NP sizes have been determined as crystallite sizes from the peak widths in the PXRD patterns with the Scherrer equation and as particle sizes from transmission electron microscopy (TEM) images. These values are listed in Table 2. The crystallite sizes from the Scherrer equation (see section Materials and Methods) range from 3 nm to 5 nm.

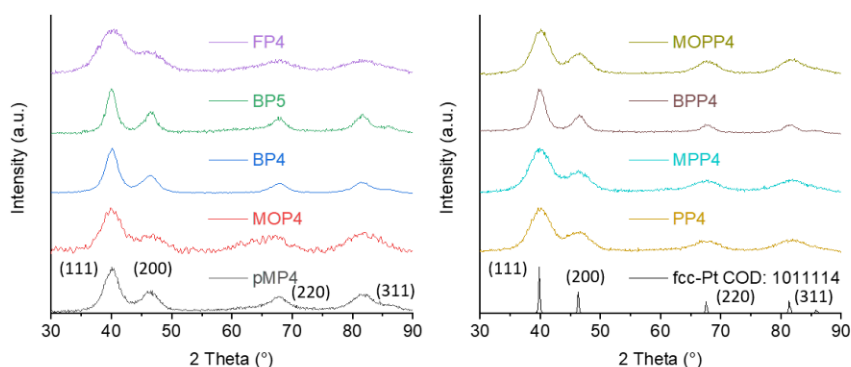


Figure 2. PXRD patterns of synthesized (TAAIL)Pt-NPs (cf. Figure 1 and Table 2). All obtained reflexes match the simulation for face-centered cubic, fcc-Pt with its indexed reflections (Crystallographic open database, COD fcc-Pt: 1011114).

The particle sizes from TEM (Table 2) are similar to the calculated crystallite sizes from PXRD, indicating the formation of isolated nanocrystals. Compared to Pt-NPs synthesized in TAAILs previously [21], the crystallite sizes obtained here for (TAAIL)Pt-NPs are very similar and seem independent of the TAAIL or of the targeted wt% Pt in IL (Table S3 and Figure S14 in Section S3). Pt-NPs which were synthesized from MeCpPtMe₃ in the TAAILs [Ph₂-MeImC_{4/5/9}][NTf₂], [Ph_{2,4}-MeImC₉][NTf₂] and [Ph₄-OMeImC₅][NTf₂] had a particle size of 2 to 5 nm [21]. When the Pt-NPs were deposited on reduced graphene oxide from the TAAILs, the particle size was found between 2 to 6 nm [21]. It is sometimes argued that metal NPs and imidazolium ILs form metal *N*-heterocyclic carbene (NHC) complexes on the NP surface [55,56]. For the NHC-metal complex formation, the C2 position between the imidazolium nitrogen atoms is deprotonated. In the 1-aryl-2-aryl-3-alkylimidazolium TAAILs [Ph_xImPhC₄][NTf₂], the C2 position of the imidazolium core is blocked and the observed (TAAIL)Pt-NP particle size is not affected. This speaks against a carbene formation in the utilized TAAILs (although carbene formation in the C4 or C5 positions cannot be fully ruled out).

Table 2. Summary of crystallite and particle sizes of (TAAIL)Pt-NPs.

Sample	TAAIL Used in Synthesis	Crystallite Size ¹ (nm)	Particle Size ² (nm)
pMP4	[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂]	4	3.1 ± 0.6
MOP4	[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	3	1.8 ± 0.3
BP4	[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂]	4	3.2 ± 0.5
BP5	[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂]	5	3.3 ± 0.6
DFP4	[Ph _{2,4} -FImC ₄][NTf ₂]	3	2.2 ± 0.6
PP4	[PhImPhC ₄][NTf ₂]	3	2.3 ± 0.4
MPP4	[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂]	3	2.4 ± 0.4
MOPP4	[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	3 ± 1	2.9 ± 0.4
BPP4	[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	4	5.0 ± 1.0

¹ From PXRD, average crystallite size and standard deviation are determined by applying the Scherrer equation to all reflexes observed in the respective sample. ² From TEM, determined from over 200 evaluated particles.

TEM images of Pt-NPs obtained in TAAILs are collected in Figure 3 and Figure 4 for non-C2- and C2-substituted TAAILs, respectively. All [Ph_xImC₄][NTf₂] and [Ph_xImPhC₄][NTf₂] samples exhibit dense Pt-NP aggregates with the edges showing a thin layer from residual TAAILs that may hold the Pt-NPs together. This dense aggregation after microwave-assisted synthesis in ILs was not only seen for Pt-NPs before [21,22], but also for Ir-NPs and Ru-NPs [24]. The methoxy, bromo, or fluoro functionalization of the *N*-aryl group in the TAAILs of the (TAAIL)Pt-NPs MOP4, MOPP4, BP5, BPP4, and DFP4 does not affect the particle size or aggregation observed with TEM when compared to the alkyl-substituted aryl groups. This finding is similar to those observed for Pt-NPs in TAAILs before [21]. Only in the bromo-functionalized TAAILs of BP5 and BPP4 smaller aggregates with larger, more isolated NPs are seen, together with a larger amount of residual TAAIL. Noteworthy, all samples have been thoroughly washed with ACN until a clear centrifuge could be achieved. We conclude that the NP-adherent IL layer is difficult to remove and the bromo derivatives BP5 and BPP4 may feature an even lower solubility in ACN. TEM images of the other samples can be found in Section S3, Figures S16 to S24.

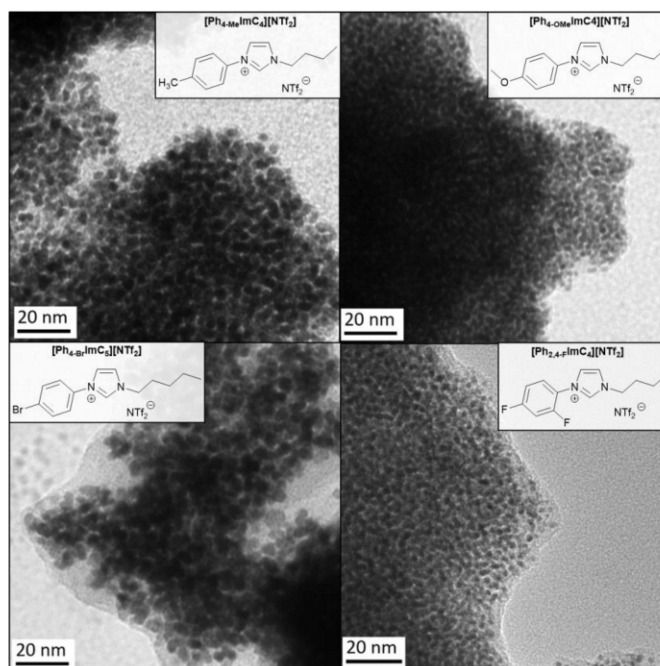


Figure 3. TEM images of (TAAIL)Pt-NPs obtained in the (non-C2-substituted) TAAILs [Ph₄-MeImC₄][NTf₂] (MP4), [Ph₄-OMeImC₄][NTf₂] (MOP4), [Ph₄-BrImC₅][NTf₂] (BP5) and [Ph_{2,4}-FImC₄][NTf₂] (DFP4).

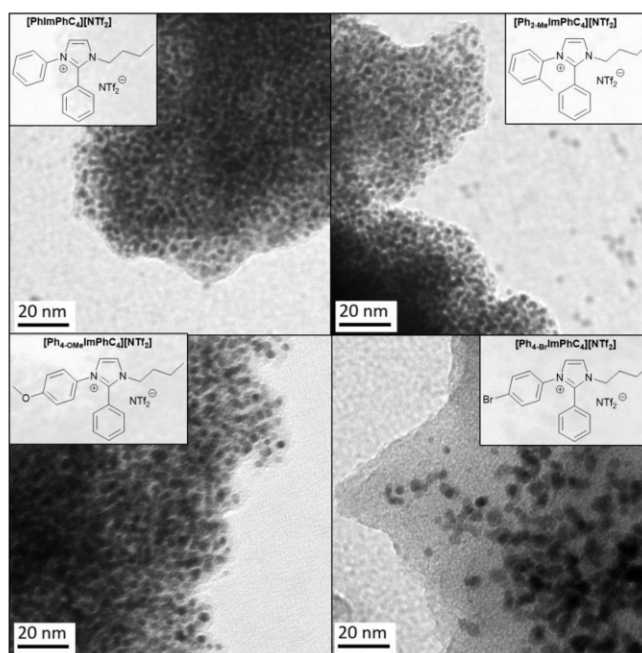


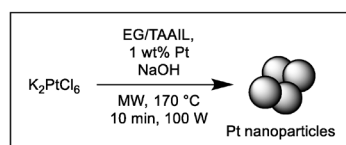
Figure 4. TEM images of (TAAIL)Pt-NPs obtained in the TAAILs [PhImPhC₄][NTf₂] (PP4), [Ph₂-MeImPhC₅][NTf₂] (MPP4), [Ph₄-OMeImPhC₄][NTf₂] (MOPP4) and [Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂] (BPP4).

2.3. Synthesis and Characterization of Pt-NPs in EG/TAAIL Mixtures

The synthesis of (EG/TAAIL)Pt-NPs is depicted in Scheme 2. This method is a modified version of the surfactant-free polyol process presented by Quinson et al. [30] with potassium hexachloridoplatinate(IV), K_2PtCl_6 as Pt precursor, and the addition of 10, 25, 50, or 75 wt% IL to EG, that is, using a 9/1, 3/1, 1/1 or 1/3 EG/TAAIL mass ratio, respectively. The Pt-content was set to 1 wt% Pt in EG/IL. The reaction was carried out in a glass vial under microwave irradiation with a reaction temperature of 170 °C. Reactions with $MeCpPtMe_3$ as a metal source were unsuccessful; even at 195 °C, no Pt-NP formation was observed. K_2PtCl_6 was chosen as Pt precursor instead because it is a common Pt source for the Pt-NP synthesis [57,58] and can be effectively reduced by EG at the temperature of 170 °C.

The addition of NaOH is an established procedure to limit the growth of NPs in the polyol process. The effect depends on the ratio between precursor and NaOH and is suggested to derive from the coordination of hydroxide ions onto the NP surface [30].

The synthesis of (EG/TAAIL)Pt-NPs without NaOH produced significantly larger particles as was already observed before for M-NP formation ($M = Pt, Ir$) in EG [30,59]. Quinson et al. have shown that a NaOH/ H_2PtCl_6 molar ratio of $\sim 12/1$ produces Pt-NPs with a size of ~ 2 nm in neat EG [30], which is why this ratio was also used in this work.



Scheme 2. Reaction conditions for synthesizing (EG/TAAIL)Pt-NPs via microwave heating in EG/TAAIL mixtures. The amount of precursor used has been chosen to achieve 1 wt% Pt-NP in EG/IL.

After microwave heating, the resulting black dispersions were washed multiple times with ACN until a clear solution after centrifugation could be separated. The remaining sodium salts were removed afterward by washing twice with methanol. The (EG/TAAIL)Pt-NPs were dried in a vacuum and obtained quantitative yields, as the (TAAIL)Pt-NPs above. PXRD patterns in Figure 5 confirm the nanocrystallinity of the platinum particles. The crystallite sizes, given in Table 3, were determined from the peak widths in the PXRD patterns via the Scherrer equation. The PXRD patterns exhibit no reflexes that could be attributed to sodium or potassium chloride residues. Higher amounts of IL in EG (25, 50, and 75 wt%) led to larger crystallite sizes (Table S4 and Figure S15). At very low EG/IL-ratios (1/9, 90 wt% IL), no Pt-NP formation was observed anymore from K_2PtCl_6 , presumably due to the low concentration of the EG-reducing agent.

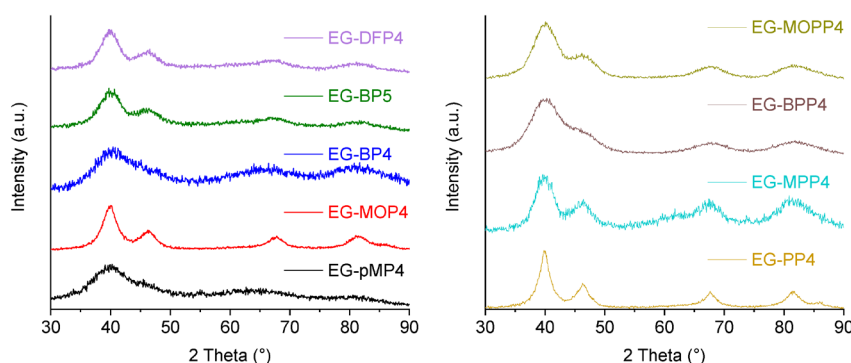


Figure 5. PXRD patterns of (EG/TAAIL)Pt-NPs (cf. Figure 1 and Table 3). All obtained reflexes match the simulation for fcc-Pt and its indexed reflections (cf. Figure 2).

The crystallite sizes calculated from PXRD patterns, and the particle sizes observed from the TEM images are given in Table 3. Comparable to the particles in pure TAAIL, the (EG/TAAIL)Pt-NPs all show similar crystallite sizes between 2 nm and 5 nm. TEM images of two (EG/TAAIL)Pt-NP samples are given in Figure 6. In general, the particles form large and dense agglomerates of several 100 nm in size. Different from the Pt-NPs in neat TAAILs which were depicted in Figure 4, the individual Pt-NPs in EG/TAAIL can hardly be differentiated anymore. This indicates a lower particle-separating effect of EG in comparison to ILs. With an excess of EG over TAAIL, the outer solvent layer adherent to the aggregated NPs is smaller and less regular compared to neat TAAIL.

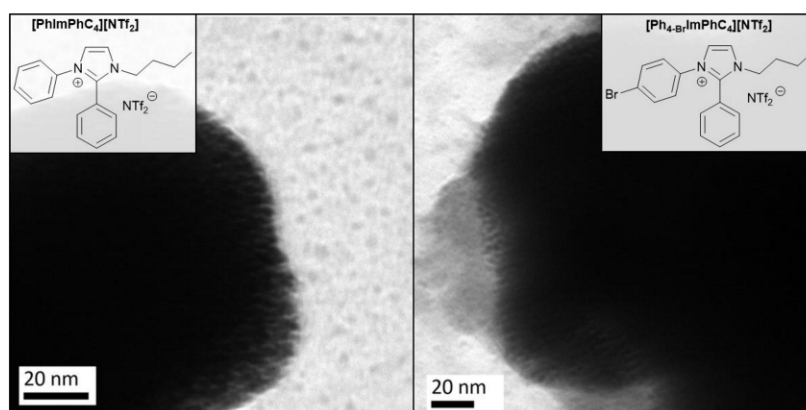


Figure 6. TEM images of (EG/TAAIL)Pt-NPs obtained in [PhImPhC₄][NTf₂] (PP4) and [Ph₄-Br-ImPhC₄][NTf₂] (BPP4), respectively. TEM images of the other samples can be found in Figures S25 to S33.

Table 3. Summary of crystallite and particle sizes of (EG/TAAIL)Pt-NPs.

Sample Name	TAAIL Used in Synthesis	Crystallite Size ¹ (nm)	Particle Size ² (nm)
EG-pMP4	[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂]	2	/
EG-MOP4	[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	4	1.8 ± 0.3
EG-BP4	[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂]	2	/
EG-BP5	[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂]	3	3.3 ± 0.6
EG-DFP4	[Ph ₂ ,4-FImC ₄][NTf ₂]	3	2.2 ± 0.6
EG-PP4	[PhImPhC ₄][NTf ₂]	5	2.3 ± 0.4
EG-MPP4	[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂]	3	2.4 ± 0.4
EG-MOPP4	[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	2	2.9 ± 0.4
EG-BPP4	[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	2	5.0 ± 1.0

¹ From PXRD, average crystallite size and standard deviation are determined by applying the Scherrer equation to all reflexes observed in the respective sample. ² From TEM, determined from over 200 counted particles.

2.4. Hydrogen Evolution Reaction (HER)

HER is one of the half-reactions for water splitting to generate molecular hydrogen for the storage of renewable wind or solar electricity [60,61]. Platinum is known as a highly active electrocatalyst for this reaction in acid media, yet its scarcity and high cost hinder its deployment in large-scale industrial applications [62,63]. The electrocatalytic activity towards HER of (TAAIL)Pt-NPs and (EG/TAAIL)Pt-NPs in 0.5 mol L⁻¹ sulfuric acid was

investigated. Activation of the samples was achieved by cyclic voltammetry (see Section 3.3 Materials and Methods). The samples that showed an overpotential of less than 60 mV at 10 mA cm⁻² after activation were also subjected to a stability test. As reference material, commercially available Pt on carbon (Pt/C 20 wt%) was used and its electrochemical data agreed with literature reports [64,65].

Figure 7a displays the polarization curves of the (EG/TAAIL)Pt-NP samples and the reference material after activation. The electrochemical parameters are summarized in Table 4. EG-MPP4 reached the lowest overpotential of 32 mV, outperforming Pt/C 20 wt% with an overpotential of 42 mV. The overpotential of EG-MPP4 was similar to those of single-atom Pt-Catalysts (Pt₁/OLC and ALD50Pt/NGNs) and Pt-Ni nanowires (Pt₃Ni₂ NWs-S/C) with overpotentials of 38, 50 and 27 mV, respectively [66–68]. Additionally, EG-BPP4, with an overpotential of 39 mV, still performed slightly better than the reference material Pt/C 20 wt%. EG-BP4 and EG-BP5 both have somewhat higher overpotentials of 54 mV and 58 mV, respectively. The remaining samples showed fairly high overpotentials or did not reach the necessary current. (EG/TAAIL)Pt-NP probes with TAAILs substituted at the C2 position display lower overpotentials and also bromo functionalization the *N*-aryl group produces NPs with lower overpotentials. (TAAIL)Pt-NPs have also been analyzed electrochemically but are mostly inactive, with most samples not reaching a current density of 10 mA cm⁻² under the measurement conditions (polarization curves are displayed in Section S4). In general, (EG/TAAIL)Pt-NP samples performed better than those in TAAIL alone.

Table 4. Summary of electrochemical parameters for (TAAIL)Pt-NPs and (EG/TAAIL)Pt-NPs.

Sample Name	$\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}$ after Activation (mV)	Tafel Slope (mV dec ⁻¹) ³	$\eta_{10 \text{ mA cm}^{-2}}$ after Stability Test (mV)
<i>(TAAIL)Pt-NPs</i>			
pMP4	64	24	/
BP4	n.a. ¹	/	/
DFP4	n.a. ¹	/	/
PP4	n.a. ¹	/	/
MPP4	n.a. ¹	/	/
MOPP4	83	54	/
BPP4	108	81	/
<i>(EG/TAAIL)Pt-NPs</i>			
EG-pMP4	n.a. ¹	/	/
EG-MOP4	123	78	/
EG-BP4	54	27	70
EG-BP5	58	26	/
EG-DFP4	n.a. ¹	/	/
EG-PP4	74	44	/
EG-MPP4	32	20	n.a. ¹
EG-MOPP4	79	46	/
EG-BPP4	39	24	n.a. ¹
<i>Reference materials</i>			
Pt/C 20 wt%	42	25	51
Pt ₁ /OLC [66]	38	35	38 ⁴
Pt ₃ Ni ₂ NWs-S/C [67]	27	/	/
ALD50Pt/NGNs [68]	50 ²	29	50

¹ The sample did not reach a current density of 10 mA cm⁻². ² Overpotential reported at 16 mA cm⁻².

³ Based on the kinetically controlled area at low overpotentials. ⁴ The stability test consisted of 6000 CV cycles instead of 5000.

Figure 7b displays the Tafel plots based on the kinetically controlled areas at low overpotentials for those samples that reached a current density of 10 mA cm^{-2} . The Tafel slope describes the increase of the overpotential required for a ten-fold increase of the current density [69]. A low Tafel slope is a good indicator of an effective electrocatalyst [65]. The (EG/TAAIL)Pt-NP sample with the lowest overpotential, EG-MPP4, also has the lowest Tafel slope of 20 mV dec^{-1} . All samples with brominated TAAILs, that is EG-BPP4, EG-BP4, and EG-BP5, give similar Tafel slopes of 24 mV dec^{-1} , 27 mV dec^{-1} and 26 mV dec^{-1} , respectively, similar to Pt/C 20% with 25 mV dec^{-1} . Similar Tafel slopes have also been reported for single-atom Pt catalysts (Pt₁/OLC and ALD50Pt/NGNs) [66,68]. Much higher Tafel slopes are seen for EG-PP4 with 44 mV dec^{-1} and EG-MOPP4 with 46 mV dec^{-1} , with EG-MOP4 having the highest value of 78 mV dec^{-1} . The long-term stability of the catalysts was verified via a cyclic voltammetry (CV) durability test comprising 1000 CV cycles. The polarization curves after the stability tests are plotted in Figure 7c. EG-BP4 revealed a significant decrease in activity and reached an overpotential of 70 mV . All other samples ended with larger activity losses and did not reach 10 mA cm^{-2} anymore under the measurement conditions, including EG-MPP4, which was the most active (EG/TAAIL)Pt-NP prior to the stability test. Chronoamperometry has been performed as an alternative stability test for the samples that also underwent CV stability tests. The relative current density losses over time are displayed in Figure 7d. Similar to CV stability tests, EG-BP5, EG-BP4, and EG-BPP4 all show a moderate activity loss. The activity of EG-BP5, the sample with the lowest activity loss during CV stability tests, lost almost 15% of its activity within 3 min but stays more stable afterward with a total current loss of 22% after 60 min. In contrast to CV stability tests, both EG-BP4 and EG-BPP4 show slightly less activity loss than EG-BP5, with 5% reduced activity after 7 min and 10% and 12% after 60 min, respectively. All three samples exhibit similar long-term behavior, after the initial activity changes within the first minutes. EG-MPP4 degenerates much more rapidly, losing over 60% activity within 60 min, and is in agreement with the CV stability test.

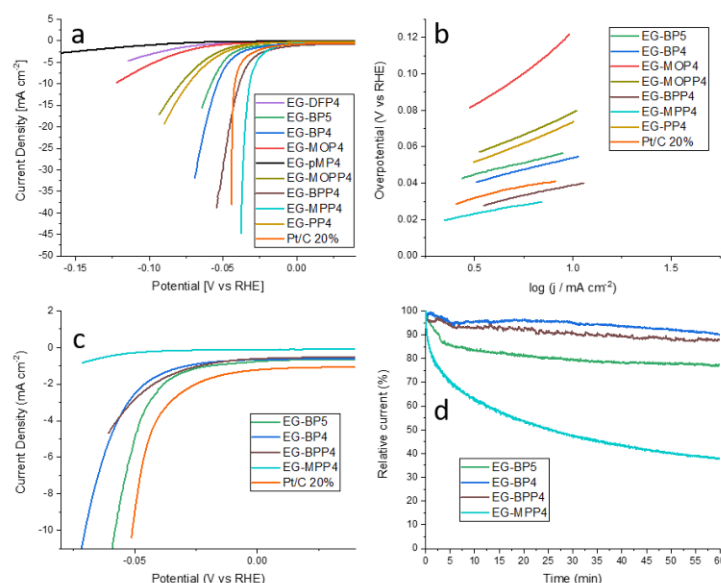
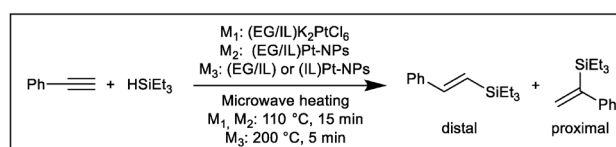


Figure 7. HER polarization curves of (EG/TAAIL)Pt-NPs (a), Tafel plots of the samples that reached an overpotential of 10 mA cm^{-2} (b), polarization curves after a 1000 CV stability test (c), and the chronoamperometric current loss of selected samples (d).

2.5. Hydrosilylation Reaction

The hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane, has been chosen as a proof of principle to determine the catalytic activity of Pt-NPs in conjunction with ionic liquids. Hydrosilylation is of high importance for modern silicone chemistry for the addition of Si-H bonds to C-C multiple bonds [70–72]. For industrial applications of the hydrosilylation reaction, almost exclusively noble-metal catalysts containing Ir, Ru, Pd, or the Speier and Karstedt Pt catalysts, are employed [73,74]. Until now, the Chalk-Harrod mechanism is the most accepted mechanism for heterogeneous hydrosilylation [70–72,75], which we assume to apply to our IL/NP system as well. The terminal acetylene can be hydrosilylated at both carbon atom positions, resulting in a proximal and distal product. On the lab scale, microwave conditions offer a fast, energy-efficient alternative compared to conventional oil bath heating. We chose three different microwave-assisted methods to investigate the catalytic activity of the catalyst systems as sketched in Scheme 3. Method 1 describes a reaction at 110 °C for 15 min consisting of an EG/TAAIL liquid, K₂PtCl₆, and the substrate phase. Pt-salts in IL have already been shown as promising catalyst systems for the hydrosilylation reaction [44–46]. For method 2 and method 3, the (EG/TAAIL)Pt-NP and (TAAIL)Pt-NP samples have been heated with the substrate phase at 110 °C for 15 min and 200 °C for 5 min, respectively. The conversions of the substrates and the ratios between the distal and proximal products were determined by ¹H NMR spectroscopy and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) (see Sections S5.2 and S5.4, respectively).



Scheme 3. Hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane in the presence of Pt-catalysts with three methods (labeled M1 to M3). The proximal triethyl(1-phenylvinyl)silane and distal triethyl(styryl)silane [triethyl(2-phenylvinyl)silane] products are obtained.

In Table 5 and Table 6, the catalytic conversions with selected catalyst samples and reference catalysts are summarized, respectively (see Table S5 for the full list). The IL-containing probes together with microwave heating led to a significant reduction in reaction time to achieve high conversions compared to literature reports with conventional thermal heating [44,45,75–80]. The catalyst derived from EG/IL K₂PtCl₆ with method 1 generally achieved quantitative conversion after 15 min, with some exceptions for non-C2-substituted TAAILs (Section S5.1). Distal/proximal product ratios were between two to three. EG/TAAIL mixtures without Pt catalyst and (TAAIL)K₂PtCl₆ showed no product formation (see Section S5). The sample (EG)K₂PtCl₆ without TAAIL gave a conversion of only 50%. It is assumed in the literature that the catalytically active Pt species from Pt-salts in IL are in situ formed Pt-NPs [44–46]. Yet, the (EG/TAAIL)Pt-NP samples used with method 2 (110 °C for 15 min) yielded significantly less conversion (at most 38 to 75%) than the reaction with K₂PtCl₆ after method 1. The distal/proximal ratios range from 3.1 to 3.6. (TAAIL)Pt-NPs according to method 2 as well as reference Pt-NPs obtained in the IL [BMIm][NTf₂] [21] did not show any conversion at all.

Table 5. Catalytic hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane ¹.

Sample Name	Time (h)	Temp. (°C)	Molar Substrate/Pt Ratio ²	Conversion (%) ³	d/p Ratio ⁴
Method 1, (EG/TAAIL)K₂PtCl₆					
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	0.25	110	9620	96	3.1
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	0.25	110	9620	96	2.5
(EG/[PhImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	0.25	110	9940	99	3.0
(EG/[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	0.25	110	10,100	>99	3.1
(EG/[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	0.25	110	8790	>99	2.2
Method 2, (EG/TAAIL)Pt-NPs					
EG-BP4	0.25	110	1050	38	3.6
EG-PP4	0.25	110	980	57	3.1
EG-BPP4	0.25	110	980	75	3.4
Method 3					
(EG/TAAIL)Pt-NPs					
EG-BP4	0.083	200	880	>99	1.5
EG-BP5	0.083	200	980	67	2.2
EG-MPP4	0.083	200	950	>99	2.0
EG-BPP4	0.083	200	990	99	1.8
(TAAIL)Pt-NPs					
BP4	0.083	200	1030	82	2.6
BP5	0.083	200	1140	95	2.2
PP4	0.083	200	880	99	1.5
MPP4	0.083	200	990	>99	2.0

¹ Additional data for all reactions including the distal/proximal ratio determined with GC can be found in Table S5, Section S5. ² Molar ratios of phenylacetylene substrate to Pt content. A molar ratio of triethylsilane to phenylacetylene of 1.0 was chosen for all reactions. ³ Conversion determined from the reaction mixture by ¹H NMR spectroscopy. The highest TOF values achieved for each method in h⁻¹ (turnover frequency (mol_{product} mol_{Pt}⁻¹ h⁻¹)) were 43,300 ((EG/[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆), 2900 (EG-BPP4) and 12,900 (BP5) for method 1 to 3, respectively. ⁴ Molar ratios of distal (d) to proximal (p) product, determined from ¹H NMR spectra of the reaction mixture. For GC-determined ratios see Tables S5 and S5.

We have shown before that an increased temperature can lead to quantitative conversions after just 5 min [81]. We prepared a similar approach for our samples with method 3. In general, the conversions were significantly higher while often reaching quantitative yields for (EG/TAAIL)Pt-NPs and (TAAIL)Pt-NPs. A Pt-free reaction resulted in no conversion while K₂PtCl₆ and Pt-NPs synthesized in [BMIm][NTf₂] also gave high yields (Table S5). In general, the distal/proximal ratios detected are lower than for the other two methods, with a minimum of 1.5 and an average of two. GC-MS generally resulted in slightly reduced distal/proximal ratios compared to the ratios determined by ¹H NMR (see Table S5 for the full list).

In comparison to literature results for Pt-NPs collected in Table 6 [44,45,75–80], the catalysis following method 1 and 3 resulted in quantitative yields in remarkably shorter reaction times. However, both methods only achieved the preferred formation of the distal product with a distal/proximal ratio of ~2–3 while reference reactions can achieve stronger preferences for one specific product with distal/proximal ratios as low as 0.3 [75] or as high as 9.0 [78]. Many Pt-NP catalysts in the literature yielded d/p ratios between 3.3 and 9.0. Only Pt₁/NaY and C-Pt/ImIP-2BrB yielded distal/proximal ratios below one (Table 6).

Samples used in method 1 achieved similar conversions in notably shorter reaction time using the same substrate/Pt ratio and temperature as systems with Pt catalysts dispersed in IL reacting 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane with 1-octene [44,45]. The short reaction time and highly diluted dispersion of our (EG/TAAIL) and (TAAIL)Pt catalysts resulted in high turnover frequencies (TOF, highest values under footnote 3 in Table 5), especially for method 1, showing a maximum value of 43,300 h⁻¹ for (EG/[Ph₂-MeIm-PhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆. Samples containing the other TAAILs still achieved high TOF values of at least 25,500 h⁻¹. Samples used for method 2 and method 3 yielded maximum TOF values of up to 2900 h⁻¹ and 12,900 h⁻¹, respectively.

Table 6. Reference reactions for the catalytic hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane.¹

Sample Name	Time (h)	Temp. (°C)	Molar Substrate/Pt Ratio ²	Conversion (%) ³	d/p Ratio ⁴
[P ₄₄₄₁₄][NTf ₂]/Karstedt [44] ¹	1	110	10,000	>99	-
[S ₂₂₂][NTf ₂]/K ₂ PtCl ₆ [45] ¹	1	110	10,000	~88	-
Pt ₁ /NaY [75]	24	110	2440	82	0.3
7.0 nm Pt/SBA-15 [76]	6	70	390	6.8	1.8
Pt/C [77]	4.5	70	4880	91	3.3
Pt-NP [78]	1.3	60	200	82	4.9
Pt-NP [78]	24	60	200	94	9.0
Pt-NP [79]	10	rt	1000	98	6.7
C-Pt/ImIP-2BrB [80]	4	80	2000	79	0.8

¹ Differing from the other reactions, [P₄₄₄₁₄][NTf₂] and [S₂₂₂][NTf₂] were carried out as hydrosilylation reactions of 1-octene and 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane with the Karstedt catalyst and K₂PtCl₆ as catalyst, respectively. Further experiments and information can be found in refs. [44,45].

² Molar ratios of phenylacetylene (1-octene) substrate to Pt content. For both substrates, a molar ratio of 1.0 was chosen with the exception of refs. [75,78], where a ratio of 1.2 of phenylacetylene to triethylsilane was utilized. ³ Conversion determined from the reaction mixture by ¹H NMR spectroscopy. ⁴ Molar ratios of distal (d) to proximal (p) product.

Heavy-metal impurities are a challenge for the application of silicones in pharmaceutical or medical products [82,83] and received, for example, high attention for the still contested “breast implant illness” [84]. Contrary to our expectations, graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) of the majority of the (EG/TAAIL)Pt samples revealed a high Pt leaching into the product solution, up to over 20% of the amount of Pt used for the catalysis (see Table S6). Only (TAAIL)Pt-NP samples from method 3 gave leaching below 1%, which is usually interpreted as no leaching [75,78].

To determine the catalytic stability, the EG/IL phase was recovered for method 1 while for methods 2 and 3, the catalyst was regained after separation from the product via centrifugation, and the recovered catalysts were reused for two additional hydrosilylation reactions. Unexpectedly, all reactions resulted in less conversion compared to the first reaction. The post-mortem TEM images after the third catalysis run of (EG/[Ph₂-MeIm-PhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ and (EG/[Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ for method 1 and EG-BPP4 for method 2 (Figures S39–S41) show the presence of Pt-NPs. These particles demonstrate a similar degree of aggregation as the (TAAIL)Pt-NPs from which we conclude that, also from EG/TAAIL-K₂PtCl₆, platinum nanoparticles form under the catalysis conditions. Zielinski et al. reported hydrosilylation reactions with Pt catalysts dispersed in different ILs and observed a drastic loss of catalytic stability when C=C double bonds were present in the IL [45]. Competitive side reactions between silanes and double bonds were suspected. Catalyst leaching reduces the remaining catalytic activity as well.

In summary, all three presented methods allow the successful hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane. Method 1 and method 3 can achieve quantitative conversion and high TOF values after the respective reaction time. Reactions carried out after method 2 are not quantitative. Method 1 can be carried out at a temperature of 110 °C, which is more suitable for industrial applications and commonly used in literature experiments [44,45,75]. In the literature, hydrosilylation catalysis is typically performed at temperatures below 110 °C, applying reaction times from 1.3 to 24 h. The reaction times in the literature are longer, but in many cases, only ppm amounts of Pt precursors were used. The reaction times appear to be set to reach the high conversion. The lower reaction temperature makes method 1 superior to method 3. We conclude that the in situ preparation of Pt-NP species in method 1 is, thus, more advantageous in comparison to the independent preparation of Pt-NPs before the catalysis run.

3. Materials and Methods

3.1. Chemicals and Equipment

All starting materials and solvents were obtained from commercial sources and used as delivered unless mentioned otherwise (Table S1).

Tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAIL) were provided by the group of Prof. Dr. Thomas Strassner, Technische Universität Dresden. The synthetic procedure for the TAAIL [Ph₄B₄ImPhC₄][NTf₂] is described in Section S2.1, while the syntheses of the other TAAILs have been documented in the works of T. Strassner [43,48,49]. (η⁵-Methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum(IV), MeCpPtMe₃ was synthesized and characterized using a method described by Xue et al. [22,85].

Transmission electron microscopy (TEM) measurements were carried out with a Zeiss LEO912 (Zeiss, Oberkochen, Germany) at 120 kV accelerating voltage. The microscope features a theoretical spatial resolution of 0.1 nm. The samples were prepared using 200 µm carbon-coated copper grids. 0.05 mL of the NP/IL dispersion was diluted in 0.5 mL acetonitrile (ACN) and one drop of the diluted dispersion was placed on the grid. After 30 min, the grid was washed with 3 mL of ACN and dried in ambient air. The images were analyzed by the program Gatan Microscopy Suite (Version: 3.3, Gatan Inc., Pleasanton, CA, USA) and the particle size distribution was determined from at least 200 individual particles at different positions on the TEM grid within the same magnification.

Powder X-ray diffractograms (PXRDs) were measured at ambient temperature on a Bruker D2-Phaser (Bruker, Billerica, MA, USA) using a flat sample holder and Cu-Kα radiation ($\lambda = 1.54182 \text{ \AA}$, 35 kV). The program Diffrac.Eva V4.2 was used to evaluate the PXRD data. Particle sizes were calculated with the Scherrer equation $L = K \times \lambda / (\Delta(2\theta) \times \cos\theta)$ where L is the average crystallite size (in nm), K the dimensionless shape factor (here 1), λ the wavelength (in nm), $\Delta(2\theta)$ the full width at half maximum (FWHM) in radians and θ the Bragg angle (in °).

A CEM-Discover SP microwave reactor (CEM GmbH, Kamp-Lintfort, Germany), with a power range of 0–300 W ($\pm 30 \text{ W}$) was used for all microwave reactions.

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out with a Netzsch TG 209 F3 Tarsus (Netzsch, Selb, Germany) in Al crucibles applying a heating rate of 5 K min^{-1} under a nitrogen atmosphere. Determined decomposition temperatures can deviate up to 2 K.

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III-300 (Bruker, Karlsruhe, Germany) and a Bruker Avance III-600 (Bruker, Karlsruhe, Germany) spectrometer (NMR spectra in Sections S2.1 and S5.2). CDCl₃ was used as a solvent. Chemical shifts were referenced on the residual solvent peak versus TMS (¹H NMR $\delta = 7.26 \text{ ppm}$ for CHCl₃, ¹³C NMR $\delta = 77.16 \text{ ppm}$ for CHCl₃).

Ion chromatography (IC) measurements were performed with a Dionex ICS 1100 instrument (Dionex, Idstein, Germany) with suppressed conductivity detection (chromatograms in Section S2.3). The suppressor (AERS 500, Dionex) was regenerated with an external water module. The system was equipped with the analytical column IonPac AS 22

from Dionex (4 mm $\times$ 250 mm) and the corresponding guard column AG 22 (4 mm $\times$ 50 mm). The instrument was controlled by Chromeleon® software (Version: 7.1.0.898, Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Germany). The injection volume was 25 μ L. The standard eluent used was a 4.5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ + 1.0 mmol L⁻¹ NaHCO₃ mixture with an addition of 30 vol% ACN. NTf₂-anion purity could be determined within an error range of up to 0.5% while the IL purity could be determined within an error range of up to 10%.

For the analysis of Pt leaching or Pt residues after catalysis, graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS) was made using a Perkin Elmer PinAAcle 900T (Perkin Elmer LAS GmbH, Rodgau-Jügesheim, Germany) spectrometer. Solutions of 0.050 mg_{Pt} L⁻¹, 0.100 mg_{Pt} L⁻¹, 0.200 mg_{Pt} L⁻¹, and 0.400 mg_{Pt} L⁻¹ were prepared from an AAS Pt standard (Fluka, 1000 $\pm$ 4 mg L⁻¹, 5% HCl) for calibration. The samples contained 0.2 mL of the product solution and were further diluted with ethanol to achieve values within the calibration range of 0.050 to 0.400 mg_{Pt} L⁻¹. The obtained values can deviate within a range of $\pm$ 10%.

Gas chromatography (GC) was performed with a Thermo Finnigan Trace GC Ultra, Column BPX5 (column length: 15 m), combined with the mass spectrometer (MS) Thermo Finnigan Trace DSQ (Thermo Fischer Scientific GmbH, Dreieich, Germany), using the EI ionization method with 70 eV and a source temperature of 200 °C.

3.2. Synthesis of Pt-NPs in IL and EG/IL mixtures

(TAAIL)Pt-NPs: Pt-NPs in TAAILs were synthesized as described previously [21,22]. In general, MeCpPtMe₃ and the corresponding IL were placed in a 10 mL microwave vessel. The mass of the Pt precursor was set to achieve 2 wt% of Pt-NPs in IL when assuming quantitative conversion in a batch of about 500 mg IL (~0.4 mL). The dispersion was stirred for at least 6 h and afterward heated in the microwave reactor (200 °C, 40 W, 10 min holding time). To remove the IL several washing steps (with ultrasonication and centrifugation) were performed with 3 mL of ACN per washing step until a clear colorless centrifugate was obtained. The (TAAIL)Pt-NP residue was dried in a high vacuum (5 $\times$ 10⁻³ mbar) for 2 h. The yield of Pt-NPs was quantitative.

(EG/TAAIL)Pt-NP: Pt-NPs in mixtures of EG and TAAILs were synthesized using a modified version of the surfactant-free polyol process by Quinson et al. [30]. In general, K₂PtCl₆, NaOH, EG, and the TAAIL (with 10, 25, 50, and 75 wt% IL in EG/IL) were placed in a 10 mL microwave glass vessel. Then 12 equivalents of NaOH to Pt were added. The amount of Pt precursor was set to achieve 1 wt% of Pt-NPs in EG/TAAIL at quantitative conversion, with batch sizes of about 600 mg EG/TAAIL. The dispersion was stirred for at least 6 h and heated afterward in the microwave reactor (170 °C, 100 W, 10 min holding time). To remove the EG and IL the black dispersion was washed (ultrasonicated and centrifugated) several times with 3 mL of ACN each until a clear colorless centrifugate was obtained. The black solid was then washed twice (with ultrasonication and centrifugation) with MeOH to remove NaOH residues. The remaining black product was dried in a high vacuum (5 $\times$ 10⁻³ mbar) for 2 h to give a quantitative yield of Pt-NPs.

3.3. Electrochemical Measurements

For all measurements, a conventional three-electrode cell with a glassy carbon rotating disk working electrode (5 mm diameter), a Pt sheet as a counter electrode (1.5 $\times$ 1.5 cm²), and a silver/silver chloride reference electrode (Ag/AgCl in 3 mol L⁻¹ NaCl solution) was used with 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ electrolyte solution and an Interface 1010 potentiostat by Gamry Instruments.

As electrochemically active material fresh NP inks were prepared similarly to Beermann et al. [86] where 0.2 mg of the NP component was first mixed with 0.8 mg Vulcan XC-72R. Further, 1 mg of this solid was dispersed in 1 mL of a 1/5 (v/v) isopropanol/water mixture containing 5 μ L Nafion™ 1100W 5 wt% and sonicated for at least 30 min. Next, 20 μ L of the ink was deposited onto the working electrode and dried at room temperature

with a rotation speed of 120 rpm to form a thin film. The resulting platinum loading on the electrode was $20 \mu\text{gPt cm}^{-2}$.

All following measurements were completed under a protective gas atmosphere at a rotation speed of 3600 rpm. Before electrochemical measurements were started, the electrolyte solution was purged with N_2 for 10 min. The catalyst was activated via potential cycling between -0.10 and $0.30 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ for 30 cycles with a scan rate of 100 mV s^{-1} . To determine the activities of the catalysts, linear sweep voltammograms (LSV) were recorded in a potential range between 0.1 and $-0.35 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ with a scan rate of 10 mV s^{-1} . The overpotential was determined at a current density of 10 mA cm^{-2} . Polarization curves vs Ag/AgCl were corrected by iR compensation and converted to a reversible hydrogen electrode (RHE), according to $E(\text{RHE}) = E(\text{Ag/AgCl}) + E^\circ + 0.059 \text{ V} \cdot \text{pH}$ with $E^\circ = 0.211 \text{ V}$. Stability tests were conducted via potential scanning between 0.1 and $-0.3 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ for 1000 cycles at 100 mV s^{-1} . Chronoamperometry has been performed as an alternative stability test at a controlled voltage of 63 mV for 1 h at room temperature. Due to the parameters of the measurement, given voltages can deviate by up to 1 mV for all measurements.

3.4. Hydrosilylation Reactions

Method 1: The catalytic reactions were performed as a two-phase system in a microwave reactor using quartz glass vials of 10 mL . A mixture of K_2PtCl_6 ($\sim 1.3 \mu\text{mol Pt}$, see Table S5 for the molar ratio of substrate/Pt), EG, and IL ($\sim 0.2 \text{ wt\% Pt}$ in a $9/1$ ratio of EG/IL) was placed in the glass vial and degassed under vacuum. Afterward, 1.37 mL (12.5 mmol) of phenylacetylene and 2.00 mL (12.5 mmol) of triethylsilane were added to the glass vial under an N_2 atmosphere, followed by a reaction at 110°C for 15 min under 30 W of microwave irradiation. The upper product phase was syringed off after centrifugation and analyzed by $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, and GC for the different product species and the conversion. The statistical error of the distal/proximal product ratio and substrate conversion determined by signal intensities in $^1\text{H NMR}$ is about 5% for both determinations. Conversions above 99% result in significantly larger deviations due to the low intensity of the remaining starting material and are only mentioned as $>99\%$. The statistical error of the distal/proximal product ratio determined by signal intensities in GC is roughly up to 10% . To test the stability of the catalyst, the same number of starting materials was added again to the remaining EG/IL phase and the procedure was repeated.

Method 2: The catalytic reactions were performed as a one-phase system in the same glass vials as in method 1. (EG/TAAIL)Pt-NP probes ($\sim 5.0 \mu\text{mol Pt}$, see Table S5 for the molar ratio of substrate/Pt) were placed in the glass vial followed by the addition of 0.55 mL (5.0 mmol) of phenylacetylene and 0.80 mL (5.0 mmol) of triethylsilane. The reaction was carried out as described in method 1 at 110°C for 15 min but under 200 W microwave irradiation for 5 min . The product solution was syringed off from the solid catalyst after centrifugation and analyzed as described above. The solid catalyst was reused, and the procedures were repeated to test the catalyst's stability.

Method 3: The catalytic reactions, washing, and characterization were carried out in the same manner as described in method 2 but with (EG/TAAIL)Pt-NP and (TAAIL)Pt-NP probes (see Table S5 for the molar ratio of substrate/Pt) at 200°C for 5 min under 200 W of microwave irradiation.

4. Conclusions

Nine tunable aryl alkyl ionic liquids (TAAIL), including TAAILs with an additional phenyl substitution at the imidazole C2 position, were utilized as reaction media and stabilizer for the microwave-assisted synthesis of Pt-nanoparticles (Pt-NPs) from MeCpPtMe_3 . In an ethylene glycol (EG)/TAAILs mixture the precursor K_2PtCl_6 was used. Small Pt-NPs were obtained whose calculated crystallite sizes from PXRD with the Scherrer equation of 3 nm to 5 nm correspond to particle sizes observed by TEM. TEM further illustrated that all samples formed large aggregates of the primary NPs.

The (TAAIL)Pt-NPs and (EG/TAAIL)Pt-NPs showed competitive activities in the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. In particular, the Pt-NP sample with EG/[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂] (EG-MPP4) exhibited a very low overpotential of 32 mV at 10 mA cm⁻², outperforming the reference material Pt/C 20 wt% with 42 mV. The sample EG-MPP4 also had a low Tafel slope of 19 mV dec⁻¹.

The (TAAIL)Pt-NP and (EG/TAAIL)Pt-NP probes could function as catalysts for the hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane with quantitative conversion in a short time of 5 min. In addition, a two-phase system with an EG/TAAIL phase containing the salt K₂PtCl₆ also achieved quantitative conversion in 15 min. In all cases, the short reaction time for quantitative conversion resulted from microwave heating while in literature references work significantly higher reaction times of 1 h for two-phase reactions [44,45] and over 2 h for Pt-NP catalysts were needed [69,75–79]. The samples achieved very high TOF values of up to 43,300 h⁻¹. The distal hydrosilylation product was preferentially obtained over the proximal one in all reactions, with a ratio of up to 3.5. However, the recycling and reuse of the catalysts could still not be successfully implemented, in part due to an unexpectedly high degree of Pt leaching into the product solution. Finding the right reaction conditions for IL/Pt-NP catalysts to prevent leaching and deactivation is a challenge for future work. Only then can the full design potential of ionic liquids as reaction media in hydrosilylation catalysis be utilized.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/molecules28010405/s1>. Section S1: Sources of chemicals; S2: Synthesis and characterization of TAAILs; S3: Synthesis parameters and analyses of platinum-nanoparticles (Pt-NPs) in TAAILs and ethylene glycol (EG); S4: Additional electrochemical measurements; S5: Hydrosilylation conversion and product analysis. Reference [87] is cited in the supplementary materials.

Author Contributions: Conceptualization, C.J. and D.W.; methodology, D.W. and T.S. (Till Strothmann); validation, D.W. and T.S. (Till Strothmann); formal analysis, D.W. and T.S. (Till Strothmann); investigation, D.W., T.S. (Till Strothmann), H.B., S.L., H.S., Y.S., and S.R.; resources, C.J. and T.S. (Thomas Strassner); data curation, D.W. and T.S. (Till Strothmann); writing—original draft preparation, D.W. and T.S. (Till Strothmann); writing—review and editing, C.J. and T.S. (Thomas Strassner); visualization, D.W. and T.S. (Till Strothmann); supervision, C.J.; project administration, C.J.; funding acquisition, C.J. and T.S. (Thomas Strassner). All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was supported by a joint National Natural Science Foundation of China–Deutsche Forschungsgemeinschaft (NSFC-DFG) project (DFG JA466/39-1). T.S. is grateful for funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1708: STR 526/20-2).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: We would like to thank Yangyang Sun for the TGA measurements and Marius Otten for his help with TEM measurements. The authors also thank the Center for Molecular and Structural Analytics at Heinrich Heine University (CeMSA@HHU) for recording the mass spectrometric and NMR-spectrometric data.

Conflicts of Interest: The authors declare that they have no known competing financial interest or personal relationship that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Xie, C.; Niu, Z.; Kim, D.; Li, M.; Yang, P. Surface and Interface Control in Nanoparticle Catalysis. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1184–1249. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00220>.
2. Hartley, F.R. *Chemistry of the Platinum Group Metals. Recent Developments*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010; ISBN:9780080933955.

3. Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.
4. de Almeida, L.D.; Wang, H.; Junge, K.; Cui, X.; Beller, M. Recent Advances in Catalytic Hydrosilylations: Developments beyond Traditional Platinum Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 550–565. <https://doi.org/10.1002/anie.202008729>.
5. Mahata, A.; Nair, A.S.; Pathak, B. Recent advancements in Pt-nanostructure-based electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4835–4863. <https://doi.org/10.1039/C9CY00895K>.
6. Li, M.; Zhao, Z.; Cheng, T.; Fortunelli, A.; Chen, C.-Y.; Yu, R.; Zhang, Q.; Gu, L.; Merinov, B.V.; Lin, Z.; et al. Ultrafine jagged platinum nanowires enable ultrahigh mass activity for the oxygen reduction reaction. *Science* **2016**, *354*, 1414–1419. <https://doi.org/10.1126/science.aaf9050>.
7. Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
8. Chen, H.; Wang, G.; Gao, T.; Chen, Y.; Liao, H.; Guo, X.; Li, H.; Liu, R.; Dou, M.; Nan, S.; et al. Effect of Atomic Ordering Transformation of PtNi Nanoparticles on Alkaline Hydrogen Evolution: Unexpected Superior Activity of the Disordered Phase. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5036–5045. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10384>.
9. Bao, J.; Wang, J.; Zhou, Y.; Hu, Y.; Zhang, Z.; Li, T.; Xue, Y.; Guo, C.; Zhang, Y. Anchoring ultrafine PtNi nanoparticles on N-doped graphene for highly efficient hydrogen evolution reaction. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4961–4969. <https://doi.org/10.1039/C9CY01182J>.
10. Vollath, D.; Fischer, F.D.; Holec, D. Surface energy of nanoparticles—Influence of particle size and structure. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 2265–2276. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.211>.
11. Garlyyev, B.; Kratzl, K.; Rück, M.; Michalička, J.; Fichtner, J.; Macak, J.M.; Kratky, T.; Günther, S.; Cokoja, M.; Bandarenka, A.S.; et al. Optimizing the Size of Platinum Nanoparticles for Enhanced Mass Activity in the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9596–9600. <https://doi.org/10.1002/anie.201904492>.
12. Xu, D.; Lv, H.; Liu, B. Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts Within Mesoporous Zeolites and Their Enhanced Catalytic Performances: A Review. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 550. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00550>.
13. Bera, S.; Mondal, D. A role for ultrasound in the fabrication of carbohydrate-supported nanomaterials. *J. Ultrasound* **2019**, *22*, 131–156. <https://doi.org/10.1007/s40477-019-00363-8>.
14. Heinz, H.; Pramanik, C.; Heinz, O.; Ding, Y.; Mishra, R.K.; Marchon, D.; Flatt, R.J.; Estrela-Lopis, I.; Llop, J.; Moya, S.; et al. Nanoparticle decoration with surfactants: Molecular interactions, assembly, and applications. *Surf. Sci. Rep.* **2017**, *72*, 1–58. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2017.02.001>.
15. Ong, S.Y.; Zhang, C.; Dong, X.; Yao, S.Q. Recent Advances in Polymeric Nanoparticles for Enhanced Fluorescence and Photoacoustic Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 17797–17809. <https://doi.org/10.1002/anie.202101964>.
16. Marquardt, D.; Beckert, F.; Pennetreau, F.; Tölle, F.; Mülhaupt, R.; Riant, O.; Hermans, S.; Barthel, J.; Janiak, C. Hybrid materials of platinum nanoparticles and thiol-functionalized graphene derivatives. *Carbon* **2014**, *66*, 285–294. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.002>.
17. Wegner, S.; Janiak, C. Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 65. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0148-1>.
18. Seidl, V.; Romero, A.H.; Heinemann, F.W.; Scheurer, A.; Vogel, C.S.; Unruh, T.; Wasserscheid, P.; Meyer, K. A New Class of Task-Specific Imidazolium Salts and Ionic Liquids and Their Corresponding Transition-Metal Complexes for Immobilization on Electrochemically Active Surfaces. *Chemistry* **2022**, *28*, e202200100. <https://doi.org/10.1002/chem.202200100>.
19. Migowski, P.; Machado, G.; Teixeira, S.R.; Alves, M.C.M.; Morais, J.; Traverse, A.; Dupont, J. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4814–4821. <https://doi.org/10.1039/b703979d>.
20. Jang, H.; Lee, J.R.; Kim, S.J.; Jeong, H.; Jung, S.; Lee, J.-H.; Park, J.-C.; Kim, T.-W. Concerns and breakthroughs of combining ionic liquids with microwave irradiation for the synthesis of Ru nanoparticles via decarbonylation. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *599*, 828–836. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.04.046>.
21. Woitassek, D.; Lerch, S.; Jiang, W.; Shviro, M.; Roitsch, S.; Strassner, T.; Janiak, C. The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts. *Molecules* **2022**, *27*, 1018. <https://doi.org/10.3390/molecules27031018>.
22. Marquardt, D.; Barthel, J.; Braun, M.; Ganter, C.; Janiak, C. Weakly-coordinated stable platinum nanocrystals. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7607. <https://doi.org/10.1039/c2ce25904d>.
23. Scheeren, C.W.; Machado, G.; Teixeira, S.R.; Morais, J.; Domingos, J.B.; Dupont, J. Synthesis and characterization of Pt0 nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011–13020. <https://doi.org/10.1021/jp0623037>.
24. Schmolke, L.; Lerch, S.; Bülow, M.; Siebels, M.; Schmitz, A.; Thomas, J.; Dehm, G.; Held, C.; Strassner, T.; Janiak, C. Aggregation control of Ru and Ir nanoparticles by tunable aryl alkyl imidazolium ionic liquids. *Nanoscale* **2019**, *11*, 4073–4082. <https://doi.org/10.1039/c8nr10286d>.
25. Rao, B.G.; Mukherjee, D.; Reddy, B.M. Novel approaches for preparation of nanoparticles. In *Nanostructures for Novel Therapy*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017; ISBN:9780323461429.
26. Liu, Z.; Lee, J.Y.; Chen, W.; Han, M.; Gan, L.M. Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles. *Langmuir* **2004**, *20*, 181–187. <https://doi.org/10.1021/la035204i>.

27. Fang, B.; Chaudhari, N.K.; Kim, M.-S.; Kim, J.H.; Yu, J.-S. Homogeneous deposition of platinum nanoparticles on carbon black for proton exchange membrane fuel cell. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15330–15338. <https://doi.org/10.1021/ja905749e>.
28. Zhu, Y.-J.; Chen, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6462–6555. <https://doi.org/10.1021/cr400366s>.
29. Şen, F.; Gökağaç, G. Improving Catalytic Efficiency in the Methanol Oxidation Reaction by Inserting Ru in Face-Centered Cubic Pt Nanoparticles Prepared by a New Surfactant, tert-Octanethiol. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1858–1864. <https://doi.org/10.1021/ef700575t>.
30. Quinson, J.; Inaba, M.; Neumann, S.; Swane, A.A.; Bucher, J.; Simonsen, S.B.; Theil Kuhn, L.; Kirkensgaard, J.J.K.; Jensen, K.M.O.; Oezaslan, M.; et al. Investigating Particle Size Effects in Catalysis by Applying a Size-Controlled and Surfactant-Free Synthesis of Colloidal Nanoparticles in Alkaline Ethylene Glycol: Case Study of the Oxygen Reduction Reaction on Pt. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6627–6635. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00694>.
31. Wang, Y.; Ren, J.; Deng, K.; Gui, L.; Tang, Y. Preparation of Tractable Platinum, Rhodium, and Ruthenium Nanoclusters with Small Particle Size in Organic Media. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1622–1627. <https://doi.org/10.1021/cm0000853>.
32. Neumann, S.; Grotheer, S.; Tielke, J.; Schrader, I.; Quinson, J.; Zana, A.; Oezaslan, M.; Arenz, M.; Kunz, S. Nanoparticles in a box: A concept to isolate, store and re-use colloidal surfactant-free precious metal nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 6140–6145. <https://doi.org/10.1039/C7TA00628D>.
33. Dewan, M.; Kumar, A.; Saxena, A.; De, A.; Mozumdar, S. Using hydrophilic ionic liquid, bmimBF₄-ethylene glycol system as a novel media for the rapid synthesis of copper nanoparticles. *PLoS ONE* **2012**, *7*, e29131. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0029131>.
34. Kim, T.Y.; Kim, W.J.; Hong, S.H.; Kim, J.E.; Suh, K.S. Ionic-liquid-assisted formation of silver nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3806–3809. <https://doi.org/10.1002/anie.200806379>.
35. Freire, M.G.; Louros, C.L.S.; Rebelo, L.P.N.; Coutinho, J.A.P. Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications. *Green Chem.* **2011**, *13*, 1536–1545. <https://doi.org/10.1039/C1GC15110J>.
36. Rodríguez, H.; Rogers, R.D. Liquid mixtures of ionic liquids and polymers as solvent systems. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.12.036>.
37. Xiao, S.; Lu, Y.; Li, X.; Xiao, B.-Y.; Wu, L.; Song, J.-P.; Xiao, Y.-X.; Wu, S.-M.; Hu, J.; Wang, Y.; et al. Hierarchically Dual-Mesoporous TiO₂ Microspheres for Enhanced Photocatalytic Properties and Lithium Storage. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13246–13252. <https://doi.org/10.1002/chem.201801933>.
38. Lee, H.S.; Kim, J.E.; Kim, T.; Suh, K.S. Ionic liquid-assisted synthesis of highly branched Ag:AgCl hybrids and their photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **2015**, *621*, 378–382. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.222>.
39. Li, M.; Bo, X.; Zhang, Y.; Han, C.; Guo, L. One-pot ionic liquid-assisted synthesis of highly dispersed PtPd nanoparticles/reduced graphene oxide composites for nonenzymatic glucose detection. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *56*, 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.01.030>.
40. Okoli, C.U.; Kutiyyiel, K.A.; Cole, J.; McCutchen, J.; Tawfik, H.; Adzic, R.R.; Mahajan, D. Solvent effect in sonochemical synthesis of metal-alloy nanoparticles for use as electrocatalysts. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *41*, 427–434. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.09.049>.
41. He, X.; Sun, Z.; Zou, Q.; Wu, L.; Jiang, J. Electrochemical Behavior of Co(II) Reduction for Preparing Nanocrystalline Co Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction from 1-ethyl-3-methylimidazolium Bisulfate and Ethylene Glycol System. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, D57–D64. <https://doi.org/10.1149/2.0981902jes>.
42. He, X.; Sun, Z.; Zou, Q.; Yang, J.; Wu, L. Codeposition of Nanocrystalline Co-Ni Catalyst Based on 1-ethyl-3-methylimidazolium Bisulfate and Ethylene Glycol System for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, D908–D915. <https://doi.org/10.1149/2.0171916jes>.
43. Biller, H.; Strassner, T. Synthesis and Physical Properties of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) Comprising Imidazolium Cations Blocked with Methyl-, Propyl- and Phenyl-Groups at the C2 Position. *Chem. Eur. J.* **2022**, *29*, e202202795. <https://doi.org/10.1002/chem.202202795>.
44. Kukawka, R.; Pawlowska-Zygarowicz, A.; Dutkiewicz, M.; Maciejewski, H.; Smiglak, M. New approach to hydrosilylation reaction in ionic liquids as solvent in microreactor system. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61860–61868. <https://doi.org/10.1039/C6RA08278E>.
45. Zielinski, W.; Kukawka, R.; Maciejewski, H.; Smiglak, M. Ionic Liquids as Solvents for Rhodium and Platinum Catalysts Used in Hydrosilylation Reaction. *Molecules* **2016**, *21*, 1115. <https://doi.org/10.3390/molecules21091115>.
46. Geldbach, T.J.; Zhao, D.; Castillo, N.C.; Laurenczy, G.; Weyershausen, B.; Dyson, P.J. Biphasic hydrosilylation in ionic liquids: A process set for industrial implementation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9773–9780. <https://doi.org/10.1021/ja0612293>.
47. Hofmann, N.; Bauer, A.; Frey, T.; Auer, M.; Stanjek, V.; Schulz, P.S.; Taccardi, N.; Wasserscheid, P. Liquid-Liquid Biphasic, Platinum-Catalyzed Hydrosilylation of Allyl Chloride with Trichlorosilane using an Ionic Liquid Catalyst Phase in a Continuous Loop Reactor. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 2599–2609. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800438>.
48. Lerch, S.; Strassner, T. Expanding the Electrochemical Window: New Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) with Dicyanamide Anions. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16251–16256. <https://doi.org/10.1002/chem.201902797>.
49. Lerch, S.; Strassner, T. Synthesis and Physical Properties of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs). *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15554–15557. <https://doi.org/10.1002/chem.202102545>.

50. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M.A.B.H.; Watanabe, M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6103–6110. <https://doi.org/10.1021/jp044626d>.
51. Maton, C.; de Vos, N.; Stevens, C.V. Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5963–5977. <https://doi.org/10.1039/c3cs60071h>.
52. Lubers, A.M.; Muhich, C.L.; Anderson, K.M.; Weimer, A.W. Mechanistic studies for depositing highly dispersed Pt nanoparticles on carbon by use of trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV) reactions with O₂ and H₂. *J. Nanopart. Res.* **2015**, *17*, 85. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2982-9>.
53. Hill, J.M.; Marchant, T.R. Modelling microwave heating. *Appl. Math. Model.* **1996**, *20*, 3–15. [https://doi.org/10.1016/0307-904X\(95\)00107-U](https://doi.org/10.1016/0307-904X(95)00107-U).
54. Tierney, J.P.; Lidström, P. *Microwave Assisted Organic Synthesis*; Blackwell Publishing: Oxford, UK, 2005. <https://doi.org/10.1002/9781444305548>.
55. Precht, M.H.G.; Scholten, J.D.; Dupont, J. Carbon-carbon cross coupling reactions in ionic liquids catalysed by palladium metal nanoparticles. *Molecules* **2010**, *15*, 3441–3461. <https://doi.org/10.3390/molecules15053441>.
56. Vollmer, C.; Janiak, C. Naked metal nanoparticles from metal carbonyls in ionic liquids: Easy synthesis and stabilization. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039–2057. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.005>.
57. Yang, R.; Qiu, X.; Zhang, H.; Li, J.; Zhu, W.; Wang, Z.; Huang, X.; Chen, L. Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol. *Carbon* **2005**, *43*, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.008>.
58. Meng, H.; Zhan, Y.; Zeng, D.; Zhang, X.; Zhang, G.; Jaouen, F. Factors Influencing the Growth of Pt Nanowires via Chemical Self-Assembly and their Fuel Cell Performance. *Small* **2015**, *11*, 3377–3386. <https://doi.org/10.1002/sml.201402904>.
59. Bizzotto, F.; Quinson, J.; Zana, A.; Kirkensgaard, J.J.K.; Dworzak, A.; Oezaslan, M.; Arenz, M. Ir nanoparticles with ultrahigh dispersion as oxygen evolution reaction (OER) catalysts: Synthesis and activity benchmarking. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 6345–6356. <https://doi.org/10.1039/C9CY01728C>.
60. Edwards, P.P.; Kuznetsov, V.L.; David, W.I.F. Hydrogen energy. *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2007**, *365*, 1043–1056. <https://doi.org/10.1098/rsta.2006.1965>.
61. Chen, W.-F.; Sasaki, K.; Ma, C.; Frenkel, A.I.; Marinkovic, N.; Muckerman, J.T.; Zhu, Y.; Adzic, R.R. Hydrogen-evolution catalysts based on non-noble metal nickel-molybdenum nitride nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6131–6135. <https://doi.org/10.1002/anie.201200699>.
62. Ravula, S.; Zhang, C.; Essner, J.B.; Robertson, J.D.; Lin, J.; Baker, G.A. Ionic Liquid-Assisted Synthesis of Nanoscale (MoS₂)_x(SnO₂)_{1-x} on Reduced Graphene Oxide for the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 8065–8074. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13578>.
63. Rademacher, L.; Beglau, T.H.Y.; Karakas, Ö.; Spieß, A.; Woschko, D.; Heinen, T.; Barthel, J.; Janiak, C. Synthesis of tin nanoparticles on Ketjen Black in ionic liquid and water for the hydrogen evolution reaction. *Electrochem. Commun.* **2022**, *136*, 107243. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2022.107243>.
64. Qiao, S.; Zhang, B.; Li, Q.; Li, Z.; Wang, W.; Zhao, J.; Zhang, X.; Hu, Y. Pore Surface Engineering of Covalent Triazine Frameworks@MoS₂ Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 5032–5040. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902582>.
65. Rademacher, L.; Beglau, T.H.Y.; Heinen, T.; Barthel, J.; Janiak, C. Microwave-assisted synthesis of iridium oxide and palladium nanoparticles supported on a nitrogen-rich covalent triazine framework as superior electrocatalysts for the hydrogen evolution and oxygen reduction reaction. *Front. Chem.* **2022**, *10*, 945261. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.945261>.
66. Liu, D.; Li, X.; Chen, S.; Yan, H.; Wang, C.; Wu, C.; Haleem, Y.A.; Duan, S.; Lu, J.; Ge, B.; et al. Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 512–518. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0402-6>.
67. Cheng, N.; Stambula, S.; Wang, D.; Banis, M.N.; Liu, J.; Riese, A.; Xiao, B.; Li, R.; Sham, T.-K.; Liu, L.-M.; et al. Platinum single-atom and cluster catalysis of the hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun* **2016**, *7*, 13638. <https://doi.org/10.1038/ncomms13638>.
68. Wang, P.; Zhang, X.; Zhang, J.; Wan, S.; Guo, S.; Lu, G.; Yao, J.; Huang, X. Precise tuning in platinum-nickel/nickel sulfide interface nanowires for synergistic hydrogen evolution catalysis. *Nat. Commun* **2017**, *8*, 14580. <https://doi.org/10.1038/ncomms14580>.
69. Zeng, M.; Li, Y. Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 14942–14962. <https://doi.org/10.1039/C5TA02974K>.
70. Chalk, A.J.; Harrod, J.F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21. <https://doi.org/10.1021/ja01079a004>.
71. Naganawa, Y.; Inomata, K.; Sato, K.; Nakajima, Y. Hydrosilylation reactions of functionalized alkenes. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 151513. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151513>.
72. Troegel, D.; Stohrer, J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.025>.
73. Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation reaction of olefins: Recent advances and perspectives. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616. <https://doi.org/10.1039/C4RA17281G>.

74. Komiya, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. Recent Advances in Transition-Metal-Catalyzed Synthetic Transformations of Organo-silicon Reagents. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 631–651. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02374>.
75. Rivero-Crespo, M.; Oliver-Meseguer, J.; Kapłńska, K.; Kuśtrowski, P.; Pardo, E.; Cerón-Carrasco, J.P.; Leyva-Pérez, A. Cyclic metal(oid) clusters control platinum-catalysed hydrosilylation reactions: From soluble to zeolite and MOF catalysts. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8113–8124. <https://doi.org/10.1039/d0sc02391d>.
76. G. Dobó, D.; Sipos, D.; Sápi, A.; London, G.; Juhász, K.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z. Tuning the Activity and Selectivity of Phenylacetylene Hydrosilylation with Triethylsilane in the Liquid Phase over Size Controlled Pt Nanoparticles. *Catalysts* **2018**, *8*, 22. <https://doi.org/10.3390/catal8010022>.
77. Chauhan, M.; Hauck, B.J.; Keller, L.P.; Boudjouk, P. Hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum on carbon. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)01103-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)01103-2).
78. Fernández, G.; Pleixats, R. Soluble Pt Nanoparticles Stabilized by a Tris-imidazolium Tetrafluoroborate as Efficient and Recyclable Catalyst for the Stereoselective Hydrosilylation of Alkynes. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 11486–11493. <https://doi.org/10.1002/slct.201802785>.
79. Chauhan, B.P.S.; Sarkar, A. Functionalized vinylsilanes via highly efficient and recyclable Pt-nanoparticle catalysed hydrosilylation of alkynes. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8709–8715. <https://doi.org/10.1039/c7dt00544j>.
80. Fang, H.; Chen, J.; Xiao, Y.; Zhang, J. Platinum nanoparticles confined in imidazolium-based ionic polymer for assembling a microfluidic reactor with enhanced catalytic activity. *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *585*, 117186. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117186>.
81. Woitassek, D.; Moya-Cancino, J.G.; Sun, Y.; Song, Y.; Woschko, D.; Roitsch, S.; Janiak, C. Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation. *Chemistry* **2022**, *4*, 1147–1160. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040078>.
82. Abramov, A.; Diaz Diaz, D. Katalysatoren immobilisieren. *Nachr. Chem.* **2022**, *70*, 75–78. <https://doi.org/10.1002/nadc.20224124329>.
83. Lambert, J.M. The nature of platinum in silicones for biomedical and healthcare use. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **2006**, *78*, 167–180. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.30471>.
84. Wixtrom, R.; Glicksman, C.; Kadin, M.; Lawrence, M.; Haws, M.; Ferenz, S.; Sung, J.; McGuire, P. Heavy Metals in Breast Implant Capsules and Breast Tissue: Findings from the Systemic Symptoms in Women-Biospecimen Analysis Study: Part 2. *Aesthet. Surg. J.* **2022**, *42*, 1067–1076. <https://doi.org/10.1093/asj/sjac106>.
85. Xue, Z.; Strouse, M.J.; Shuh, D.K.; Knobler, C.B.; Kaesz, H.D.; Hicks, R.F.; Williams, R.S. Characterization of (methylcyclopentadienyl)trimethylplatinum and low-temperature organometallic chemical vapor deposition of platinum metal. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8779–8784. <https://doi.org/10.1021/ja00206a002>.
86. Beermann, V.; Gocyla, M.; Kühl, S.; Padgett, E.; Schmies, H.; Goerlin, M.; Erini, N.; Shviro, M.; Heggen, M.; Dunin-Borkowski, R.E.; et al. Tuning the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Shape-Controlled Pt-Ni Nanoparticles by Thermal Annealing—Elucidating the Surface Atomic Structural and Compositional Changes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16536–16547. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06846>.
87. Yong, L.; Kirleis, K.; Butenschön, H. Stereodivergent Formation of Alkenylsilanes: syn or anti Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by a Cyclopentadienylcobalt(I) Chelate Bearing a Pendant Phosphane Tether. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833–836. <https://doi.org/10.1002/adsc.200606028>.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation

Dennis Woitassek ^{1,†}, Till Strothmann ^{1,†}, Harry Biller ², Swantje Lerch ², Henning Schmitz ¹, Yefan Song ¹, Stefan Roitsch ³, Thomas Strassner ^{2,*} and Christoph Janiak ^{1,*}

¹ Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40204 Düsseldorf, Germany

² Physikalische Organische Chemie, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Germany

³ Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln, 50939 Köln, Germany

* Correspondence: thomas.strassner@tu-dresden.de (T.S.); janiak@uni-duesseldorf.de (C.J.); Tel.: +49-2118112286 (C.J.)

† Both authors contributed equally to this work.

Contents

Section S1 Sources of chemicals

Section S2 Synthesis and characterization of TAAILs

Section S3 Synthesis parameters and analyses of platinum-nanoparticles (Pt-NPs) in TAAILs and ethylene glycol (EG)

Section S4 Additional electrochemical measurements

Section S5 Hydrosilylation conversion and product analysis

S1 Sources of chemicals

Table S1. Sources for starting materials and solvents.

Items	Manufacturer
n-Butyllithium (1.6 mol L ⁻¹ in hexane)	Acros organics
Methylolithium (1.6 mol L ⁻¹ in diethyl ether)	Sigma-Aldrich
1,2-Dibromoethane (>98%)	Fluka
Potassium hexachloridoplatinate(IV) (97 %)	BLDpharm
Potassium iodide (USP, BP, Ph. Eur. pure, pharma grade)	PanReac Applichem
Methylcyclopentadienyl dimer (95 %)	Acros organics
Acetonitrile (≥ 99.9%)	VWR Chemicals
Chloroform-d (99.8 atom % D)	Sigma-Aldrich
Phenylacetylene (97%)	Carbolution
Triethylsilane (99%)	Carbolution
Ethylene glycol (99.5%)	Acros organics
Sodium hydroxide (>98.8%)	Chemsolute
Propan-2-ol (≥99.8%)	Fisher chemical
Sulfuric acid (0.5 mol L ⁻¹ in water)	Chemsolute

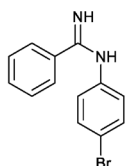
The TAAILs mentioned in this work have been provided by the working group of Prof. Dr. Strassner. For further characterization and synthesis, see the works of Lerch *et al.* and Biller *et al.* [1,2].

S2 Synthesis and characterization of TAAILs

S2.1 Synthesis procedure and characterization

The synthesis of the TAAILs mentioned in this work follow the procedures of Lerch *et al.* [1] and Biller *et al.* [2]. In short, the synthesis of 1-aryl-3-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide TAAILs was done in two steps, from the alkylation of aryl imidazoles with bromoalkanes to the ion exchange from bromide to bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. The 1-aryl-2-aryl-3-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide TAAILs have been obtained after four steps, from the nucleophile addition to the benzimidamide, second to the ring-closing reaction of the imidazole-backbone, third to the alkylation of aryl imidazoles with bromoalkanes and fourth to the anion exchange to bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

N-(4-bromophenyl)benzimidamide



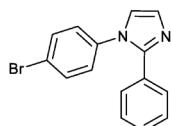
Under an argon atmosphere, sodium hydride (15.0 g, 750 mmol) was dissolved in dry DMSO (200 mL) and cooled externally with an ice bath. 4-Bromoaniline (96.6 g, 550 mmol) and benzonitrile (52.1 g, 500 mmol) were added and the mixture was stirred at 0 °C for 60 minutes and additionally 16 h at room temperature. Ice-water (250 mL) was poured into the mixture under vigorous stirring. The solid was filtered off and washed with *iso*-hexane. The solid was dissolved in an aqueous HCl-solution (1 mol L⁻¹) and filtered. The filtrate was adjusted to pH 11 with an aqueous NaOH solution and extracted with dichloromethane. The combined extracts were washed with water twice, dried with MgSO₄ and filtered. After removing the solvent *in vacuo*, the crude product was overlaid with *iso*-hexane and cooled to 0 °C for 16 h. The precipitated product was washed with cold *iso*-hexane and dried under high vacuum to yield N-(4-bromophenyl)benzimidamide as a beige solid (yield 95.1 g, 346 mmol, 69%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.79 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.53 – 7.26 (m, 5H), 6.83 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.95 (s, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 155.6, 148.5, 135.3, 132.6, 130.9, 128.7, 126.9, 123.7, 116.0.

Elemental analysis C ₁₃ H ₁₁ BrN ₂	calc.:	C: 56.75%, H: 4.03%, N: 10.18%.
	found:	C: 56.93%, H: 3.99%, N: 10.03%.

1-(4-bromophenyl)-2-phenyl-1H-imidazole



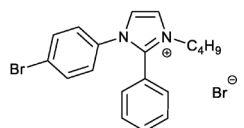
N-(4-bromophenyl)benzimidamide (82.5 g, 30 mmol) and chloroacetaldehyde (56.5 g, 360 mmol, 50 wt% in H₂O) were dissolved in toluene and stirred at 90 °C for 4 h. An NaOH solution was slowly added until a pH of 8 was reached. The reaction was continued for 4 h under reflux. After the solution had cooled down, the mixture was extracted with aqueous HCl (1 mol L⁻¹) twice. The aqueous solution was adjusted with NaOH to pH 8 and extracted with dichloromethane. The organic phase was washed with water and brine and dried with MgSO₄. The solvent was concentrated *in vacuo* and poured into an excess of *iso*-hexane. The solution was kept at 0 °C until the product precipitated. The precipitated product was washed with cold *iso*-hexane and dried under high vacuum to yield 1-(4-bromophenyl)-2-phenyl-1H-imidazole as a white solid (yield 51.6 g, 173 mmol, 58%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 2H), 7.25 – 7.16 (m, 4H), 7.06 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 146.7, 137.5, 132.8, 129.7, 129.1, 128.8, 128.8, 128.5, 127.5, 122.7, 122.1.

Elemental analysis C ₁₅ H ₁₁ BrN ₂	calc.:	C: 60.22%, H: 3.71%, N: 9.36%.
	found:	C: 59.91%, H: 3.65%, N: 9.33%.

1-(4-bromophenyl)-3-butyl-2-phenyl-1H-imidazol-3-ium bromide



In an Ace pressure tube 1-(4-bromophenyl)-2-phenyl-1H-imidazole (12 g, 40 mmol) and 1-bromooctane (6.15 g, 44 mmol) were dissolved in acetonitrile (10 mL). The reaction was stirred for 48 h at 90 °C. When the reaction was complete, the solvent was evaporated and the residue was dissolved in a small amount of dichloromethane (DCM). The solution was then poured into a large excess of diethyl ether. The precipitate which formed was filtered off and washed with diethyl ether. After drying *in vacuo* the product was obtained as a gray solid (yield 16.2 g, 37.1 mmol, 93%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.07 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.66 – 7.57 (m, 2H), 7.56 – 7.31 (m, 7H), 4.17 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.78 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.21 (sext, *J* = 7.6 Hz, 2H), 0.75 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

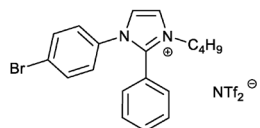
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 144.33, 133.78, 133.00, 132.44, 131.02, 129.56, 127.85, 124.55, 123.72, 123.18, 121.09, 49.50, 28.28, 21.84, 13.69.

Elemental analysis C₁₉H₂₀BrN₂

calc.: C: 52.32%, H: 4.62%, N: 6.42%.

found: C: 52.07%, H: 4.51%, N: 6.58%.

1-(4-bromophenyl)-3-butyl-2-phenyl-1H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)imid /[Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂]



1-(4-Bromophenyl)-3-butyl-2-phenyl-1H-imidazol-3-ium bromide (8.72 g, 20 mmol.) was dissolved in DCM (30 mL). LiNTf₂ (9.02 g, 22 mmol, 70% aq. solution) and additional water (30 mL) was added to the reaction mixture. The two-phase system was stirred at room temperature for 24 h. The organic phase was extracted twice with DCM, washed twice with water and dried over MgSO₄. The solvent was removed *in vacuo* to yield 1-(4-bromophenyl)-3-butyl-2-phenyl-1H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)imid (yield 12 g, 18.9 mmol, 94%) as a red liquid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.65 – 7.40 (m, 9H), 7.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.12 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 1.81 (quint, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.29 (sext, *J* = 7.6 Hz, 2H), 0.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 144.7, 133.7, 133.4, 132.9, 130.6, 130.0, 127.6, 125.0, 123.6, 122.7, 122.1, 120.8, 49.4, 31.8, 19.6, 13.3.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -78.7.

Elemental analysis C₂₁H₂₀BrF₆N₂O₄S₂

calc.: C: 39.63%, H: 3.17%, N: 6.60%, S: 10.08%.

found: C: 39.56%, H: 2.84%, N: 6.93%, S: 10.28%.

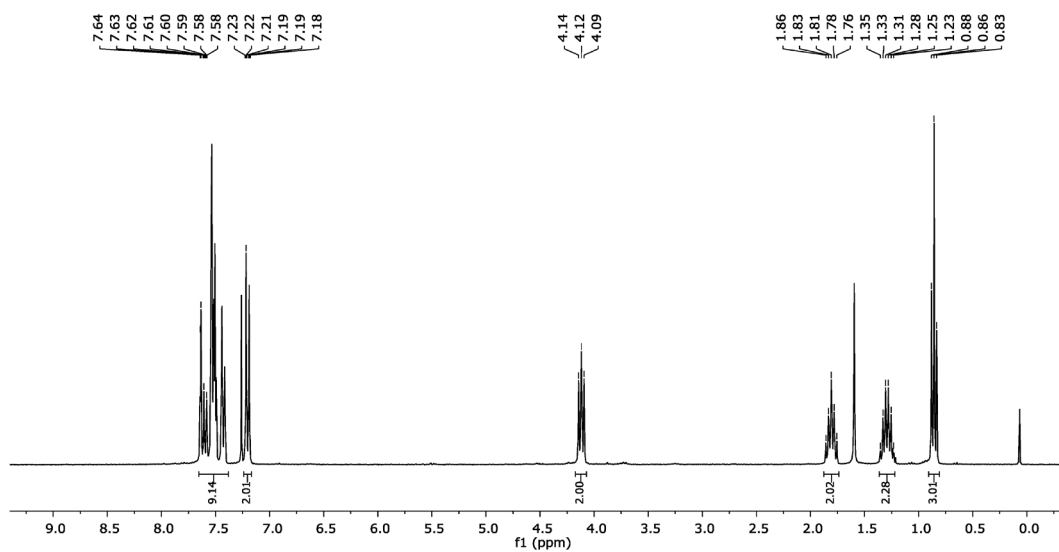


Figure S1. ¹H NMR spectrum (300 MHz, CDCl₃) of [Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂].

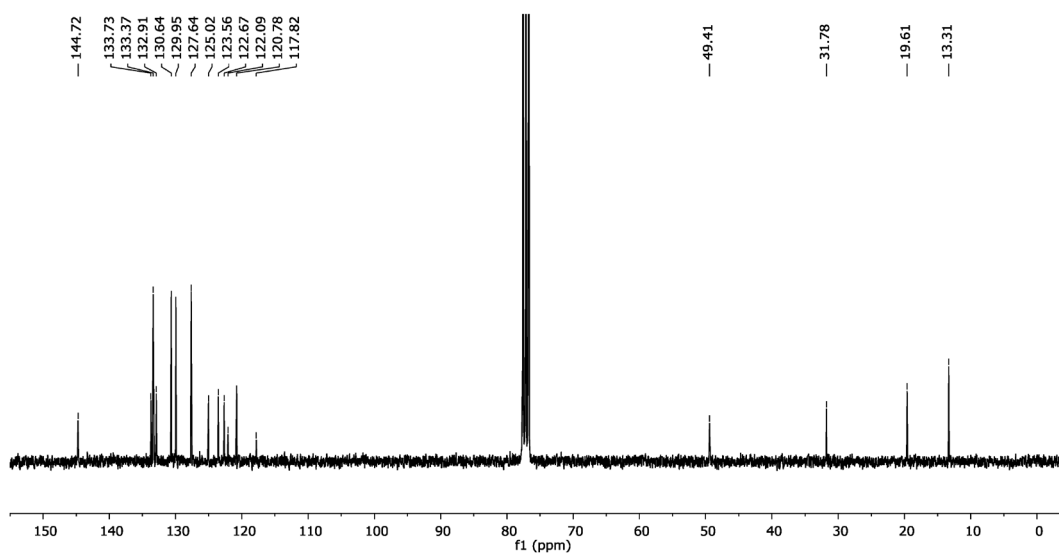


Figure S2. ¹³C NMR spectrum (75 MHz, CDCl₃) of [Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂].

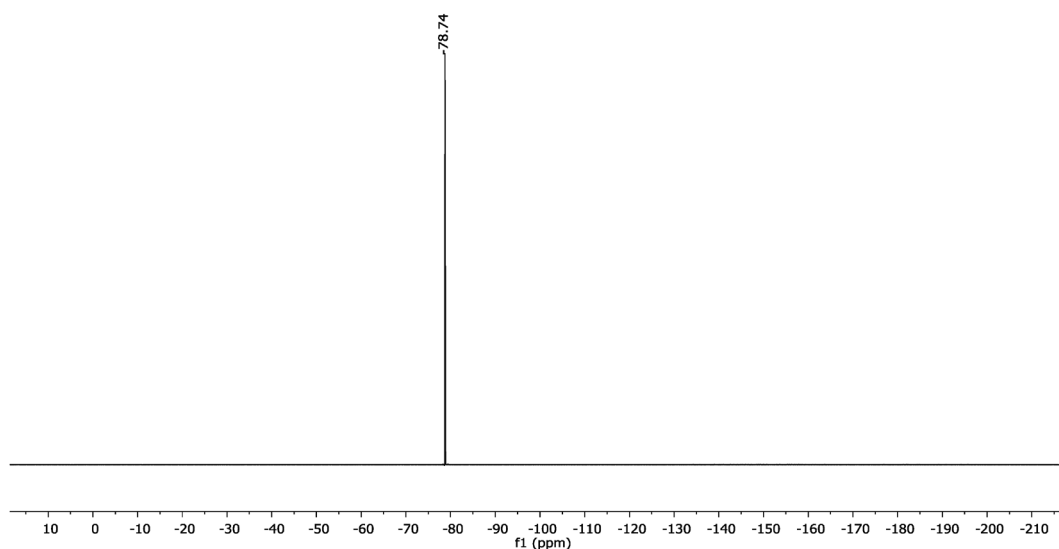
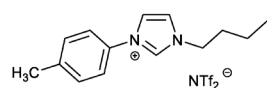


Figure S3. ^{19}F NMR spectrum (CDCl_3 , 282 MHz) of $[\text{Ph}_4\text{-BzImPhC}_4][\text{NTf}_2]$.

S2.2 Nuclear-magnetic resonance (NMR) spectrometry

$[\text{Ph}_4\text{-MeImC}_4][\text{NTf}_2]$

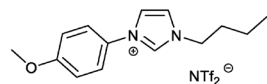


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.04 (s, 1H), 7.60 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 7.53 (t, J = 1.9 Hz, 1H), 7.47 – 7.41 (m, 2H), 7.38 – 7.33 (m, 2H), 4.30 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.98 – 1.84 (m, 2H), 1.41 (sext, J = 7.4 Hz, 2H), 0.97 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 141.3, 134.0, 132.0, 131.2, 123.3, 122.0, 121.8, 119.9 (d, J = 321.2 Hz), 50.5, 32.1, 21.2, 19.5, 13.4.

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -78.9.

$[\text{Ph}_4\text{-OMeImC}_4][\text{NTf}_2]$

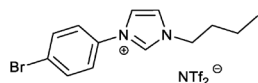


^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.01 (s, 1H), 7.57 – 7.44 (m, 4H), 7.10 – 7.01 (m, 2H), 4.30 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.99 – 1.83 (m, 2H), 1.49 – 1.33 (m, 2H), 0.98 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 161.3, 134.2, 127.3, 123.9, 123.0, 122.0, 119.9 (d, J = 321.2 Hz), 115.7, 55.9, 50.5, 32.1, 19.6, 13.4.

^{19}F NMR (282 MHz, CDCl_3): δ -78.9.

[Ph₄-BrImC₄][NTf₂]

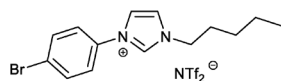


¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.09 (s, 1H), 7.73 – 7.64 (m, 3H), 7.56 – 7.44 (m, 3H), 7.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.29 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.98 – 1.85 (m, 2H), 1.41 (sext, *J* = 7.4 Hz, 2H), 0.97 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 134.2, 133.9, 133.4, 124.9, 123.9, 123.6, 121.8, 119.9 (d, *J* = 321.2 Hz), 50.7, 32.0, 19.5, 13.4.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -78.9.

[Ph₄-BrImC₅][NTf₂]

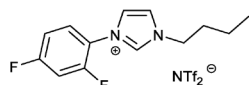


¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.16 (s, 1H), 7.74 – 7.62 (m, 3H), 7.54 – 7.47 (m, 3H), 4.30 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.94 (quint, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.40 – 1.32 (m, 4H), 0.94 – 0.87 (m, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 134.4, 133.9, 133.4, 125.0, 123.9, 123.4, 121.7, 119.9 (d, *J* = 321.2 Hz), 51.0, 29.8, 28.3, 22.1, 13.8.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -78.9.

[Ph_{2,4}-FImC₄][NTf₂]

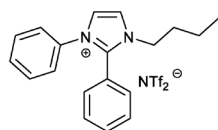


¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 9.04 (s, 1H), 7.77 – 7.66 (m, 1H), 7.58 – 7.52 (m, 2H), 7.18 – 7.05 (m, 2H), 4.33 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.01 – 1.88 (m, 2H), 1.42 (dq, *J* = 14.7 Hz, 7.4 Hz, 2H), 0.99 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 163.9 (dd, *J* = 256.2 Hz, 11.1 Hz), 155.6 (dd, *J* = 255.9 Hz, 12.6 Hz), 136.2, 127.8 (d, *J* = 10.4 Hz), 123.7, 123.0, 119.8 (d, *J* = 321.2 Hz), 118.9 (dd, *J* = 11.6 Hz, 4.2 Hz), 113.6 (dd, *J* = 23.1 Hz, 3.9 Hz), 106.1 (dd, *J* = 27.1 Hz, 22.7 Hz), 50.8, 31.9, 19.5, 13.4.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -79.0, -103.0 (d, *J* = 8.7 Hz), -119.4 (d, *J* = 8.7 Hz).

[PhImPhC₄][NTf₂]

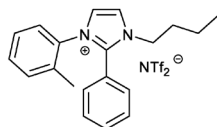


¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.67 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.61 – 7.34 (m, 9H), 7.31 – 7.25 (m, 2H), 4.14 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.81 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.29 (sext, *J* = 7.1 Hz, 2H), 0.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 144.6, 132.7, 130.6, 130.2, 129.8, 126.0, 123.6, 122.6, 121.0, 120.0 (d, *J* = 321.6 Hz), 49.3, 31.8, 19.6, 13.3.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -78.8.

[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂]

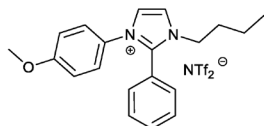


¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.76 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.59 – 7.21 (m, 10H), 4.20 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.05 (s, 3H), 1.84 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.30 (dq, *J* = 14.5 Hz, 7.3 Hz, 2H), 0.87 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 145.1, 134.2, 133.6, 132.8, 131.7, 131.3, 130.2, 129.8, 127.9, 127.8, 123.7, 122.9, 120.9, 120.0 (d, *J* = 321.5 Hz), 49.5, 31.9, 19.6, 17.4, 13.4.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -78.8.

[Ph₄-OMeImPhC₄][NTf₂]

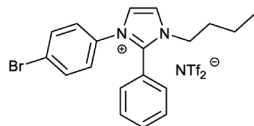


¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.64 – 7.38 (m, 7H), 7.23 – 7.16 (m, 2H), 6.89 – 6.82 (m, 2H), 4.11 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.77 (s, 3H), 1.80 (quint, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.29 (sext, *J* = 7.3 Hz, 2H), 0.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 160.9, 144.7, 132.6, 130.6, 129.8, 127.3, 127.3, 123.8, 122.3, 121.1, 120.0 (d, *J* = 321.7 Hz), 115.2, 55.7, 49.5, 31.9, 19.6, 13.3.

¹⁹F NMR (282 MHz, CDCl₃): δ -78.7.

[Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂]



Peak-positions are found in the section 2.1 above.

S2.3 Ion chromatography (IC)

Calculated with Equation S1 and S2, the TAAIL purity is assessed as the average IC-determined triflimide concentration ($[\text{NTf}_2]^{-\text{exp}}$ in mg/L, averaged from a double determination of two samples; thus four measurements) relative to the theoretical concentration ($[\text{NTf}_2]^{-\text{theo}}$ in mg L^{-1}) based on the sample preparation by dissolving a defined mass of IL ($m_{\text{exp}}(\text{IL})$) in 100 mL of eluent (V). $M(\text{anion})$ and $M(\text{IL})$ are the molar mass of the $[\text{NTf}_2]^{-}$ -anion and IL, respectively.

$$[\text{NTf}_2]^{-\text{theo}} = m_{\text{exp}}(\text{IL}) \times M(\text{anion}) / M(\text{IL}) / V \quad (\text{Eq. S1})$$

$$\text{IL purity [\%]} = [\text{NTf}_2]^{-\text{exp}} / [\text{NTf}_2]^{-\text{theo}} \times 100\% \quad (\text{Eq. S2})$$

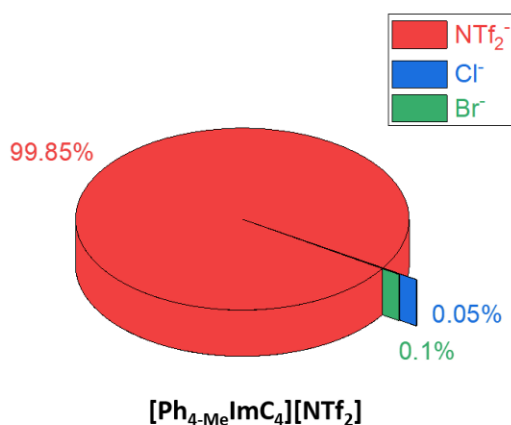


Figure S4. Anion weight-percentages obtained by IC of $[\text{Ph}_{4-\text{Me}}\text{ImC}_4][\text{NTf}_2]$.

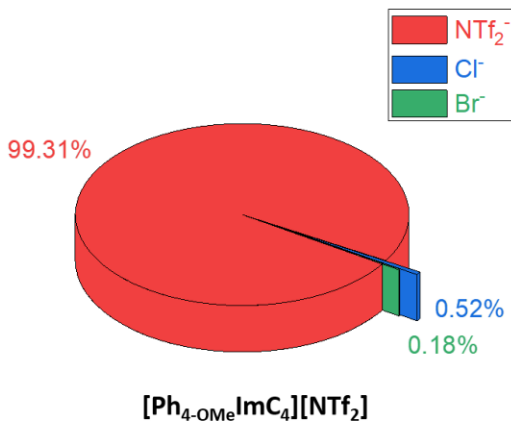


Figure S5. Anion weight-percentages obtained by IC measurements of $[\text{Ph}_{4-\text{OMe}}\text{ImC}_4][\text{NTf}_2]$.

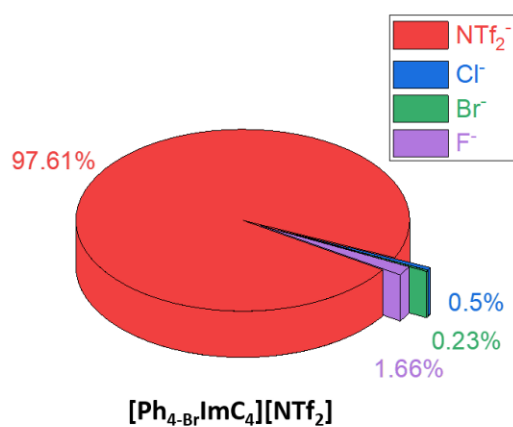


Figure S6. Anion weight-percentages obtained by IC measurements of [Ph_{4-Br}ImC₄][NTf₂].

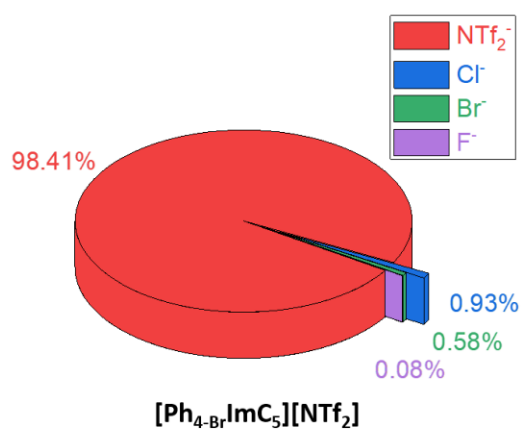


Figure S7. Anion weight-percentages obtained by IC measurements of [Ph_{4-Br}ImC₅][NTf₂].

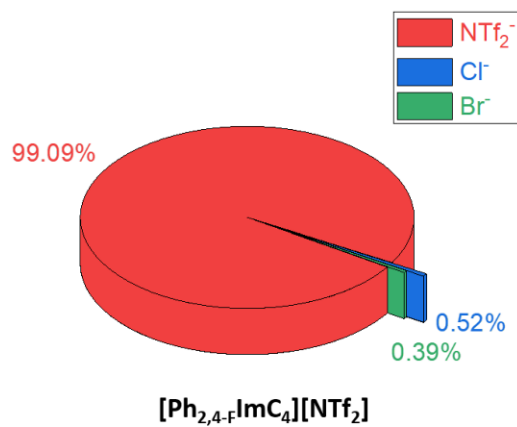


Figure S8. Anion weight-percentages obtained by IC measurements of [Ph_{2,4-F}ImC₄][NTf₂].

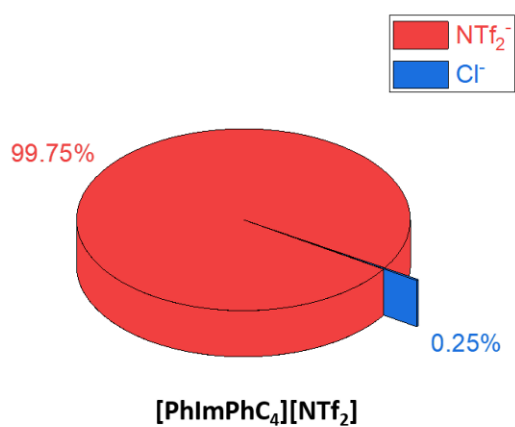


Figure S9 Anion weight-percentages obtained by IC measurements of $[\text{PhImPhC}_4][\text{NTf}_2]$.

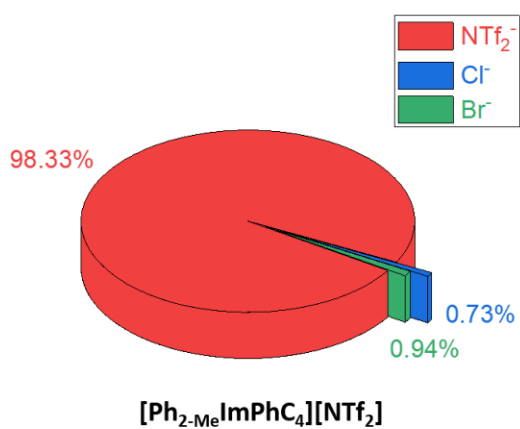


Figure S10. Anion weight-percentages obtained by IC measurements of $[\text{Ph}_{2-\text{Me}}\text{ImPhC}_4][\text{NTf}_2]$.

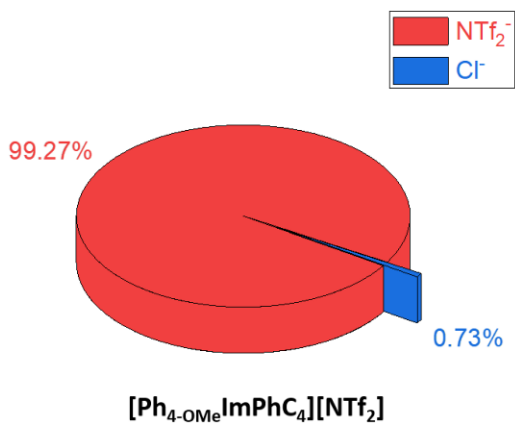


Figure S11. Anion weight-percentages obtained by IC measurements of $[\text{Ph}_{4-\text{OMe}}\text{ImPhC}_4][\text{NTf}_2]$.

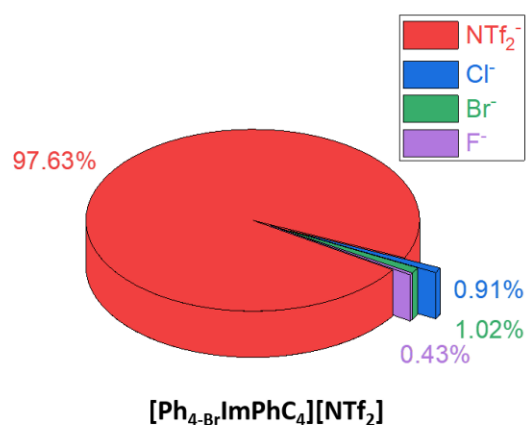


Figure S12. Anion weight-percentages obtained by IC measurements of [Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂].

Table S2. Summary of the TAAIL anion composition in weight percentages (wt%) from IC.

TAAIL	NTf ₂ ⁻ (wt%)	Cl ⁻ (wt%)	Br ⁻ (wt%)	F ⁻ (wt%)
[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂]	99.85	0.05	0.10	-
[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	99.31	0.52	0.18	-
[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂]	97.61	0.50	0.23	1.66
[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂]	98.41	0.93	0.58	0.08
[Ph ₂ ,4-FImC ₄][NTf ₂]	99.09	0.52	0.39	-
[PhImPhC ₄][NTf ₂]	99.75	0.25	-	-
[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂]	98.33	0.73	0.94	-
[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	99.27	0.73	-	-
[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	97.63	0.91	1.02	0.43

S2.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

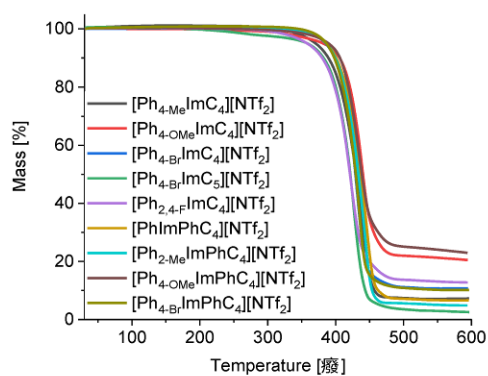


Figure S13. TGA curves of ILs between 30-600 °C at 5 K min⁻¹ in N₂ atmosphere.

S3 Synthesis parameters and analyses of platinum-nanoparticles (Pt-NPs) in TAAILs and ethylene glycol (EG)

S3.1 Analyses overview

Table S3. Pt-NPs synthesized in TAAILs ((TAAIL)Pt-NPs) with the corresponding wt% Pt, crystallite size and particle size.

Sample name	TAAIL	Pt wt% ¹	Average crystallite size ² (nm)	Average particle size ³ (nm)
pMP4	[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂]	2	4	3.1 ± 0.6
MOP4	[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	2	3	1.8 ± 0.3
BP4	[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂]	2	4	3.2 ± 0.5
BP5	[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂]	2	5	3.3 ± 0.6
DFP4	[Ph _{2,4} -FImC ₄][NTf ₂]	2	3	2.2 ± 0.6
PP4-1wt	[PhImPhC ₄][NTf ₂]	1	3	/
PP4	[PhImPhC ₄][NTf ₂]	2	3	2.3 ± 0.4
MPP4-1wt	[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂]	1	3	/
MPP4	[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂]	2	3	2.4 ± 0.4
MOPP4-1wt	[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	1	3	/
MOPP4	[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	2	3 ± 1	2.9 ± 0.4
BPP4-1wt	[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	1	4	/
BPP4	[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	2	4	5.0 ± 1.0

¹ Pt-NPs were also synthesized with 1 wt% Pt in TAAIL dispersion for comparison. ² Average crystallite size and standard deviation were determined by applying the Scherrer equation (1) to the strongest reflexes ((111), (200), (220), (311)) observed in the powder X-ray diffraction (PXRD) pattern:

$$L = K \times \lambda / (\Delta(2\theta) \times \cos \theta) \quad (\text{Eq. S3})$$

with L as average crystallite size, K as dimensionless shape factor (here 1), λ as wavelength (in nm), $\Delta(2\theta)$ as full width at half maximum (FWHM) in radians and θ as Bragg angle (in °). ³ Determined from at least 200 counted particles in TEM images.

Table S4. Crystallite size and particle size of Pt-NP synthesized in mixtures of ethylene glycol (EG) and TAAILs ((EG/TAAIL)Pt-NPs) with 1 wt% Pt.¹

Sample name ¹	Utilized TAAIL	EG:IL-Ratio	Average crystallite size ² (nm)	Average particle size ³ (nm)
EG-M4	[BMIm][NTf ₂]	9/1	2	/
EG-M4-25%	[BMIm][NTf ₂]	3/1	3	/
EG-M4-50%	[BMIm][NTf ₂]	1/1	4	/
EG-M4-75%	[BMIm][NTf ₂]	1/3	7	/
EG-pMP4	[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂]	9/1	2	1.7 ± 0.3
EG-MOP4	[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	9/1	4	1.8 ± 0.5
EG-MOP4-50%	[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	1/1	8	/
EG-MOP4-75%	[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂]	1/3	12	/
EG-BP4	[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂]	9/1	2	1.8 ± 0.3
EG-BP5	[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂]	9/1	3	2.2 ± 0.4
EG-DFP4	[Ph _{2,4} -FImC ₄][NTf ₂]	9/1	3	2.3 ± 0.4
EG-PP4	[PhImPhC ₄][NTf ₂]	9/1	5	2.0 ± 0.5
EG-MPP4	[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂]	9/1	3	/
EG-MOPP4	[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	9/1	2	3.2 ± 0.6
EG-MOPP4-50%	[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	1/1	3	/
EG-MOPP4-75%	[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	1/3	6	/

EG-BPP4	[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	9/1	2	2.2 ± 0.6
EG-BPP4-50%	[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	1/1	3	/
EG-BPP4-75%	[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	1/3	3	/

¹ Pt-NPs were prepared as shown in the main text. In addition, Pt-NP were synthesized with 25 wt%, 50 wt% and 75 wt% of TAAIL in EG. ² Average crystallite size and standard deviation are determined by applying the Scherrer equation (Eq. S3) to the strongest reflexes ((111), (200), (220), (311)) observed in the PXRD pattern. ³ Determined from at least 200 counted particles in TEM images.

S3.2 Powder X-ray diffractometry (PXRD)

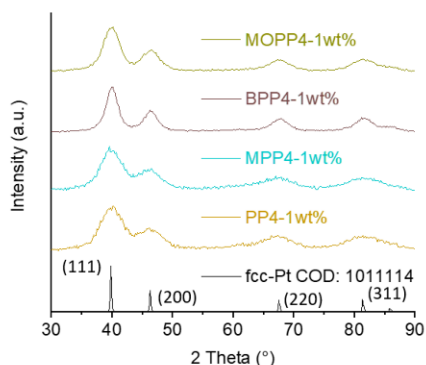


Figure S14. PXRD patterns of (TAAIL)Pt-NPs with 1 wt% Pt in IL. The Pt metal reflections (111), (200), (220) and (311) match to the simulation for fcc-Pt and its indexed reflections (Crystallographic open database fcc-Pt: 1011114). Samples synthesized with 1 wt% Pt in IL do not show differences in crystallinity compared to samples with 2 wt% Pt in IL and are thus not further analysed. PXRD patterns of Pt-NP obtained in 2 wt% Pt in IL are presented in the main text.

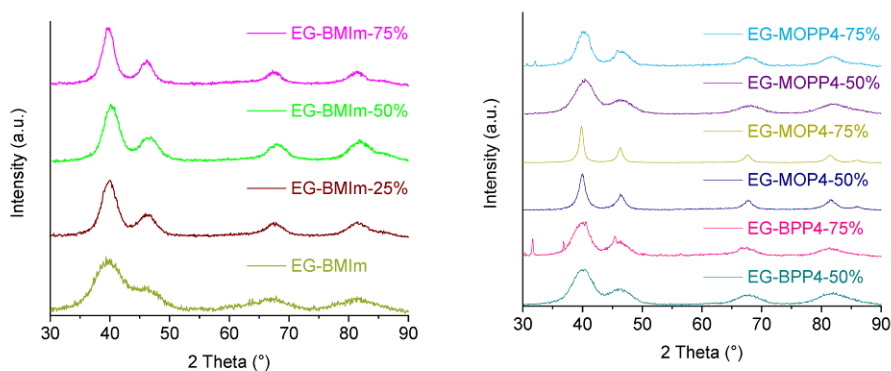


Figure S15. PXRD patterns of (EG/TAAIL)Pt-NP with various EG-IL ratios. The Pt metal reflections (111), (200), (220) and (311) match to the simulation for fcc-Pt and its indexed reflections (Crystallographic open database fcc-Pt: 1011114, cf. simulation, shown in Figure 1 in the main text). With higher amounts of IL the crystallite size increases and are not further analysed.

S3.3 Transmission electron microscopy (TEM)

Images of (TAAIL)Pt-NPs

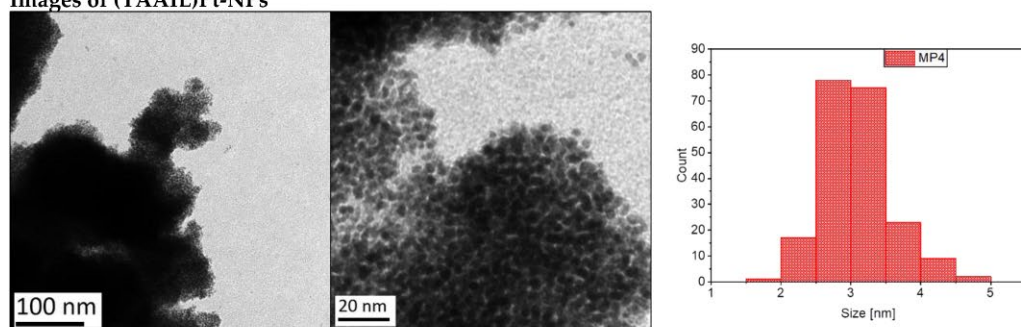


Figure S16. TEM-images and particle-size histogram of sample pMP4. At least 200 particles were analyzed.

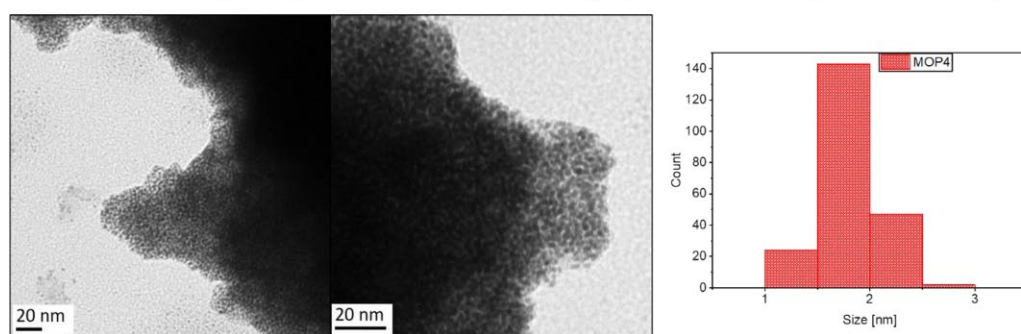


Figure S17. TEM-images and particle-size histogram of sample MOP4. At least 200 particles were analyzed.

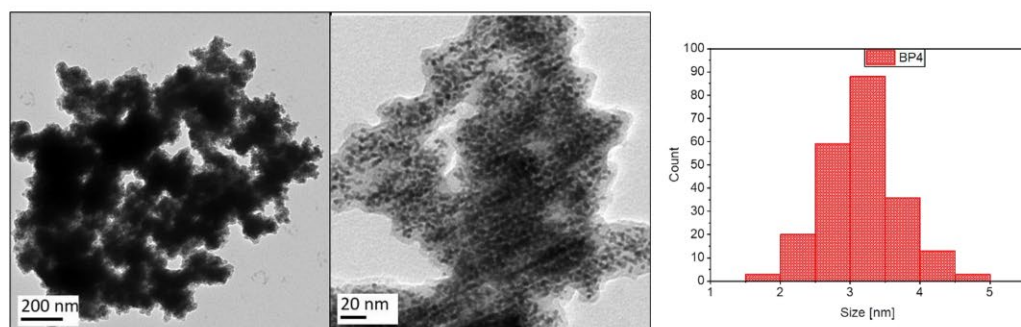


Figure S18. TEM-images and particle-size histogram of sample BP4. At least 200 particles were analyzed.

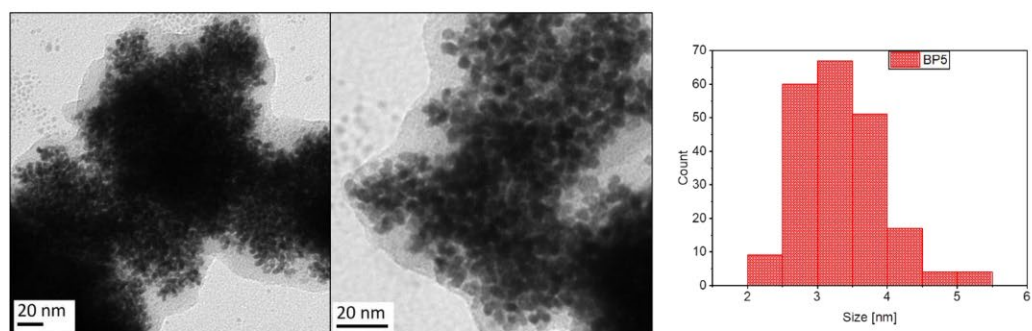


Figure S19. TEM-images and particle-size histogram of sample BP5. At least 200 particles were analyzed.

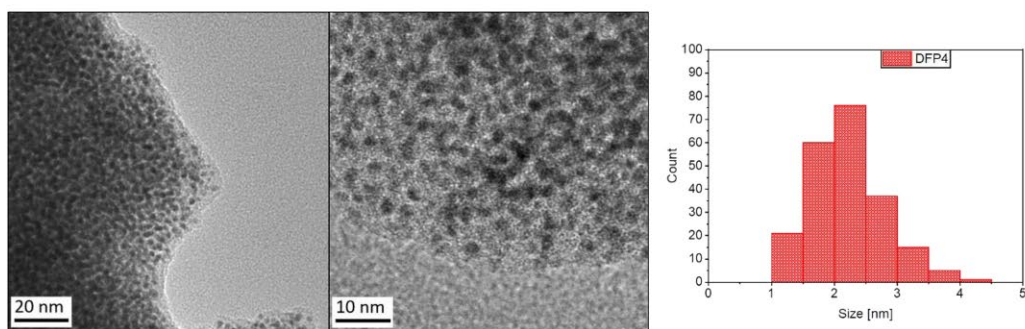


Figure S20. TEM-images and particle-size histogram of sample DFP4. At least 200 particles were analyzed.

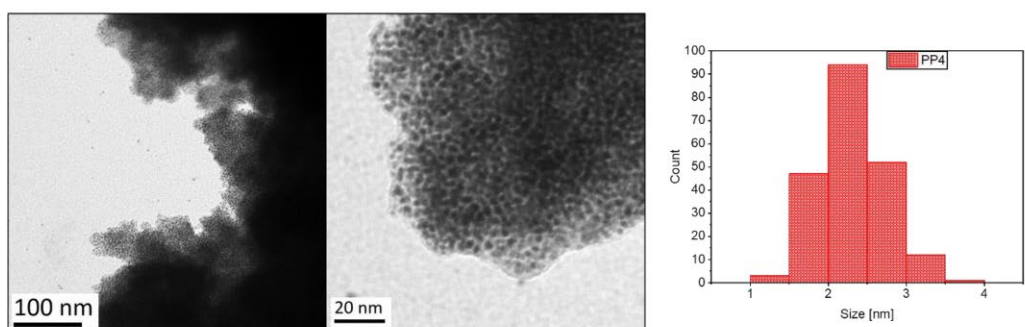


Figure S21. TEM-images and particle-size histogram of sample PP4. At least 200 particles were analyzed.

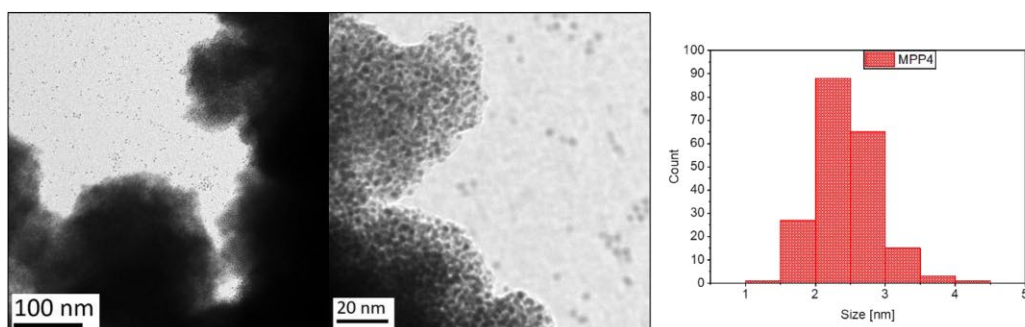


Figure S22. TEM-images and particle-size histogram of sample MPP4. At least 200 particles were analyzed.

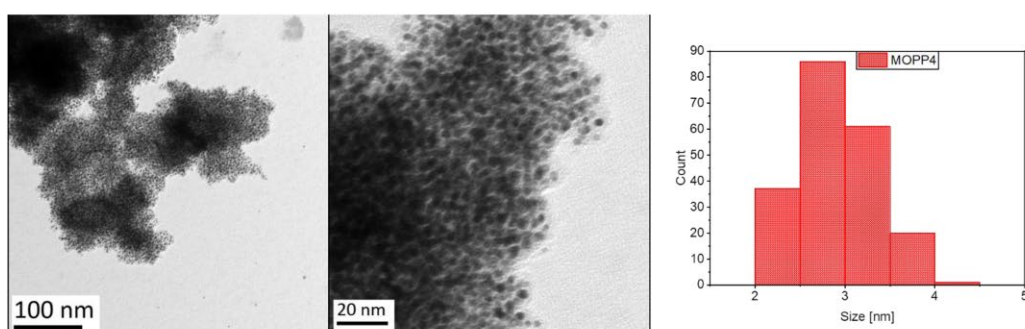


Figure S23. TEM-images and particle-size histogram of sample MOPP4. At least 200 particles were analyzed.

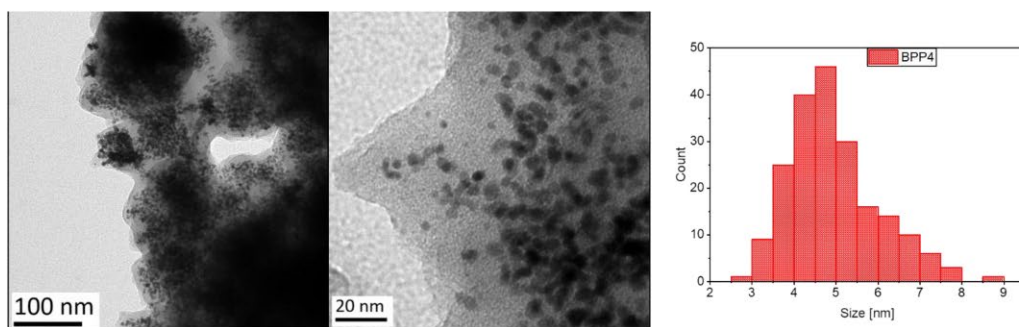


Figure S24. TEM-images and particle-size histogram of sample BPP4. At least 200 particles were analyzed.

Images of (EG/TAAIL)Pt-NPs

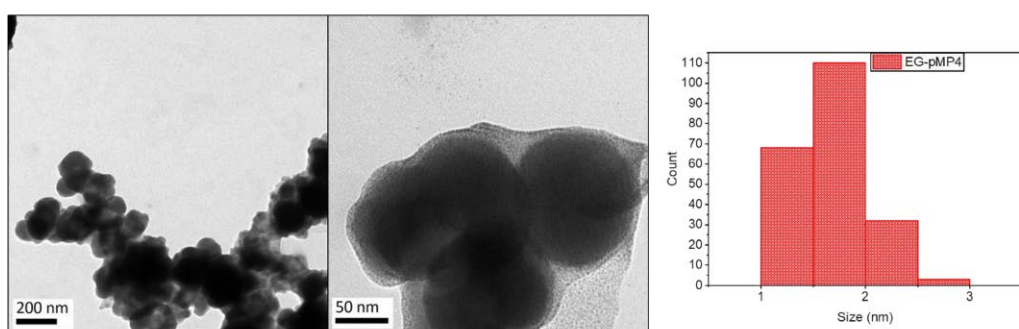


Figure S25. TEM-images and particle-size histogram of sample EG-pMP4. At least 200 particles were analyzed.

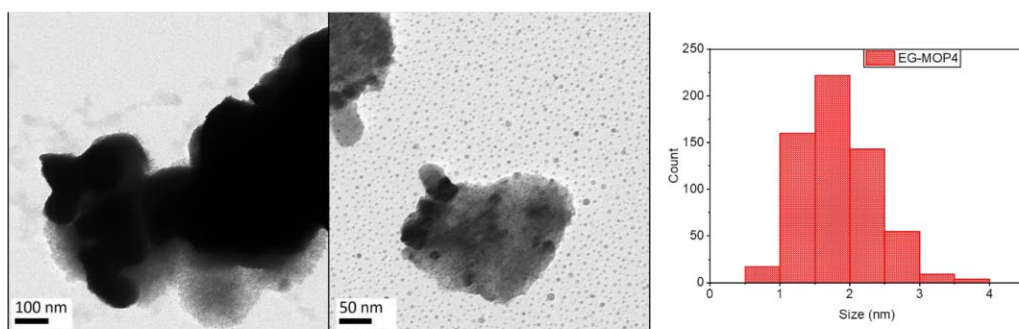


Figure S26. TEM-images and particle-size histogram of sample EG-MOP4. At least 200 particles were analyzed.

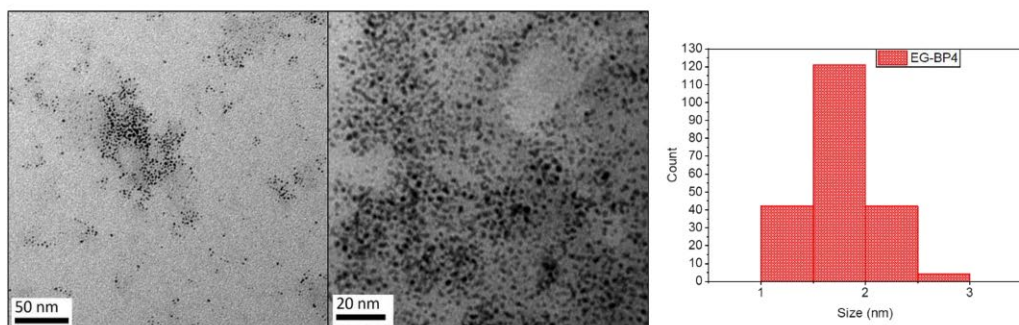


Figure S27. TEM-images and particle-size histogram of sample EG-BP4. At least 200 particles were analyzed.

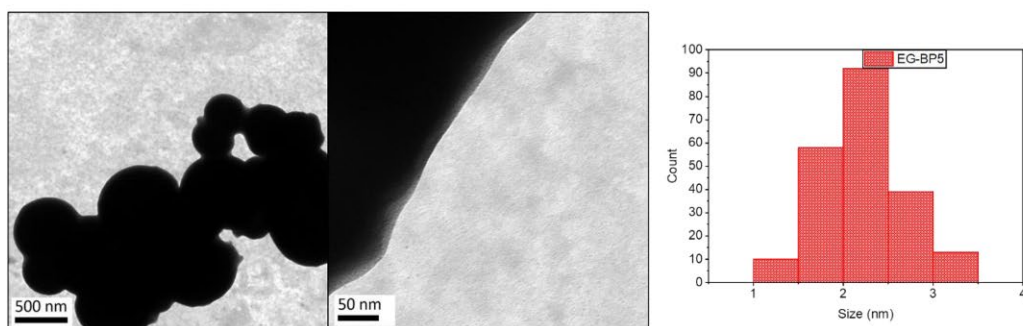


Figure S28. TEM-images and particle-size histogram of sample EG-BP5. At least 200 particles were analyzed.

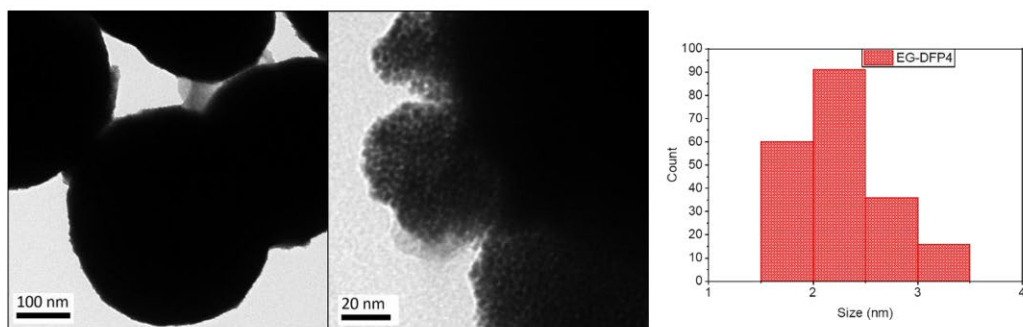


Figure S29. TEM-images and particle-size histogram of sample EG-DFP4. At least 200 particles were analyzed.

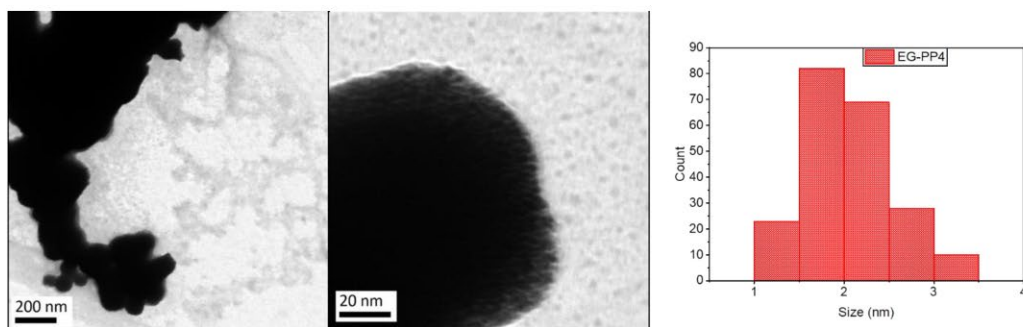


Figure S30. TEM-images and particle-size histogram of sample EG-PP4. At least 200 particles were analyzed.

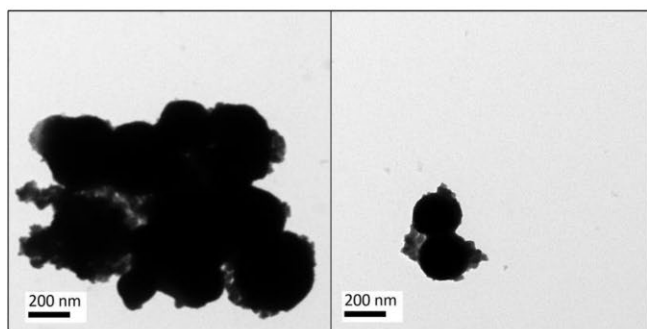


Figure S31. TEM-images of sample EG-MPP4. The quality of the particles was too low to determine the particle sizes.

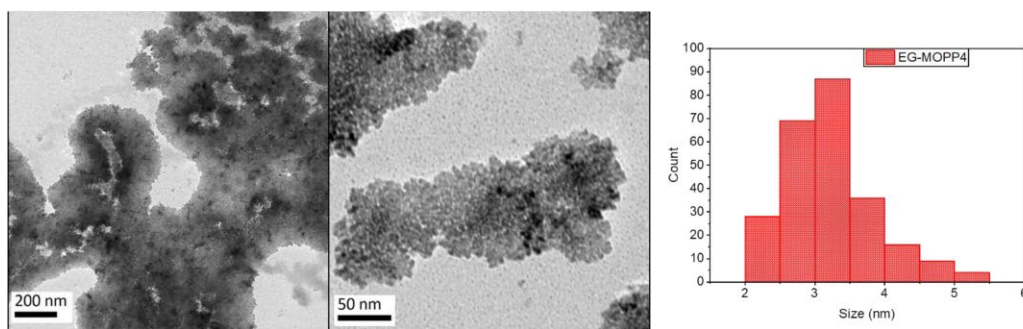


Figure S32. TEM-images and particle-size histogram of sample EG-MOPP4. At least 200 particles were analyzed.

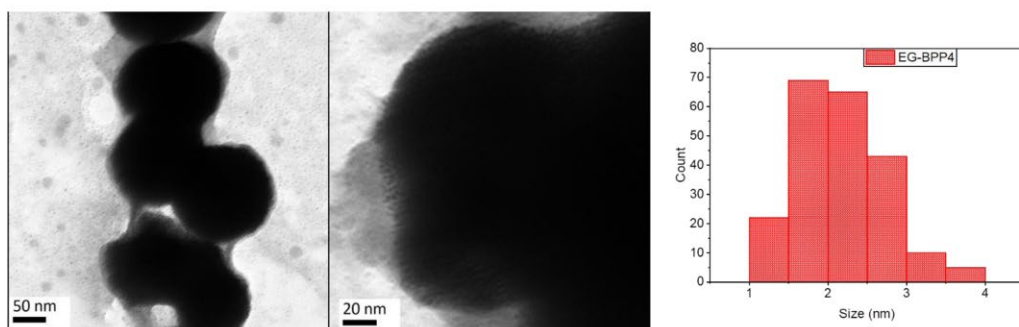


Figure S33. TEM-images and particle-size histogram of sample EG-BPP4. At least 200 particles were analyzed.

S4 Additional electrochemical measurements

Among the (TAAIL)Pt-NP samples, pMP4 shows a low Tafel slope of 24 mV dec^{-1} , despite its high overpotential, and matches Pt/C with 25 mV dec^{-1} . MOPP4 and BPP4 exhibit much higher Tafel slopes of 54 mV dec^{-1} and 81 mV dec^{-1} , respectively.

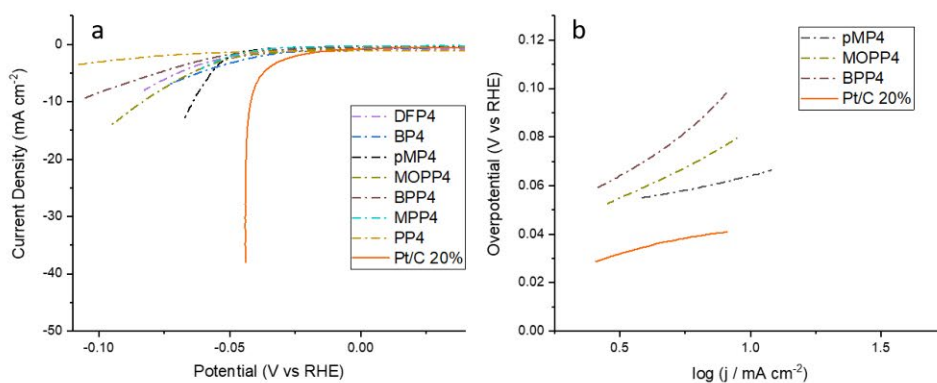


Figure S34. HER polarization curves of (TAAIL)Pt-NPs (a) and Tafel plots of samples that reached an overpotential of 10 mA cm^{-2} under the measurement conditions.

S5 Hydrosilylation conversion and product analysis

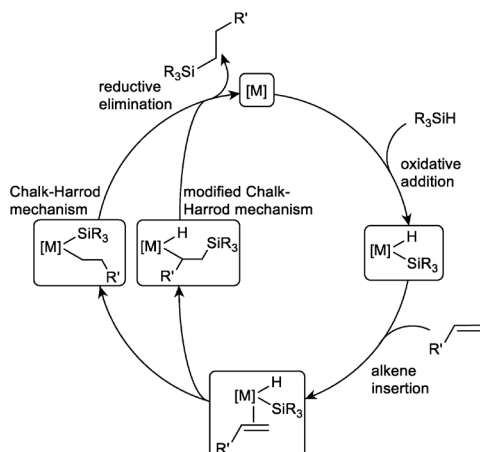


Figure S35. Chalk-Harrod mechanism and a modified Chalk-Harrod mechanism for the transition metal catalysed hydrosilylation of alkenes [3,4]. Reproduced from our previous work [5, Supplementary Materials].

S5.1 Reaction procedure and catalytic activity

Most reactions presented follow the catalysis methods 1 to 3 described in the main text. The reactions serving as references can deviate from these methods as follows:

Method 1: EG/[Ph₄-BrImC₄][NTf₂], EG/[Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂] but with no K₂PtCl₆

These reactions have been carried out similar to method 1 without Pt catalyst. 900 mg EG and 100 mg IL and the same amount of educts as mentioned in method 1 have been used for both reactions.

Method 1: ([Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆, ([Ph₄-OMeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆, [Ph₄-OMeImPhC₄][NTf₂])MeCpPtMe₃ but with no EG

These reactions have been carried out similar to method 1. Instead of EG-IL mixtures, only IL has been used to achieve ~0.2 wt% Pt in IL.

Method 1: K₂PtCl₆ but with no EG and no IL

The reaction has been carried out as one-phase reaction (without EG and IL) neat under the same conditions as mentioned for method 1.

Method 2: MOPP4, BPP4, Pt-NPs but with no EG

These reactions have been carried out as mentioned in method 2 with the respective Pt catalyst.

Method 3: Pt-free, K₂PtCl₆, MeCpPtMe₃, Pt-NP but with no EG and no IL

These reactions have been carried out as mentioned in method 3 with the respective Pt catalyst. For the Pt-free sample, the pure educts without any catalyst have been reacted neat.

Table S5. Activity of (IL)Pt-NP samples in the hydrosilylation of phenylacetylene with triethylsilane.

Sample	Molar ratio substrate/Pt ¹	Conversion (%) ²	Molar ratio distal/proximal from NMR ^{2,3}	Molar ratio distal/proximal from GC ⁴
Method 1 ⁵				
(EG/[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	8790	77	3.5	2.9
(EG/[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	8300	77	3.4	3.3
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	9620	96	3.1	2.4
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	9620	96	2.5	2.1
(EG/[Ph _{2,4} -FImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	9190	89	3.5	2.9
(EG/[PhImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	9940	99	3.0	2.3
(EG/[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	10100	>99	3.1	2.4
(EG/[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	8300	98	3.5	2.8
(EG/[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	8790	>99	2.2	1.8
EG/[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂]	-	0	-	-
EG/[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	-	0	-	-
([Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	9500	0	-	-
([Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂])	9100	0	-	-
([Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂])MeCpPtMe ₃	7900	<5	-	-
(EG)K ₂ PtCl ₆	9660	50	3.6	-
K ₂ PtCl ₆	8820	0	-	-
Method 2 ⁶				
EG-pMP4	1110	5	-	-
EG-MOP4	1090	29	3.2	2.5
EG-BP4	1050	38	3.6	2.8
EG-BP5	1050	8	-	-
EG-DFP4	1070	7	-	-
EG-PP4	980	57	3.1	1.7
EG-MPP4	970	0	-	-
EG-MOPP4	1060	0	-	-
EG-BPP4	980	75	3.4	1.4
Pt-NP ⁷	1010	<5	-	-
MOPP4	1070	<5	-	-
BPP4	1130	<5	-	-

Method 3 ⁸

3a) (EG/TAAIL)Pt-NP

EG-pMP4	1000	99	2.4	2.1
EG-BP4	880	>99	1.5	1.3
EG-BP5	980	67	2.2	1.9
EG-DFP4	920	57	2.8	2.7
EG-PP4	1040	46	2.8	2.5
EG-MPP4	950	>99	2.0	1.5
EG-MOPP4	930	>99	1.9	2.5
EG-BPP4	990	99	1.8	1.5
Pt-free	-	0	-	-
K ₂ PtCl ₆	1260	98	1.9	1.3
Pt-NP ⁶	1320	91	1.9	1.6

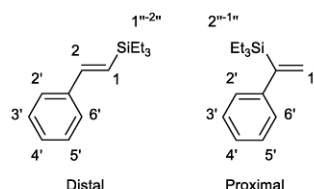
3b) (TAAIL)Pt-NP

pMP4	950	>99	2.2	2.2
MOP4	840	99	1.8	1.1
BP4	1030	82	2.6	2.3
BP5	1140	95	2.2	1.7
DFP4	1030	99	2.2	1.9
PP4	880	99	1.5	1.0
MPP4	990	>99	2.0	1.5
MOPP4	1010	98	1.7	1.5
BPP4	1220	30	3.4	2.8
MeCpPtMe ₃	7660	>99	2.4	1.7

¹ Molar ratio of the substrate phenylacetylene to Pt content, with a molar ratio of 1.0 of triethylsilane to phenylacetylene for all reactions. Pt-contents of K₂PtCl₆·6H₂O, MeCpPtMe₃ and Pt-NP were calculated in correlation to the molar weight and assuming quantitative conversion to Pt-NPs. ² The statistical error of the distal/proximal product ratio and substrate conversion determined by signal intensities in ¹H NMR is roughly 5%. ³ Determined by ¹H-NMR spectra from the product solution. Reference signals for the distal and proximal product were taken from the literature [6]. Due to a high noise/signal ratio, values are only calculated if at least 10% product yield could be achieved. ⁴ Determined from peak areas. Due to a high noise/signal ratio, values are only calculated if at least 10% product yield could be achieved. ⁵ Substrate/EG-IL (9/1 EG/IL ratio) two-phase reactions, time 15 min, microwave induced heating at 30 W, temperature 110 °C and catalysts dispersed in EG-IL mixtures. 12.5 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.61-0.73 mg catalyst were used. ⁶ One-phase reactions, time 15 min, microwave induced heating at 200 W, temperature 110 °C and Pt-NPs as catalysts. 4.9 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.88-1.01 mg catalyst were used. ⁷ Reference Pt-NPs were obtained in the IL [BMIm][NTf₂] after a method already described by us [7]. ⁸ One-phase reactions, time 5 min, microwave induced heating at 200 W, temperature 200 °C and Pt-NP as catalysts. 4.9 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.80-1.17 mg catalyst have been used. As exception, 12.5 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.52 mg catalyst have been used for MeCpPtMe₃.

The catalyst stability for the hydrosilylation reaction was examined by reusing the Pt catalysts of each method additional times. The catalyst recycling and re-use is described in the main text, Section 3.4. Unfortunately, all catalyst recycling experiments resulted in large losses of conversion after three consecutive catalysis runs, reaching only up to 20 % of the initial conversion value and most catalyst samples do not show any conversion at all anymore at the first recycling run.

S5.2 NMR analysis



The following NMR values and figures were obtained from the hydrosilylation catalysis with (EG/[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ method 1 and are shown exemplarily for all experiments. The peaks can be slightly altered for other reactions.

Distal:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.02 - 7.40 (m, 5H, 2'-6'-H_s), 6.82 (d, 1H, ³J = 19.3 Hz, 2-H), 6.34 (d, 1H, ³J = 19.3 Hz, 1-H), 0.80 - 0.96 (m, 9H, 3-2''-H_s), 0.52 - 0.65 (m, 6H, 3-1''-H₂).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 145.0, 138.7, 128.6, 128.0, 126.5, 126.0, 7.6, 3.7.

Proximal:

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.02 - 7.40 (m, 5H, 2'-6'-H_s), 5.79 (d, 1H, ³J = 3.1 Hz, 1-H)*, 5.49 (d, 1H, ³J = 3.1 Hz, 1-H)*, 0.80 - 0.96 (m, 9H, 3-2''-H_s), 0.52 - 0.65 (m, 6H, 3-1''-H₂); *signal assignment interchangeable [8].

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 150.6, 145.6, 128.9, 128.2, 126.8, 126.2, 7.4, 3.5.

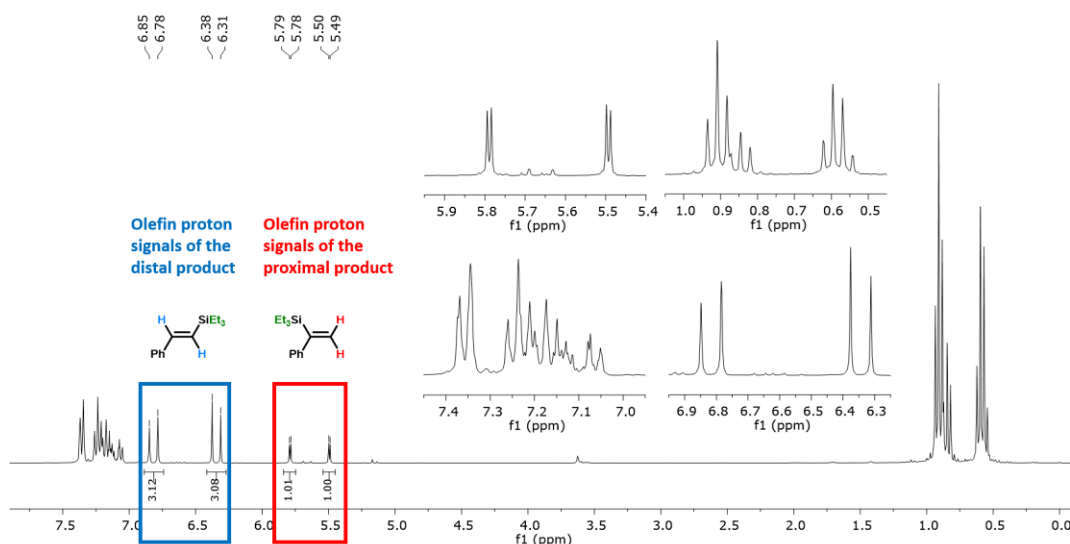


Figure S36. ¹H NMR spectrum (300 MHz, CDCl₃) with expanded sections of the hydrosilylation product from sample (EG/[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ with method 1. The conversion was 99% and the molar distal/proximal ratio 3.1.

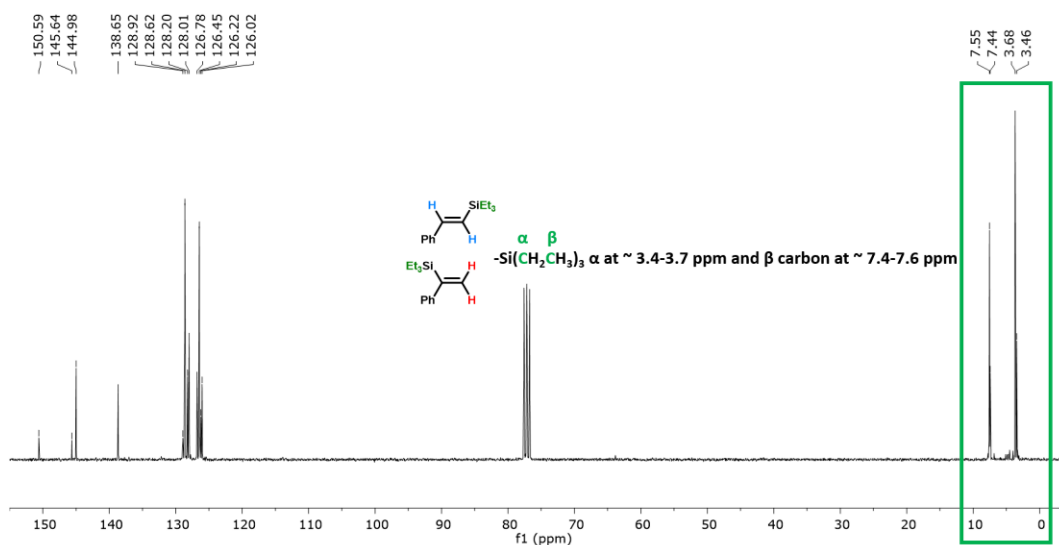


Figure S37. ^{13}C NMR spectrum (75 MHz, CDCl_3) of the hydrosilylation product from sample (EG/[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ with method 1. Carbon α at ~3.4-3.7 ppm and carbon β at ~7.4-7.6 ppm. The two peaks each for α and β are due to the distal and proximal products.

S5.3 Atomic absorption spectrometry (AAS)

Table S6. Pt atomic absorption spectrometry (AAS) of product solutions after catalysis.

Sample	Pt detected (mg L ⁻¹) ¹	Sample	Pt detected (mg L ⁻¹) ¹
Method 1 ²		Method 2 ³	
(EG/[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	20	EG-BP4	28
(EG/[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	24	EG-BPP4	13
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	26	Method 3 ⁴	
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	8	<i>3a</i> (EG/TAAIL)Pt-NP	
(EG/[Ph _{2,4} -FImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	12	EG-BP4	80
(EG/[PhImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	5	EG-BPP4	51
(EG/[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	13	<i>3b</i> (TAAIL)Pt-NP	
(EG/[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	13	BP4	1.4
(EG/[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	2.0	BPP4	1.0

¹ Pt amount detected in 0.2 mL of product solution. The obtained values can deviate within a range of $\pm 10\%$. ² Substrate/EG-IL (9/1 EG/IL ratio) two-phase reactions, time 15 min, microwave induced heating at 30 W, temperature 110 °C and catalysts dispersed in EG-IL mixtures. 12.5 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.61-0.73 mg catalyst were used. ³ One-phase reactions, time 15 min, microwave induced heating at 200 W, temperature 110 °C and Pt-NP as catalysts. 4.9 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.88-1.01 mg catalyst were used. ⁴ One-phase reactions, time 5 min, microwave induced heating at 200 W, temperature 200 °C and Pt-NP as catalysts. 4.9 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.80-1.17 mg catalyst were used.

S5.4 Gas chromatography (GC) analysis

Table S7. Gas chromatography (GC) of product solutions after catalysis. Only samples with at least 10 % product yield are presented.

Sample	Retention time (min)			Sample	Retention time (min)		
	distal product	proximal product	d/p ratio ¹		distal product	proximal product	d/p ratio ¹
Method 1 ²				Method 3 ⁴			
(EG/[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.29	6.54	2.9	3a) (EG/TAAIL)Pt-NPs			
(EG/[Ph ₄ -OMeImC ₄][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.26	6.53	3.3	EG-pMP4	7.27	6.54	2.1
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.28	6.54	2.4	EG-BP4	7.28	6.55	1.3
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.26	6.54	2.1	EG-BP5	7.26	6.52	1.9
(EG/[Ph ₂ -FImC ₄][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.25	6.52	2.9	EG-DFP4	7.25	6.52	2.7
(EG/[PhImPhC ₄][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.28	6.54	2.3	EG-PP4	7.26	6.52	2.5
(EG/[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.28	6.52	2.4	EG-MPP4	7.27	6.54	1.5
(EG/[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.28	6.54	2.8	EG-MOPP4	7.25	6.52	2.5
(EG/[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂])-K ₂ PtCl ₆	7.28	6.54	1.8	EG-BPP4	7.26	6.54	1.5
Method 2 ³				K ₂ PtCl ₆	7.32	6.58	1.3
EG-pMP4	7.24	6.53	3.6	Pt-NP ⁵	7.26	6.54	1.6
EG-MOP4	7.28	6.54	2.5	3b) (TAAIL)Pt-NPs			
EG-BP4	7.26	6.52	2.8	pMP4	7.28	6.54	2.2
EG-BP5	7.24	6.51	3.4	MOP4	7.27	6.54	1.1
EG-DFP4	7.24	6.51	3.4	BP4	7.25	6.52	2.3
EG-PP4	7.30	6.55	1.7	BP5	7.28	6.54	1.7
EG-MOPP4	7.24	6.51	1.6	DFP4	7.28	6.54	1.9
EG-BPP4	7.31	6.56	1.4	PP4	7.25	6.54	1.0
				MPP4	7.27	6.54	1.5
				MOPP4	7.25	6.54	1.5
				BPP4	7.25	6.53	2.8
				MeCpPtMe ₃	7.29	6.55	1.7

¹ Determined from peak areas. The statistical error of the distal/proximal product ratio determined by signal intensities in GC is roughly up to 10%. ² Substrate/EG-IL (9/1 EG/IL ratio) two-phase reactions, time 15 min, microwave induced heating at 30 W, temperature 110 °C and catalysts dispersed in EG-IL mixtures. 12.5 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.61-0.73 mg catalyst were used. ³ One-phase reactions, time 15 min, microwave induced heating at 200 W, temperature 110 °C and Pt-NP as catalysts. 4.9 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.88-1.01 mg catalyst were used. ⁴ One-phase reactions, time 5 min, microwave induced heating at 200 W, temperature 200 °C and Pt-NP as catalysts. 4.9 mmol phenylacetylene and triethylsilane and 0.80-1.17 mg catalyst were used. ⁵ Reference Pt-NP have been obtained in the IL [BMIm][NTf₂] after a method already described by us [7].

The following figure was obtained from the hydrosilylation catalysis with (EG/[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ method 1 and is shown exemplarily for all experiments. The peaks can be slightly altered for other reactions.

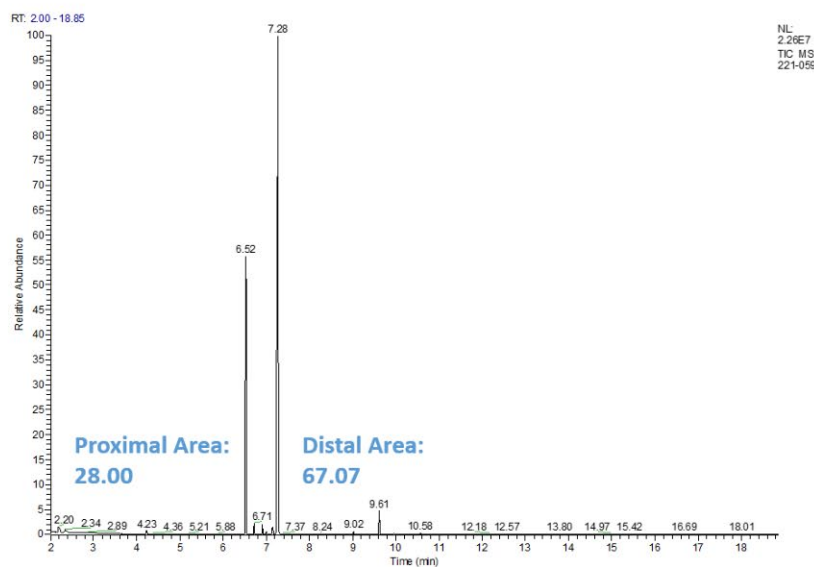


Figure S38. Gas chromatogram of the hydrosilylation product from sample (EG/[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ with method 1. The molar distal/proximal ratio was 2.4.

S5.5 TEM-images after catalysis

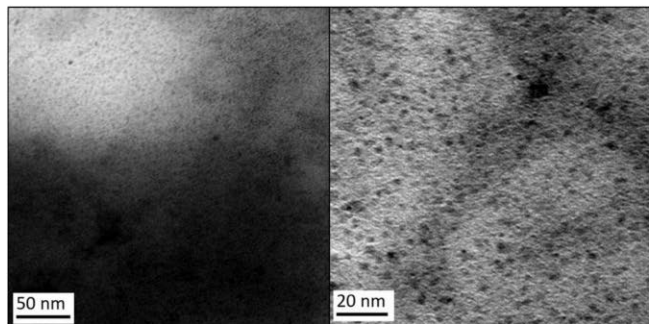


Figure S39. TEM images of sample (EG/[Ph₂-MeImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ after the hydrosilylation reaction according to method 1.

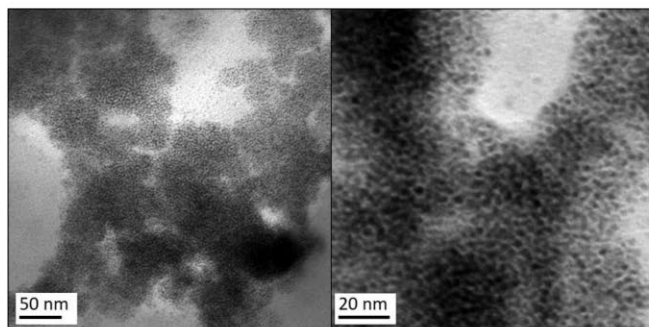


Figure S40. TEM images of sample (EG/[Ph₄-BrImPhC₄][NTf₂])K₂PtCl₆ after the hydrosilylation reaction according to method 1.

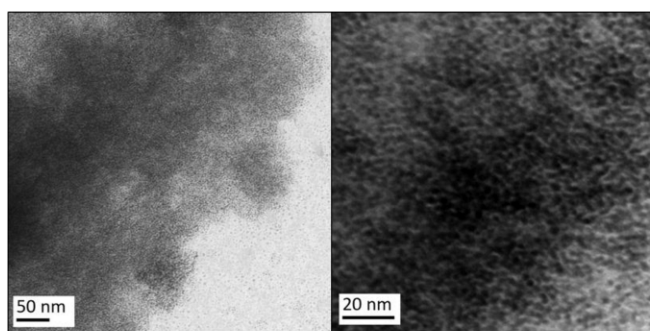


Figure S41. TEM images of sample EG-BPP4 after the hydrosilylation reaction according to method 2.

References

1. Lerch, S.; Strassner, T. Synthesis and Physical Properties of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs). *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15554–15557. <https://doi.org/10.1002/chem.202102545>.
2. Biller, H.; Strassner, T. Synthesis and Physical Properties of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) Comprising Imidazolium Cations Blocked with Methyl-, Propyl- and Phenyl-Groups at the C2 Position. *Chem. Eur. J.* **2022**, e202202795. <https://doi.org/10.1002/chem.202202795>
3. Troegel, D.; Stohrer, J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.12.025>.
4. Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21. <https://doi.org/10.1021/ja01079a004>.
5. Woitassek, D.; Moya-Cancino, J. G.; Sun, Y.; Song, Y.; Woschko, D.; Roitsch, S.; Janiak, C. Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation. *Chemistry* **2022**, *4*, 1147–1160. <https://doi.org/10.3390/chemistry4040078>.
6. Yong, L.; Kirleis, K.; Butenschön, H. Stereodivergent Formation of Alkenylsilanes: syn or anti Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by a Cyclopentadienylcobalt(I) Chelate Bearing a Pendant Phosphane Tether. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833–836. <https://doi.org/10.1002/adsc.200606028>.
7. Woitassek, D.; Lerch, S.; Jiang, W.; Shviro, M.; Roitsch, S.; Strassner, T.; Janiak, C. The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts. *Molecules* **2022**, *27*, 1018. <https://doi.org/10.3390/molecules27031018>.
8. Chauhan, M.; Hauck, B. J.; Keller, L. P.; Boudjouk, P. Hydrosilylation of alkynes catalyzed by platinum on carbon. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)01103-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(01)01103-2).

4 Unveröffentlichte Arbeit

In diesem Kapitel werden im Rahmen der Promotion selbstständig bearbeitete Experimente und Analysen vorgestellt, welche nicht in Publikationen erschienen sind.

4.1 NP-Synthese

Zusätzlich zu den in Abschnitt 3 vorgestellten Synthesen wurden für die Herstellung von NP auch andere Präkursoren genutzt und die Mischungsverhältnisse von ILs, Präkursoren und Additiven (z. B. rGO) untereinander angepasst. Zudem werden neben Pt auch Präkursoren für Nickel- (Ni) und Silber- (Ag) NP verwendet, um multimetallische NP herzustellen. In Abschnitt 4.1.1 wird die Darstellung monometallischer Pt-NP und in Abschnitt 4.1.2 die Darstellung bi- sowie trimetallischer NP der Metalle Pt, Ni und Ag vorgestellt. Als Referenzen für die kristallinen Phasen von Pt-, Ni- und Ag-Kristallen werden Datensätze der *crystallography open database* (COD) verwendet, dessen PXRDs in Abbildung 13 dargestellt sind.

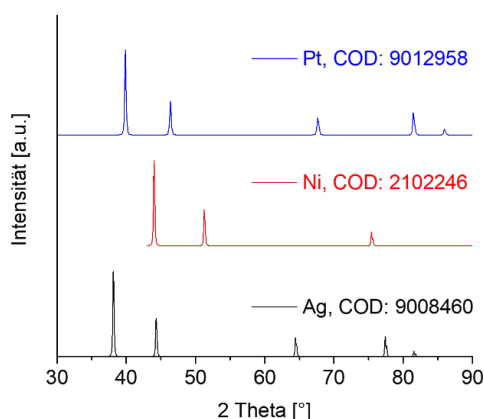


Abbildung 13: Ausschnitt der PXRDs der Pt-, Ni- und Ag-Referenzkristalle. Die Intensität der Reflexe ist in willkürlichen Einheiten (a.u.) gegen den Beugungswinkel in 2 Theta aufgetragen. Es werden nur die Werte im Bereich von 30° – 90° 2 Theta angegeben, da dieser für alle folgenden Messungen verwendet wurde. Die angegebene Nummer bezieht auf den Datensatz innerhalb der COD.

4.1.1 Monometallische Pt-NP

Die IL [BMIm][NTf₂] wurde neben den von Herrn Prof Dr. Strassner zur Verfügung gestellten TAAILs als Stabilisatoren und Lösungsmittel für weitere Pt-NP Synthesen genutzt. Bei diesen Synthesen wurden verschiedene Bedingungen untersucht, um deren Einfluss auf die Pt-NP Bildung und deren Stabilisation zu überprüfen. Es wurden verschiedene Gewichtsverhältnisse (wt%) von Pt-NP zu IL eingesetzt, wobei die aufgeführten wt% das Gewichtsverhältnis der reinen, quantitativ hergestellten Pt-NP

(nicht des Präkursoren) zu der Menge eingesetzter IL entspricht. Allen TAAILs wird in Abschnitt 4 zur besseren Lesbarkeit ein Kürzel zugewiesen, welche in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 1: Alle für Abschnitt 4 verwendete TAAIL-Abkürzungen.

TAAIL-Name	TAAIL-Abkürzung
[Ph ₂ -MeImC _x][NTf ₂]	MPX, X = 4, 5, 9, 11
[Ph ₄ -MeImC ₄][NTf ₂]	pMP4
[Ph _{2,4} -MeImC _x][NTf ₂]	DMPX, X = 5, 9, 11
[Ph ₄ -OMeImC _x][NTf ₂]	MOPX X = 4, 5, 9, 11
[Ph ₄ -BrImC _x][NTf ₂]	BPX, X = 4, 5
[Ph _{2,4} -FImC ₄][NTf ₂]	DFP4
[PhImPhC ₄][NTf ₂]	PP4
[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂]	MPP4
[Ph ₄ -OMeImPhC ₄][NTf ₂]	MOPP4
[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂]	BPP4

Im Projekt „*The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts*“ (Abschnitt 3.1) stand der Einfluss verschiedener TAAILs und rGO bezüglich der erhaltenen NP-Eigenschaften im Fokus. Weitere, ursprünglich für das Projekt hergestellte Pt-NP in TAAILs wurden für die Veröffentlichung als thematisch unpassend eingestuft. Anhand dieser NP wurde untersucht, ob der Stabilisierungsgrad und damit einhergehend die Partikelgröße der hergestellten NP zum eingesetzten wt% Pt bzw. rGO zur TAAIL korreliert. Als zu untersuchende Verhältnisse wurden 0,5 wt%, 1 wt% und 2 wt% Pt zu IL sowie variable Verhältnisse von rGO zu IL ausgewählt. Nach allen Reaktionen wurden PXRD-Messungen zur Charakterisierung der erhaltenen Partikel aufgenommen, um die Kristallinität und folglich die Kristallitgröße mithilfe der Scherrer-Gleichung der gebildeten NP festzustellen:

$$L = K \lambda \Delta(2\theta)^{-1} \cos \theta^{-1} \quad \text{Formel 3}$$

In Formel 3 steht L für die durchschnittliche Kristallitgröße in nm, K den Scherrer-Formfaktor, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in nm, $\Delta(2\theta)$ für die volle Halbwertsbreite der untersuchten Reflexe und θ für den Bragg-Winkel. In Abbildung 14 sind die PXRDs der untersuchten Proben und in Tabelle 2 eine Übersicht aller zusätzlichen Experimente, inklusive der mittels der Scherrer-Gleichung berechneten Kristallitgrößen, dargestellt.

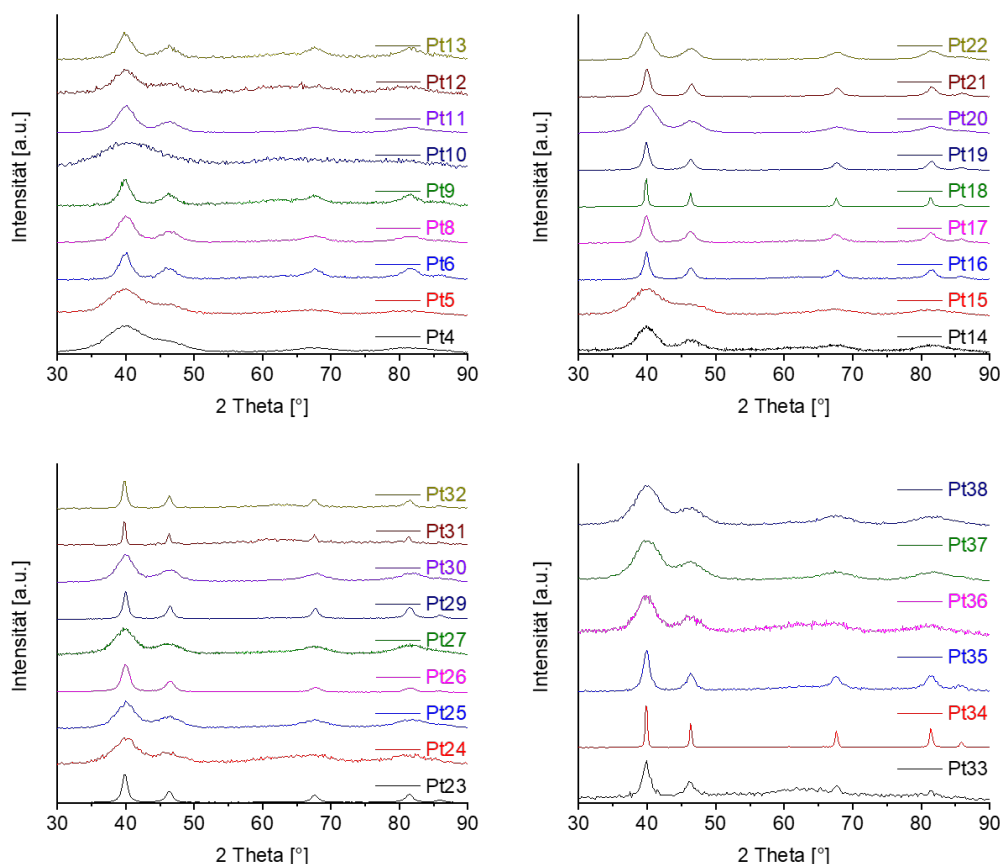


Abbildung 14: PXRDs der monometallischen Pt-NP. Die Intensität der Reflexe ist in a.u. gegen den Beugungswinkel in 2 Theta aufgetragen. Für die Proben Pt1, Pt2, Pt3, Pt7 und Pt28 konnten keine Reflexe detektiert werden.

Anhand der durchgeführten Experimente konnte herausgefunden werden, dass die Pt-NP Synthese erst bei einer Temperatur von 200 °C effizient abläuft, da bei niedrigeren Temperaturen keine NP-Bildung beobachtet werden konnte. Auch die Zugabe von Oleylamin als weiteres Stabilisierungsreagenz wirkte sich nachteilig auf die NP-Bildung aus und wurde daher für weitere Experimente nicht verwendet.

Aus den in Tabelle 2 präsentierten Daten ist zudem erkennbar, dass die wt% Pt in IL einen Einfluss auf die dargestellten NP haben kann. Dabei nimmt mit steigendem wt% Pt die erhaltene Kristallitgröße ab. Diese Beobachtung ist z. B. bei den Proben Pt34 und Pt35 besonders stark ausgeprägt und führt zu einer Reduktion der Kristallitgröße von 24 nm auf 8 nm bei einer Erhöhung der wt% Pt von 0,5 wt% auf 2 wt%. Auch Pt-NP, die in anderen TAAIs hergestellt wurden, zeigten Reduktionen der Kristallitgrößen von bis zu 50 %. Dieser Einfluss ist allerdings nicht einheitlich für alle Proben erkennbar, da z. B. für Pt24 und Pt25 nur eine geringe Veränderung beobachtbar ist und im Vergleich zu den Pt-NP aus Woitassek *et al.* mitunter keine Änderungen der Kristallitgröße festgestellt werden kann^[220]. Durch die Zugabe von rGO kann die Kristallitgröße auch reduziert werden, wobei

die Nutzung von 0,5 wt% oder 1 wt% rGO keinen signifikanten Unterschied herbeiführt und der Effekt auch je nach IL unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Generell konnten Pt-NP mit Kristallitgrößen kleiner als 5 nm nur im geringen Ausmaß beeinflusst werden.

Tabelle 2: Synthesebedingungen monometallischer Pt-NP sowie deren Kristallitgröße. Für alle Reaktionen wurde (MeCp)PtMe₃ als Präkursor verwendet. Die Kristallitgrößen wurden mittels der Scherrer-Gleichung aus den PXRDs bestimmt.

Proben-nummer	IL	wt% Pt ¹	Temperatur [°C]	Additive ¹	Kristallitgröße [nm]
Pt1	[BMIm][NTf ₂]	1	120	-	~ ²
Pt2	[BMIm][NTf ₂]	1	150	-	~ ²
Pt3	[BMIm][NTf ₂]	1	200	Oleylamin (5 wt%)	~ ²
Pt4	[BMIm][NTf ₂]	0,5	200	-	2
Pt5	[BMIm][NTf ₂]	1	200	rGO (0,3 wt%)	2
Pt6	MP4	0,5	200	-	5
Pt7	MP4	2	200	-	~ ²
Pt8	MP4	1	200	rGO (0,5 wt%)	4
Pt9	MP5	0,5	200	-	6
Pt10	MP5	2	200	-	1
Pt11	MP5	0,5	200	rGO (0,5 wt%)	3
Pt12	MP5	1	200	rGO (1 wt%)	3
Pt13	MP9	0,5	200	-	5
Pt14	MP9	1	200	rGO (1 wt%)	3
Pt15	MP9	2	200	rGO (1 wt%)	2
Pt16	MP11	0,5	200	-	9
Pt17	MP11	1	200	-	8
Pt18	DMP5	1	200	-	20
Pt19	DMP5	2	200	-	9
Pt20	DMP5	2	200	rGO (1 wt%)	3
Pt21	DMP9	0,5	200	-	9
Pt22	DMP9	2	200	-	5
Pt23	DMP11	0,5	200	-	9
Pt24	DMP11	1	200	-	4
Pt25	DMP11	2	200	-	3
Pt26	DMP11	0,5	200	rGO (0,5 wt%)	7
Pt27	MOP5	2	200	-	4
Pt28	MOP9	0,5	200	-	~ ²
Pt29	MOP9	1	200	-	10
Pt30	MOP9	2	200	-	4
Pt31	MOP11	0,5	180	-	18
Pt32	MOP11	1	180	-	13
Pt33	MOP11	2	180	-	8

Pt34	MOP11	0,5	200	-	24
Pt35	MOP11	2	200	-	8
Pt36	BP5	1	200	rGO (1 wt%)	4
Pt37	MPP4	1	200	rGO (1 wt%)	3
Pt38	MPP4	2	200	rGO (1 wt%)	3

¹: Die Angaben beziehen sich auf das wt% der Pt-NP bzw. des Additivs zur jeweiligen IL. ²: Es konnten keine Reflexe in den PXRDs festgestellt werden.

4.1.2 Bi- und trimetallische Ag, Ni und Pt NP

Neben monometallischen NP zeigen auch multimetallische NP hohe katalytische Aktivitäten und vielversprechende Eigenschaften^[73,175,202]. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der Masterarbeit von Herrn *Till Strothmann* und der Bachelorarbeit von Herrn *Marius Weßeler* die Synthese und Katalyse bi- und trimetallischer NP der Metalle Pt, Ni sowie Ag in ILs untersucht (siehe Abschnitt 4.2.1 und 4.2.2). Es wurden verschiedene Metallmischungen gewählt, um mögliche Einflüsse auf die Mischung und Morphologie der NP-Synthese festzustellen, wobei 0,5 wt%, 1,0 wt% und 2,0 wt% M-NP in IL hergestellt wurden. Als Lösungsmittel wurden die ILs [BMIm][NTf₂], 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid ([EMIm][NTf₂]) und MP9 aus Abschnitt 3.1 eingesetzt. Bei einigen Synthesen wurde zudem rGO dazugegeben.

Für die Synthese von NiAg-NP wurden die Präkursoren Silber(I)nitrat (AgNO₃), Silber(I)trifluormethansulfonat (AgOTf), Nickel(II)nitrat Hexahydrat (Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O) und Bis(acetylacetonato)nickel(II) (Ni(acac)₂) verwendet. Als Reduktionsmittel wurden zudem tri-Natriumcitrat Dihydrat (NaCit), Oleylamin oder Hexadecylamin eingesetzt. Eine Übersicht der Proben ist in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Syntheseparameter der hergestellten bimetallischen NiAg-NP. Sofern nicht anders vermerkt, wurden ca. 1 g IL verwendet und die Präkursoren anschließend so in einem Verhältnis eingesetzt, dass 1 wt% M-NP in IL erhalten wurde. Für alle Synthesen wurde die IL [BMIm][NTf₂] verwendet.

Proben-nummer	Präkursoren ¹	Metallgehalt [%] ²	Additive ³	Temperatur [°C]
NiAg1	α	17/83	NaCit	240
NiAg2	α	32/68	NaCit	240
NiAg3	α	43/57	NaCit	240
NiAg4	α	54/46	NaCit	240
NiAg5	α	64/36	NaCit	240
NiAg6	α	85/15	NaCit	240
NiAg7	α	93/7	NaCit	240
NiAg8	α	39/61	-	240
NiAg9	α	40/60	NaCit ⁴	240
NiAg10	β	16/84	NaCit	240

NiAg11	β	43/57	NaCit	240
NiAg12	β	65/35	NaCit	240
NiAg13	β	83/17	NaCit	240
NiAg14	α	43/57	Oleylamin	240
NiAg15 ⁵	γ	50/50	Hexadecylamin	240
NiAg16	γ	43/57	NaCit	240
NiAg17 ⁵	γ	43/57	-	240
NiAg18 ⁵	γ	80/20	NaCit	240
NiAg19	γ	20/80	rGO	240
NiAg20	γ	32/68	rGO	240
NiAg21	γ	42/58	rGO	240
NiAg22	γ	61/39	rGO	240
NiAg23	γ	81/19	rGO	240

¹: Zur Übersichtlichkeit werden bestimmte Präkursor-Kombinationen in Gruppen eingeteilt. α : Ni(acac)₂ + AgNO₃, β : Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O + AgNO₃, γ : Ni(acac)₂ + AgOTf. ²: Erwarteter, molarer Anteil der Metalle in den M-NP Proben in Abhängigkeit der Mengen an verwendeten Präkursoren in Prozent. Die Metalle werden in der Reihenfolge Ni/Ag beschrieben. ³: Sofern nicht anders angegeben, wurde NaCit mit 1 wt% zu IL, Oleylamin sowie Hexadecylamin mit jeweils 5 wt% zu IL und rGO mit 3 wt% zu IL beigelegt. ⁴: Bei diesem Versuch wurde die dreifache Menge NaCit (30 mg statt 10 mg) hinzugegeben. ⁵: Diese Ansätze sind auf ca. 1,5 g IL hochskaliert.

Die erhaltenen NP wurden mittels PXRD untersucht und die dazugehörigen Diffraktogramme in Abbildung 15 dargestellt.

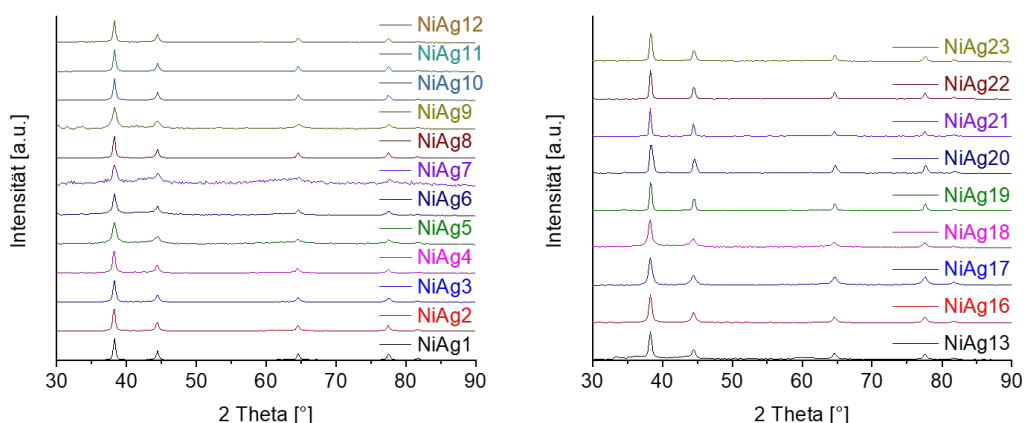


Abbildung 15: PXRDs der NiAg-NP. Die Intensität der Reflexe ist in a.u. gegen den Beugungswinkel in 2 Theta aufgetragen.

Bei einer Durchmischung beider Metalle wird eine Verschiebung der auftretenden Reflexe erwartet, sodass diese von vorliegenden, monometallischen NP unterschieden werden können. Jede vermessene Probe zeigt stark ausgeprägte Reflexe, die mit der kristallinen Phase von Ag übereinstimmen (COD, Nummer 9008460). Aufgrund der sehr starken Intensität der (111) und (200) Ag-Reflexe bei jeweils 38,18° und 44,38° 2 Theta wurden diese als Bezugspunkte für die Reflexverschiebung ausgewählt. Allerdings wurde bei

keiner der Proben eine signifikante Verschiebung des (111)- oder (200)-Ag-Reflexes beobachtet, noch wurden Reflexe erhalten, die zu kristallinen Phasen von Ni passen würden. Zur weiteren Untersuchung wurden einige der NP am Rasterelektronenmikroskop (REM) mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und am TEM untersucht, um die Morphologie und Verteilung der Metalle in den Proben feststellen zu können. Die dazugehörigen Aufnahmen sind in Abbildung 16 bis Abbildung 20 angegeben, während die experimentellen (exp) Metallanteile der Proben in Tabelle 4 in Bezug zu den theoretischen (theo) Werten aufgeführt werden.

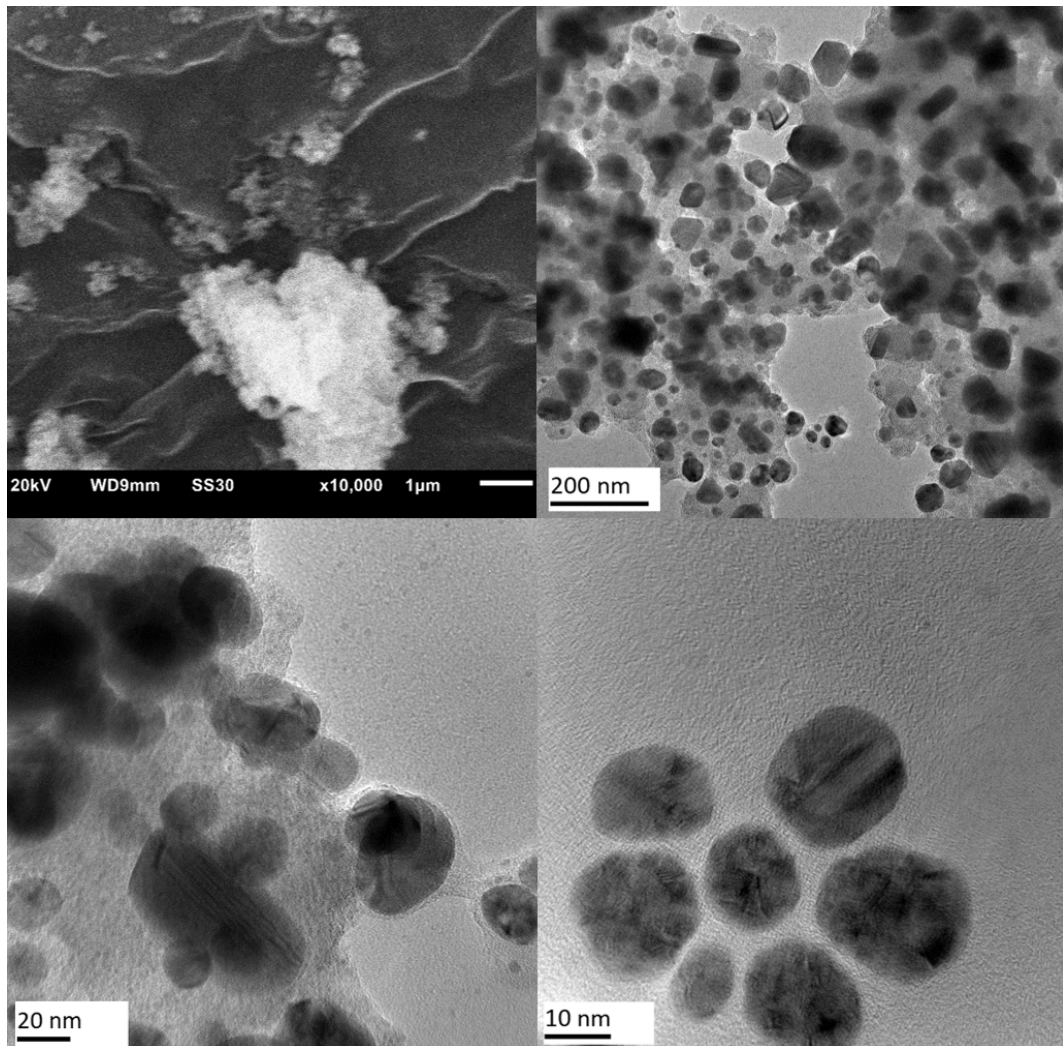


Abbildung 16: REM-Aufnahme (oben links) und TEM-Aufnahmen der Probe NiAg3.

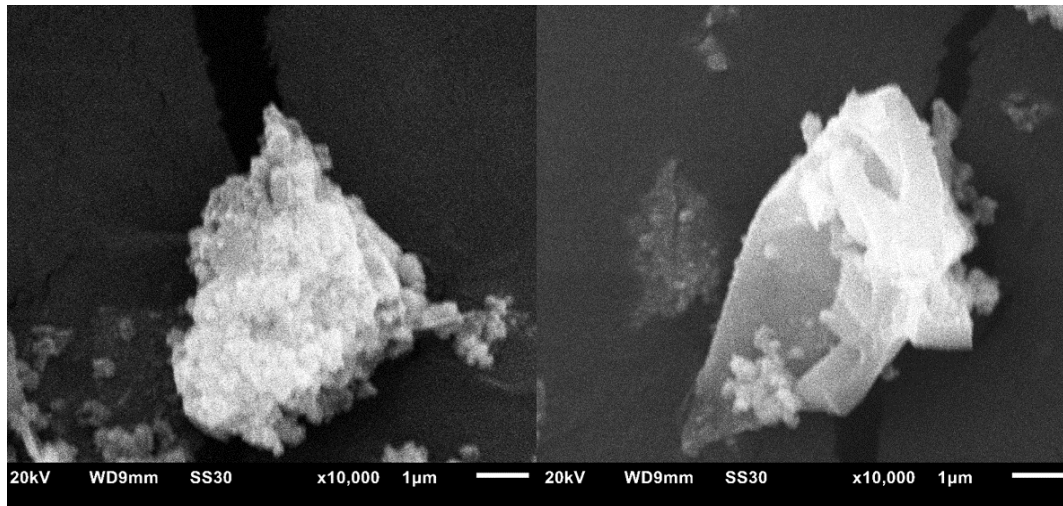


Abbildung 17: REM-Aufnahmen der Probe NiAg6.

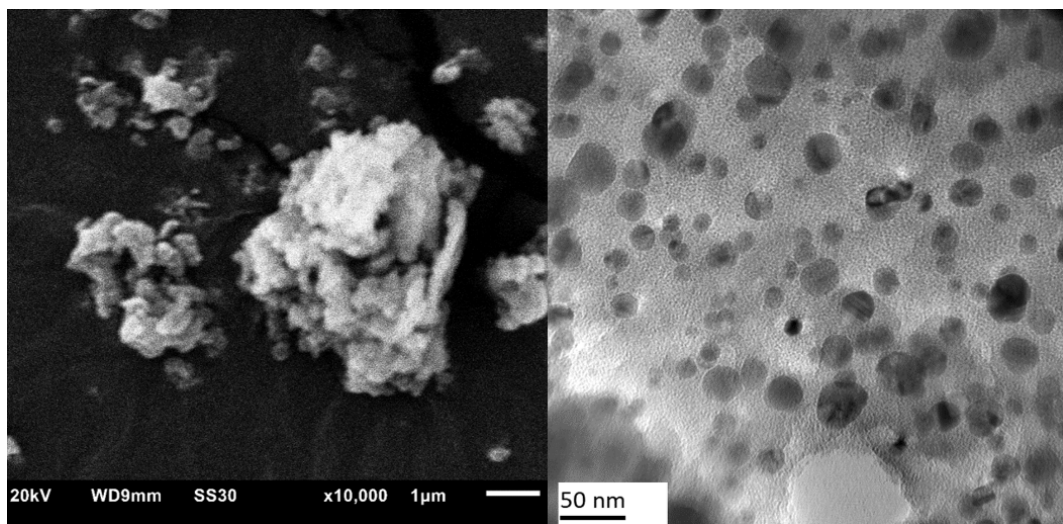


Abbildung 18: REM-(links) und TEM-Aufnahme (rechts) der Probe NiAg7.

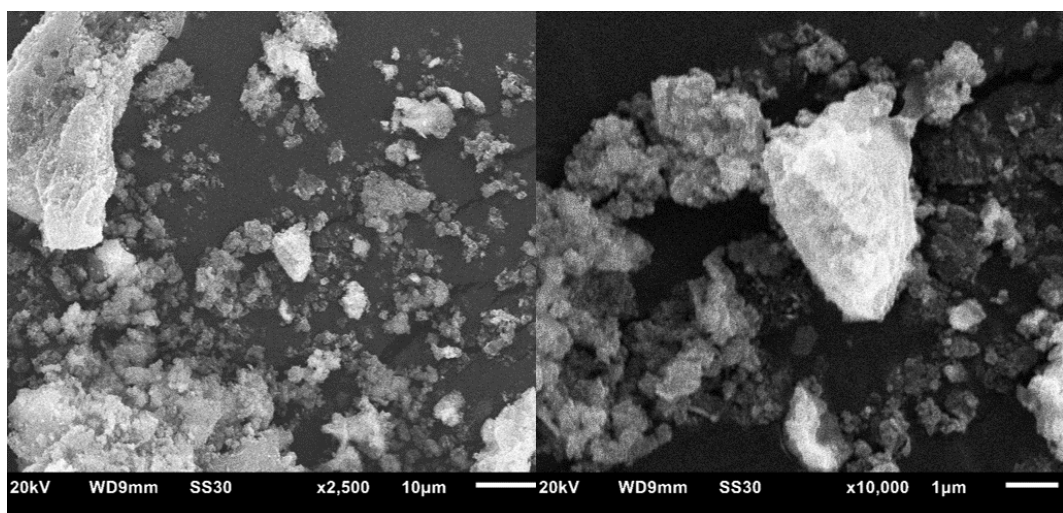


Abbildung 19: REM-Aufnahmen der Probe NiAg11.

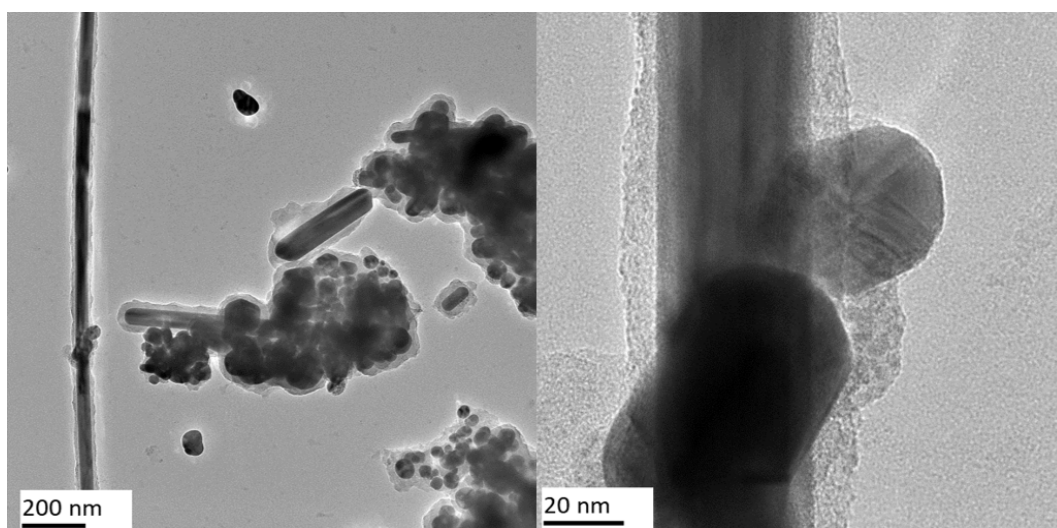


Abbildung 20: TEM-Aufnahmen der Probe NiAg16.

In allen REM-Aufnahmen der vorherigen Abbildungen (Abbildung 16 bis Abbildung 19) sind große, asymmetrisch geformte Agglomerate sowie kleinere, verteilte Agglomerate erkennbar. Dies passt zu den TEM-Aufnahmen, in welchen überwiegend runde bis stäbchenförmige M-NP mit einem Durchmesser von 10 – 100 nm von einer großen, unregelmäßigen Hülle umgeben werden. Mitunter sind auch M-NP mit keiner, bzw. mit nur einer dünnen Hülle umgeben und können bis zu mehrere μm lange Stäbe ausbilden. Anhand der Aufnahmen kann das Fehlen der Ni-Reflexe in den PXRDs nicht erklärt werden.

Tabelle 4: Vergleich der molaren exp- zu den theo-Metallgehalten der mittels REM-EDX vermessenen NiAg-Proben.

Probennummer	Ni [mol %]	Ag [mol %]
NiAg3 _{theo}	43	57
NiAg3 _{exp}	45	55
NiAg6 _{theo}	85	15
NiAg6 _{exp}	91	9
NiAg7 _{theo}	93	7
NiAg7 _{exp}	96	4
NiAg11 _{theo}	43	57
NiAg11 _{exp}	16	84

Neben Ni-Partikeln könnten auch organische Verbindungen, wie die zuvor genutzten ILs, die Umhüllung der M-NP hervorrufen. Die REM-EDX-Messungen aus Tabelle 4 zeigen, dass weiterhin Ni in den untersuchten Proben vorhanden ist. Abgesehen von Probe NiAg11, bei welcher der detektierte Ni-Gehalt deutlich geringer als der Erwartungswert ausfällt, entsprechen die detektierten Metallverhältnisse überwiegend den ursprünglichen

Einwaagen. Da die Bildung bimettallischer NP nicht erfolgreich war, wurden die Metallkombinationen PtNi und PtAg untersucht.

Parallel zu den NiAg-NP wurden auch PtAg-NP und PtNi-NP hergestellt. Es wurden ähnliche Reaktionsparameter wie bei den zuvor beschriebenen NiAg-NP ausgewählt. Als Präkursoren wurden (MeCp)PtMe₃, Bis(acetylacetonato)platin(II) (Pt(acac)₂), Bis(cyclooctadien)nickel(0) (Ni(COD)₂), Ni(acac)₂, AgOTf und Silber(I)oxalat (Ag₂C₂O₄) eingesetzt. Eine Zusammenfassung der Synthesen ist in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Syntheseparameter der hergestellten bimettallischen PtNi- und PtAg-NP. Sofern nicht anders vermerkt, wurden ca. 1 g IL verwendet und die Präkursoren anschließend so in einem Verhältnis eingesetzt, dass 1 wt% M-NP in IL erhalten wurde. Für alle Synthesen wurde die IL [BMIm][NTf₂] verwendet.

Proben-nummer	Präkursoren ¹	Metallgehalt [%] ²	Additive ³	Temperatur [°C]
PtNi-NP				
PtNi1 ⁴	δ	75/25/-	-	200
PtNi2 ⁵	δ	75/25/-	rGO	240
PtNi3 ⁵	δ	50/50/-	rGO	240
PtNi4 ^{4,5}	δ	76/24/-	rGO	240
PtNi5 ⁶	ε	74/26/-	-	200
PtNi6 ⁶	ε	51/49/-	-	280
PtNi7 ⁶	ε	24/76/-	-	200
PtAg-NP				
PtAg1	ζ	20/-/80	-	240
PtAg2	ζ	54/-/46	-	240
PtAg3	ζ	81/-/19	-	240
PtAg4	ζ	80/-/20	rGO	240
PtAg5 ⁶	η	90/-/10	-	280

¹: Zur Übersichtlichkeit werden bestimmte Präkursor-Kombinationen in Gruppen eingeteilt. δ: Pt(acac)₂ + Ni(acac)₂, ε: (MeCp)PtMe₃ + Ni(COD)₂, ζ: Pt(acac)₂ + AgOTf, η: (MeCp)PtMe₃ + Ag₂C₂O₄. ²: Erwarteter, molarer Anteil der Metalle in den M-NP Proben in Abhängigkeit der Mengen an verwendeten Präkursoren in Prozent. Die Metalle werden in der Reihenfolge Pt, Ni und Ag beschrieben. ³: rGO wurde mit 2 wt% zu IL für PtNi-NP und mit 3 wt% für PtAg-NP eingesetzt. ⁴: Diese Ansätze wurden abweichend mit 0,5 wt% Metall in IL durchgeführt. ⁵: Diese Ansätze sind auf ca. 1,5 g IL hochskaliert. ⁶: Die Ansätze sind so skaliert, dass 6 mg NP erhalten wurden.

Von den PtNi- und PtAg-Proben wurden PXRDs gemessen, welche in Abbildung 21 dargestellt sind. Alle Proben zeigen Reflexe, die mit denen von kristallinem Pt (COD, Nummer 9012958) übereinstimmen, wobei die Reflexe (111) bei 39,9° 2 Theta und (200) bei 46,4° 2 Theta die höchste Intensität aufweisen. Die Reflexe (220) bei 67,7° 2 Theta und (311) bei 81,5° 2 Theta sind dagegen nur schwach ausgeprägt. Wie zuvor bei den NiAg-Proben kann eine Verschiebung der Reflexe im Vergleich zu der jeweiligen COD-Referenz auf die Bildung von bimettallischen NP zurückzuführen sein. Die Pt-Reflexe sind jedoch aufgrund der geringen Größe der NP sehr gestreckt, weshalb eine signifikante

Verschiebung schwer erkennbar ist und folglich nur bei den Proben PtNi3 und PtNi6 vermutet werden kann. Die PtAg Proben weisen keine Verschiebung der Reflexe auf, wobei in der Probe mit dem größten Ag-Anteil, PtAg1, auch die parallele Bildung von Ag-NP (im Vergleich zu COD, Nummer 9008460) beobachtbar ist. Die Synthese und Untersuchung der PtAg-Proben wurden daraufhin nicht weiterverfolgt. Für die Proben PtNi1 und PtNi2 wurden TEM-Messungen durchgeführt, welche in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt sind.

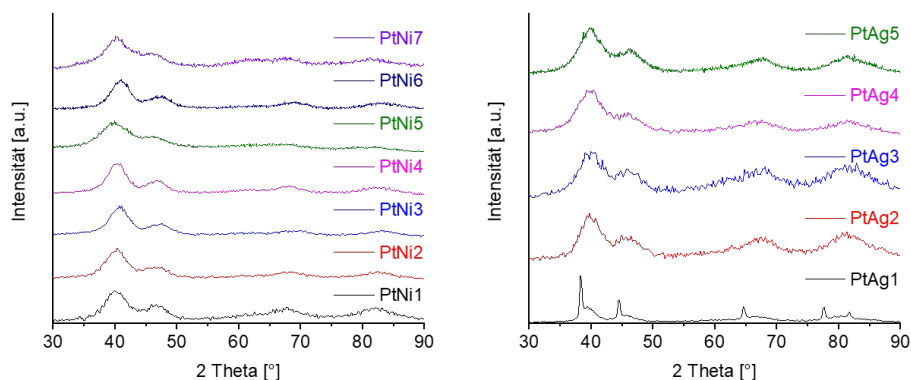


Abbildung 21: PXRDs der PtNi- und PtAg-NP. Die Intensität der Reflexe ist in a.u. gegen den Beugungswinkel in 2 Theta aufgetragen.

In beiden Abbildungen ist die Bildung kleiner NP mit einem Durchmesser kleiner als 5 nm erkennbar, welche bei PtNi1 dichte Agglomerate und bei PtNi2 eine gleichmäßige Verteilung auf dem rGO bilden. Bei beiden Proben sind aber auch isoliert vorliegende, einzelne M-NP erkennbar. Die Probe PtNi2 weist zudem größer gewachsene Agglomerate mit einem Durchmesser bis zu 40 nm auf, welche überwiegend auf der Oberfläche des rGO liegen. Da die PtNi-Proben in erster Linie als Referenzen zu den anderen bi- bzw. trimetallischen M-NP genutzt wurden, wurde auf tiefergehende Analysen verzichtet.

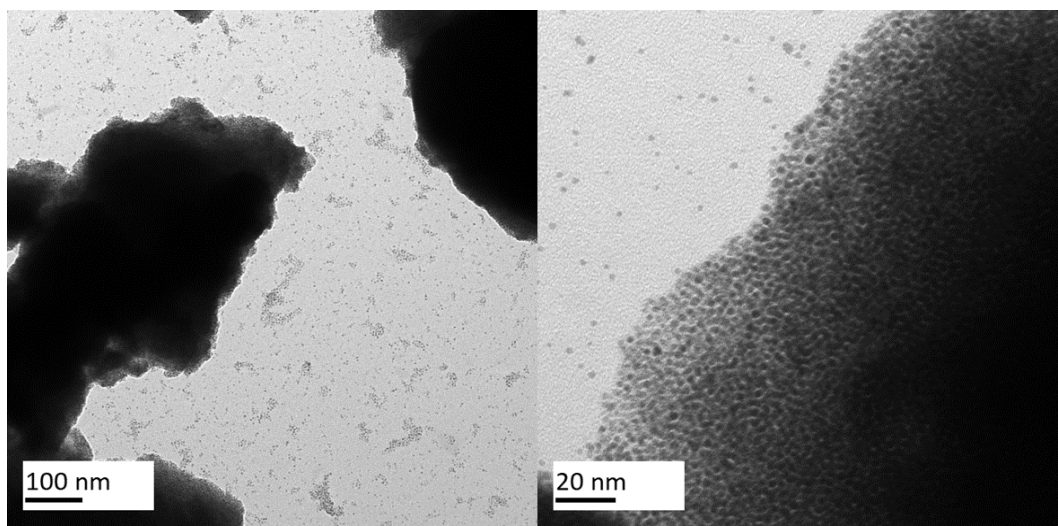


Abbildung 22: TEM-Aufnahmen der Probe PtNi1.

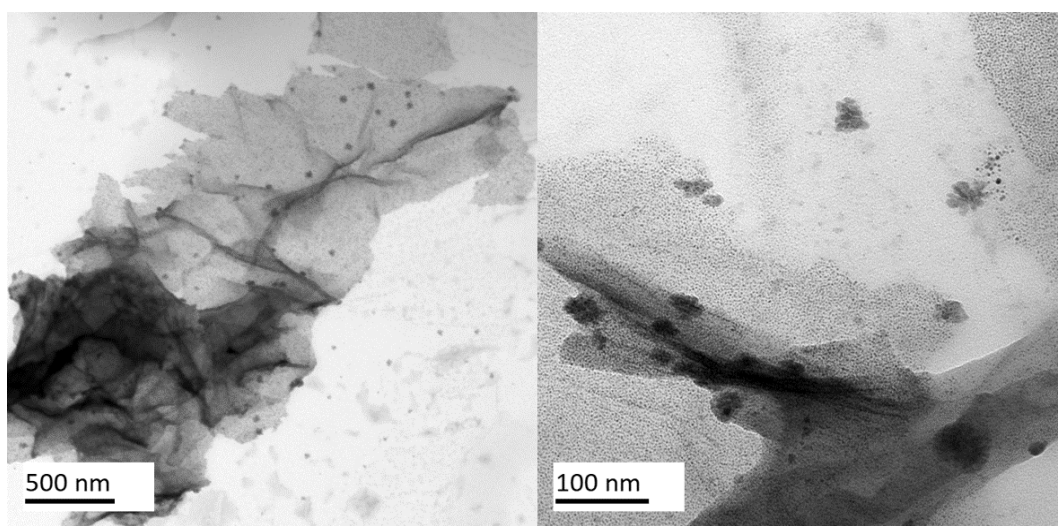


Abbildung 23: TEM-Aufnahmen der Probe PtNi2.

Für die Synthese trimetallischer PtNiAg-NP wurden die Präkursoren $\text{Pt}(\text{acac})_2$, $(\text{MeCp})\text{PtMe}_3$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $\text{Ni}(\text{COD})_2$, AgOTf und $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ eingesetzt. Neben verschiedener ILs und der Zugabe von rGO wurden überwiegend verschiedene Mischungsanteile von Präkursoren untersucht. Die Reaktionsparameter der Synthesen sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6: Syntheseparameter der hergestellten trimetallischen PtNiAg-NP. Sofern nicht anders vermerkt, wurden ca. 1,5 g IL verwendet und die Präkursoren anschließend so in einem Verhältnis eingesetzt, dass 1 wt% M-NP in IL erhalten wurde.

Proben-nummer	Präkursoren ¹	Metallgehalt [%] ²	IL	Additive ³	Temperatur [°C]
PtNiAg1	∅	10/30/60	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg2	∅	20/20/60	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg3	∅	31/10/59	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg4	∅	35/32/33	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg5	∅	60/30/10	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg6	∅	19/61/20	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg7	∅	3/29/68	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg8	∅	33/34/33	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNiAg9	∅	59/30/11	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNiAg10	∅	20/60/20	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNiAg11 ⁴	ι	41/55/4	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg12 ⁴	ι	35/55/10	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg13 ^{4,5}	ι	44/51/5	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg14 ^{4,6}	ι	43/52/5	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg15 ⁴	ι	68/22/10	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg16 ⁴	ι	45/51/4	MP9	-	200
PtNiAg17 ⁴	ι	43/52/5	[EMIm][NTf ₂]	-	200

¹: Zur Übersichtlichkeit werden bestimmte Präkursor-Kombinationen in Gruppen eingeteilt. ∅: Pt(acac)₂ + Ni(acac)₂ + AgOTf, ι: (MeCp)PtMe₃ + Ni(COD)₂ + Ag₂C₂O₄. ²: Erwarteter, molarer Anteil der Metalle in den M-NP Proben in Abhängigkeit der Mengen an verwendeten Präkursoren in Prozent. Die Metalle werden in der Reihenfolge Pt, Ni und Ag beschrieben. ³: rGO wurde mit 2 wt% zu IL beigefügt ⁴: Die Ansätze sind so skaliert, dass 6 mg NP erhalten wurden. ⁵: Diese Ansätze wurden abweichend mit 0,5 wt% Metall in IL durchgeführt. ⁶: Diese Ansätze wurden abweichend mit 2 wt% Metall in IL durchgeführt.

Der gezielte Aufbau trimetallischer NP ist anspruchsvoll, da Inhomogenität innerhalb der Proben aufgrund einer unregelmäßigen Durchmischung der verschiedenen Metalle oder dem parallelen Wachstum monometallischer NP stattfinden kann. In Abbildung 24 sind die Diffraktogramme der PXRD Analyse dargestellt.

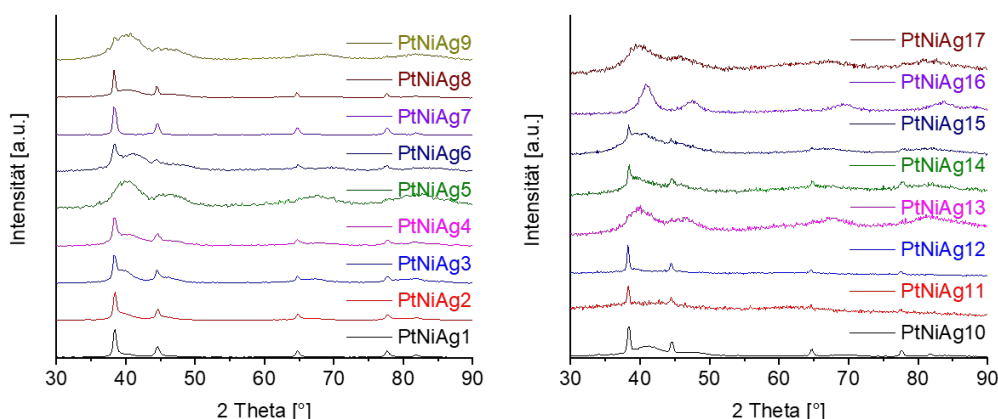


Abbildung 24: PXRDs der PtNiAg-NP. Die Intensität der Reflexe ist in a.u. gegen den Beugungswinkel in 2 Theta aufgetragen.

In den Proben bestimmt überwiegend die Häufigkeit von Pt und Ag die Intensität der Reflexe des jeweiligen Metalls, wobei eine höhere Häufigkeit zu höheren Intensitäten führte und bei einer geringen Häufigkeit die Reflexe meistens nicht mehr detektiert wurden. In einigen Proben waren zudem die Reflexe beider Metalle (PtNiAg2-PtNiAg4, PtNiAg6, PtNiAg8, PtNiAg14, PtNiAg15) gleichzeitig erkennbar. Wie zuvor bei den bimetalischen NP sind keine Reflexe erkennbar, die kristallinem Ni zugeordnet werden können. Während die Ag-Reflexe probenunabhängig keine signifikanten Verschiebungen aufweisen, kann bei den Pt-Reflexen wegen der starken Verbreiterung der Reflexe eine Verschiebung nur vermutet werden. Die genaue Zusammensetzung und Morphologie der Proben wurden weiterführend mit verschiedenen Elektronenmikroskopen untersucht. In den folgenden Abbildungen (Abbildung 25 bis Abbildung 36) sind REM, TEM, STEM sowie EDX-Karten der trimetalischen NP-Proben dargestellt. Das Metallverhältnis innerhalb der NP-Proben wird in den folgenden Tabellen (Tabelle 7 bis Tabelle 12) anhand der Ergebnisse der EDX-Messungen aufgeführt.

In den TEM- und STEM-Aufnahmen der Proben PtNiAg1 und PtNiAg2 sind Agglomerate mit einer Größe von mehreren 100 nm erkennbar, die von vielen NP mit einem Durchmesser kleiner als 5 nm umgeben sind. Diese Partikel sind wiederum von einer dünnen Schicht umgeben, welche bei PtNiAg1 stärker ausgeprägt ist als bei PtNiAg2. Mithilfe der EDX-Karten kann die Verteilung der Metalle innerhalb der Proben festgestellt werden. Die großen Partikel bestehen überwiegend aus Ag, während Pt eng und Ni etwas weiter um diese Partikel herum konzentriert sind. Die NP bestehen somit überwiegend aus Pt, was zu den zuvor vorgestellten Pt-NP passt. Die umhüllende Schicht könnte wie zuvor bei den NiAg-NP überwiegend aus amorphem Ni und IL bestehen. Die Ni-EDX-Karte von PtNiAg2 zeigt nur eine sehr geringe Konzentration an Ni in der Aufnahme, passend zu

der deutlich dünneren umhüllenden Schicht im Vergleich zu PtNiAg1. Um die Metallverteilung in bestimmten Bereichen genauer quantifizieren zu können wurden punktuelle EDX Messungen durchgeführt, welche in der jeweiligen Abbildung markiert und in Tabelle 7 angegeben sind.

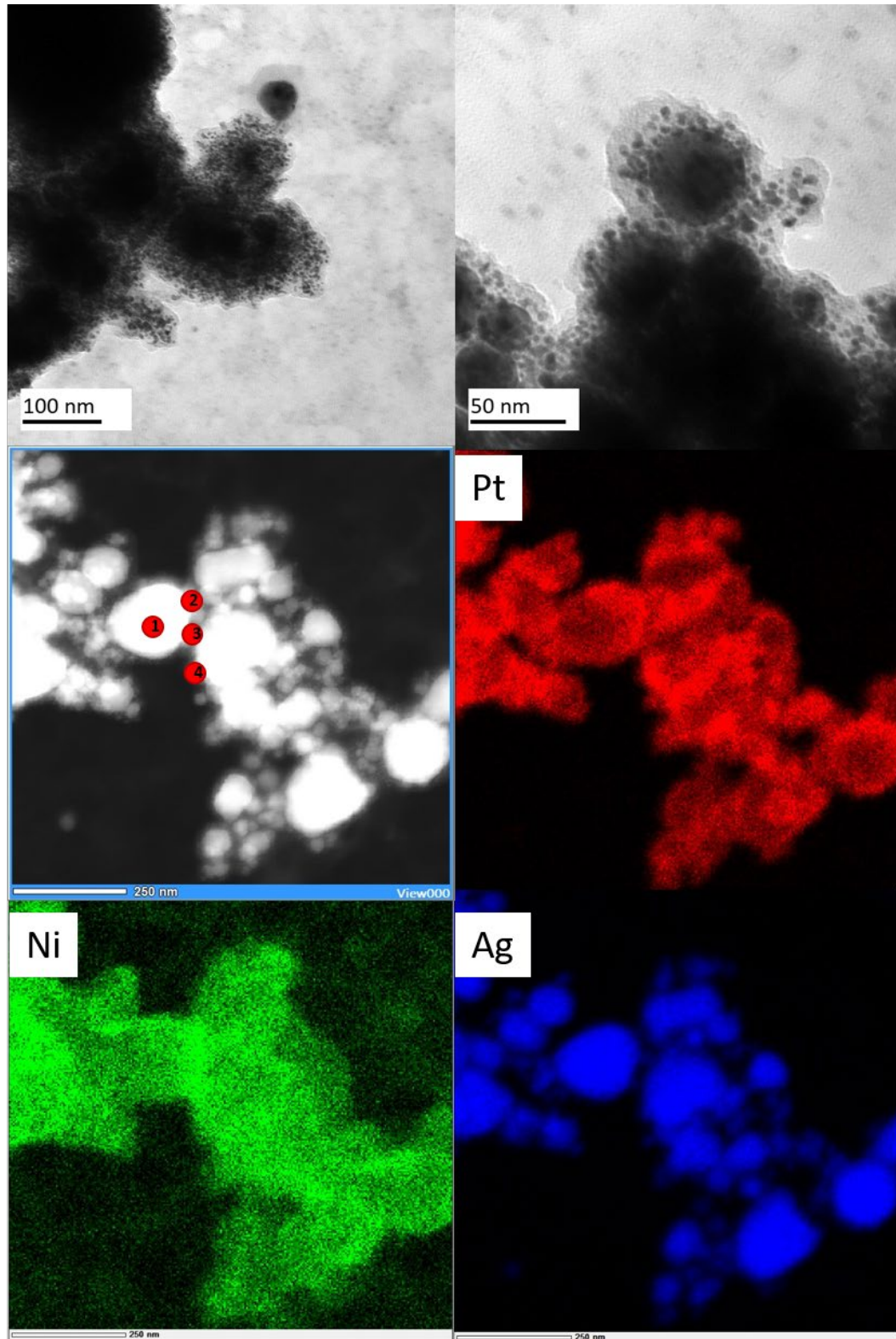


Abbildung 25: TEM- (obere Reihe), STEM- Aufnahmen (mittlere Reihe links) und EDX-Karten der Probe PtNiAg1. Die Metallzusammensetzung der Probe mittels EDX wurde lokal an den Punkten innerhalb der

STEM-Aufnahme bestimmt (siehe Tabelle 7). Die EDX-Karte für Platin ist in rot, für Nickel in grün und für Silber in blau dargestellt.

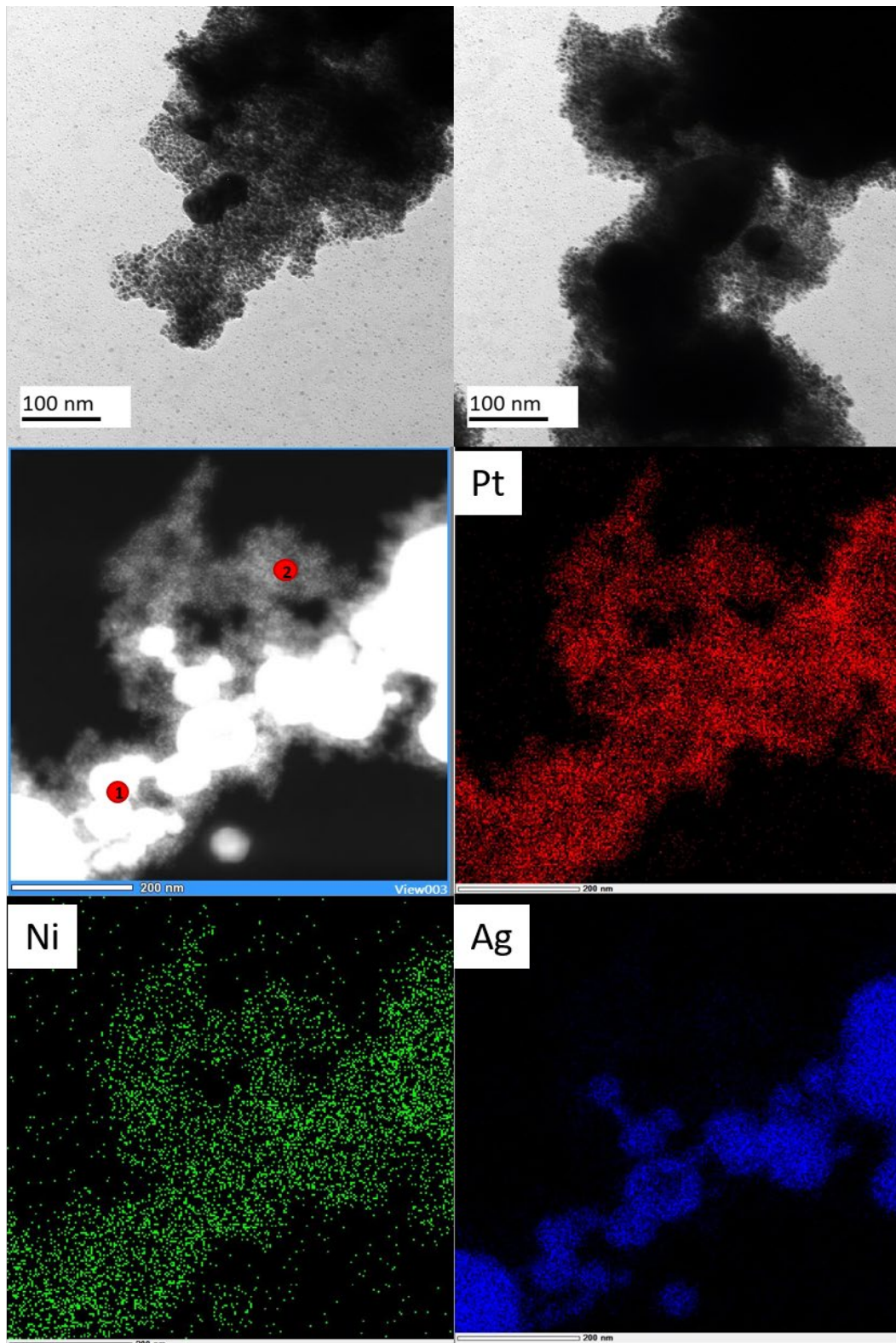


Abbildung 26: TEM- (obere Reihe), STEM-Aufnahmen (mittlere Reihe links) und EDX-Karten der Probe PtNiAg2. Die Metallzusammensetzung der Probe mittels EDX wurde lokal an den Punkten innerhalb der STEM-Aufnahme bestimmt (siehe Tabelle 7). Die EDX-Karte für Platin ist in rot, für Nickel in grün und für Silber in blau dargestellt.

Auffällig bei beiden Proben ist der deutlich reduzierte Ni-Anteil im Vergleich zu den erwarteten Metallverhältnissen, wohingegen der Ag-Anteil generell erhöht ist. In PtNiAg2 ist kein Ni detektiert worden. Anhand der Messpunkte PtNiAg1-1_{det} und PtNiAg2-1_{det} wird die Beschaffenheit der großen Partikel genauer untersucht, wobei diese signifikant erhöhte Ag-Anteile gegenüber den anderen Metallen aufzeigen. Bei den anderen Messpunkten wurden Bereiche um die großen Partikel herum ausgewählt. In diesen Bereichen ist der Pt-Anteil gegenüber dem Erwartungswert deutlich erhöht. Eine homogene Durchmischung der Metalle konnte somit bei beiden Proben nicht erreicht werden.

Tabelle 7: Vergleich der molaren exp- zu den theo-Metallgehalten der mittels TEM-EDX vermessenen PtNiAg-Proben PtNiAg1 und PtNiAg2. Die Messpunktbezeichnung stimmt mit jener in der jeweiligen Abbildung überein.

Messpunkt	Pt [mol %]	Ni [mol %]	Ag [mol %]
PtNiAg1 _{theo}	10	30	60
PtNiAg1-1 _{exp}	2	1	97
PtNiAg1-2 _{exp}	21	12	67
PtNiAg1-3 _{exp}	26	10	64
PtNiAg1-4 _{exp}	14	4	82
PtNiAg2 _{theo}	20	20	60
PtNiAg2-1 _{exp}	12	-	88
PtNiAg2-2 _{exp}	75	-	25

In den TEM- und STEM-Aufnahmen der Proben PtNiAg3, PtNiAg4 und PtNiAg9 ist die Bildung von NP mit Durchmessern kleiner als 5 nm erkennbar, welche als lose Agglomerate von einer dünnen Schicht umgeben sind. In den TEM- und STEM-Aufnahmen von PtNiAg3 und PtNiAg4 ist zusätzlich die Bildung größerer NP mit einer Größe von ca. 25 nm innerhalb dieser Bereiche erkennbar. Zusätzlich zeigen die Aufnahmen der Proben PtNiAg3 und PtNiAg5 die Bildung großer kontraststarker Agglomerate mit bis zu 500 nm Durchmesser, welche aus einzelnen großen Partikeln bestehen. In den EDX-Karten von PtNiAg4 ist zudem die Bildung isolierter Pt-NP erkennbar. Von PtNiAg4 und PtNiAg9 wurden lokale EDX-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 8 dargestellt sind. Die angegebenen Messpunkte der Tabelle beziehen sich auf die Nummerierung der Punkte in Abbildung 28.

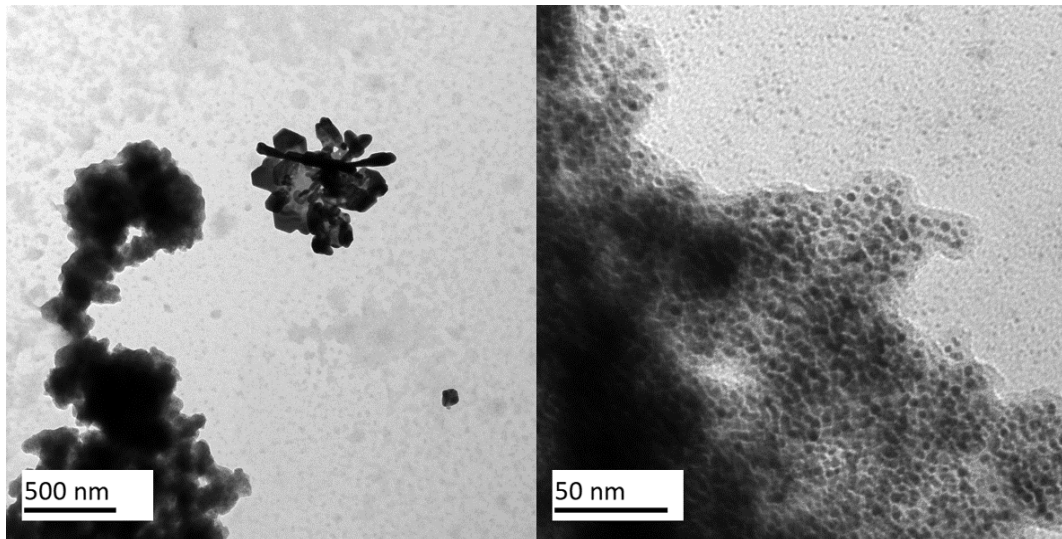


Abbildung 27: TEM-Aufnahmen der Probe PtNiAg3.

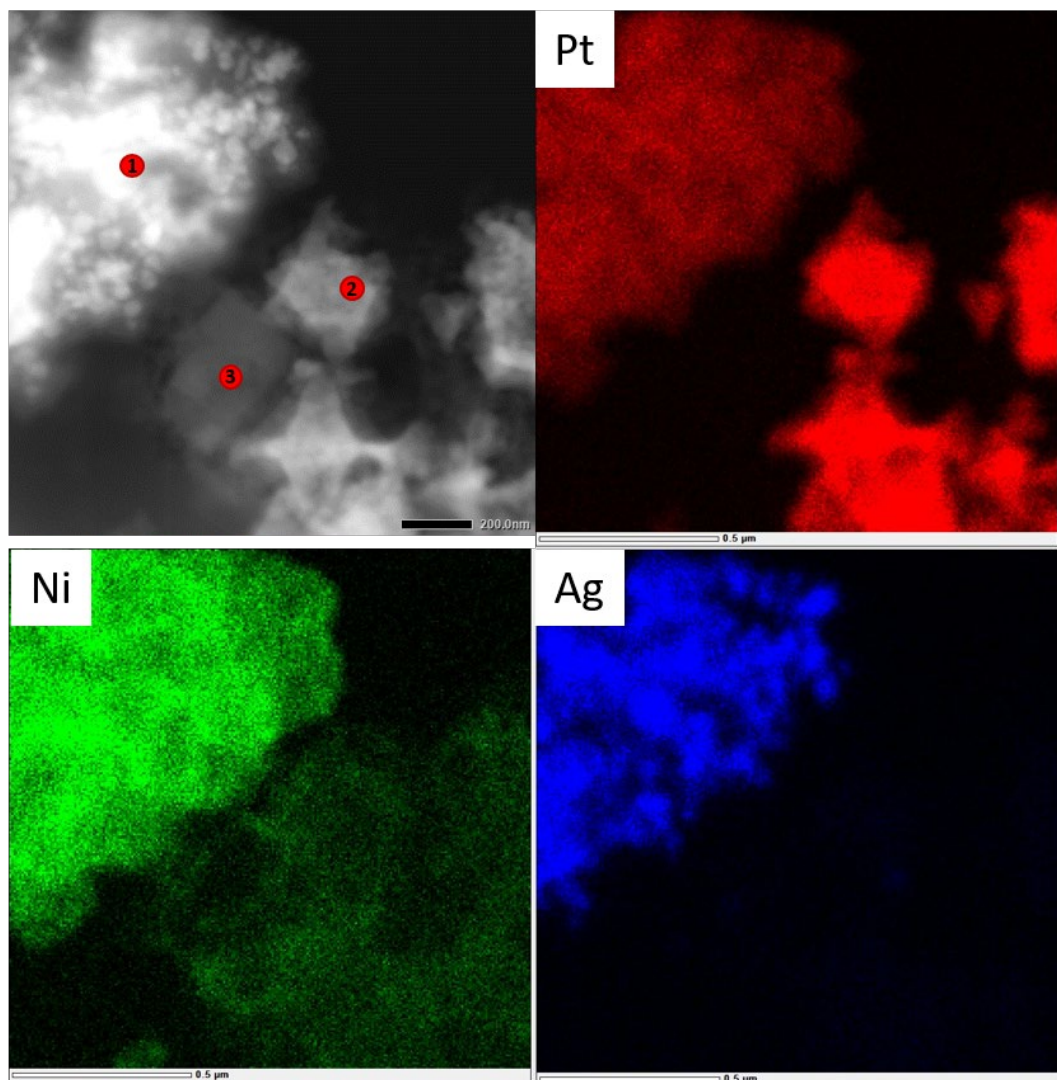


Abbildung 28: STEM-Aufnahme (obere Reihe links) und EDX-Karten der Probe PtNiAg4. Die Metallzusammensetzung der Probe mittels EDX wurde lokal an den Punkten innerhalb der STEM-Aufnahme bestimmt (siehe Tabelle 8). Die EDX-Karte für Platin ist in rot, für Nickel in grün und für Silber in blau dargestellt.

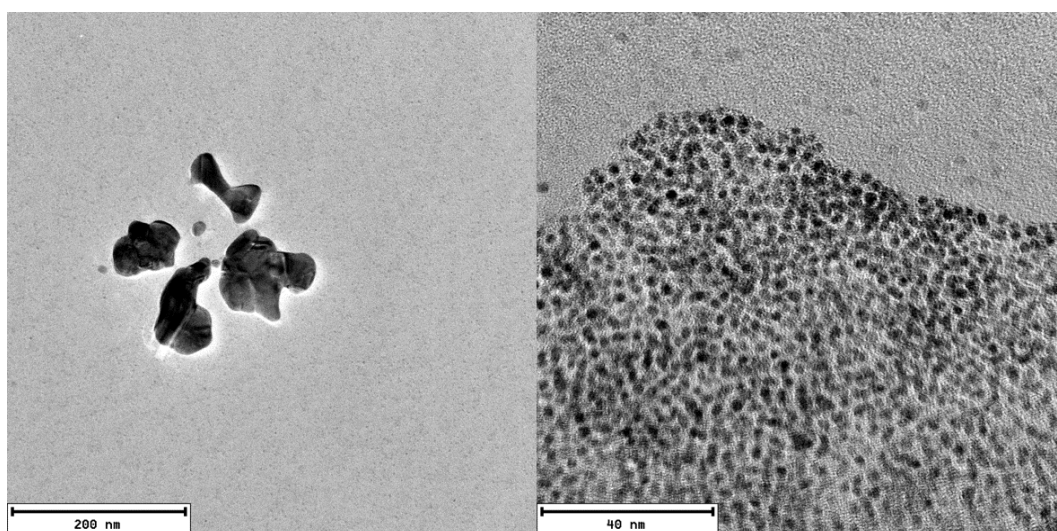


Abbildung 29: TEM-Aufnahmen der Probe PtNiAg9. Von beiden Messbereichen wurde ein EDX („links“ und „rechts“, Tabelle 8) aufgenommen.

Der in PtNiAg4-1_{det} untersuchte Randbereich eines der größeren NP innerhalb des NP-Agglomerats weist in einem deutlich höheren Verhältnis Ag im Vergleich zum Erwartungswert auf, während Ni und Pt in ähnlichen Anteilen weniger detektiert werden. Die größeren NP bestehen somit überwiegend aus Ag und könnten wie bei PtNiAg1 und PtNiAg2 von Pt-NP und einer Ni-Schicht umgeben sein. Im Bereich von PtNiAg4-2_{det} werden reine Pt-NP detektiert. Die EDX-Messungen von Probe PtNiAg9 zeigen, dass die großen Partikel (Abbildung 29, links) aus reinem Ag bestehen und vermutlich auch auf die Partikel in Probe PtNiAg3 zutreffen. Die kleineren Partikel in PtNiAg9 (Abbildung 29, rechts) bestehen dahingehend größtenteils aus Pt, während Ni und Ag insgesamt ein Viertel des Metallanteils ausmachen.

Tabelle 8: Vergleich der molaren exp- zu den theo-Metallgehalten der mittels TEM-EDX vermessenen PtNiAg-Proben PtNiAg4 und PtNiAg9. Die Messpunktbezeichnung stimmt mit jener in der jeweiligen Abbildung überein.

Messpunkt	Pt [mol %]	Ni [mol %]	Ag [mol %]
PtNiAg4 _{theo}	35	32	33
PtNiAg4-1 _{exp}	17	13	70
PtNiAg4-2 _{exp}	100	0	0
PtNiAg4-3 _{exp}	_1	_1	_1
PtNiAg9 _{theo}	59	30	11
PtNiAg9-links _{exp}	0	0	100
PtNiAg9-rechts _{exp}	75	10	15

1: Bei diesem Messpunkt konnte nur der Kohlenstoff des Trägermaterials und keines der Metalle nachgewiesen werden.

In den TEM- und STEM-Aufnahmen von Probe PtNiAg11 sind ca. 10 nm große NP erkennbar, die in gewissen Abständen zueinander von einer dichten, weniger intensiven

Schicht umgeben sind. Es wurden lokale EDX-Messungen durchgeführt, welche in Tabelle 9 zusammengefasst sind und sich auf die in der Abbildung 30 erwähnten Punkte beziehen.

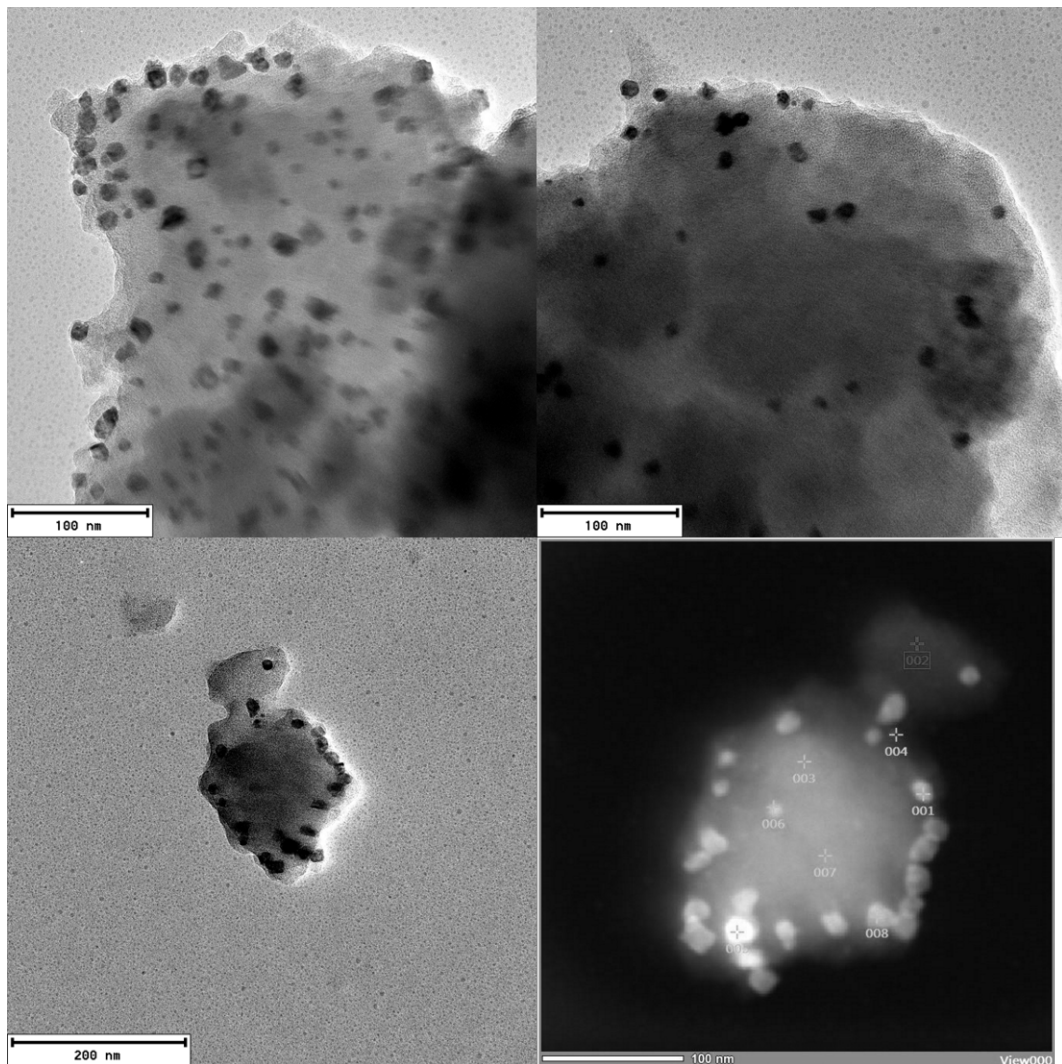


Abbildung 30: TEM-Aufnahmen und STEM-Aufnahme (unten rechts) der Probe PtNiAg11. Die Metallzusammensetzung der Probe mittels EDX wurde lokal an den Punkten innerhalb der STEM-Aufnahme bestimmt (siehe Tabelle 9).

Auffallend gegenüber den vorherigen Proben ist der äußerst hohe Ni-Anteil im Vergleich zu dem Erwartungswert. Die Punkte PtNiAg11-1_{det}, PtNiAg11-5_{det} und PtNiAg11-8_{det} liegen auf den NP innerhalb des Agglomerats und zeigen verminderte bis gleich hohe Pt-Werte und signifikant erhöhte Ag-Werte im Vergleich zum jeweiligen Erwartungswert. Das Verhältnis von Pt zu Ag ist bei jedem der drei Messpunkte unterschiedlich. Die Zwischenräume, die durch die anderen Punkte vermessen wurden, zeigen fast ausschließlich Ni als vorkommendes Metall. Die kontraststarken Partikel bestehen folglich überwiegend aus Pt und Ag, während das gesamte Agglomerat aus einer Ni-angereicherten Schicht besteht. Da die NP innerhalb der umhüllenden Schicht liegt, kann anhand der Aufnahmen nicht bestimmt werden, ob Ni auch in die kontraststarken NP eingebaut worden ist.

Tabelle 9: Vergleich der molaren exp- zu den theo-Metallgehalten der mittels TEM-EDX vermessenen PtNiAg-Probe PtNiAg11. Die Messpunktbezeichnung stimmt mit jener in der Abbildung überein.

Messpunkt	Pt [mol %]	Ni [mol %]	Ag [mol %]
PtNiAg11 _{theo}	41	55	4
PtNiAg11-1 _{exp}	44	28	28
PtNiAg11-2 _{exp}	2	97	1
PtNiAg11-3 _{exp}	0	100	0
PtNiAg11-4 _{exp}	16	77	7
PtNiAg11-5 _{exp}	39	24	37
PtNiAg11-6 _{exp}	5	93	2
PtNiAg11-7 _{exp}	1	98	1
PtNiAg11-8 _{exp}	23	34	43

Die TEM- und STEM-Aufnahmen von PtNiAg12 zeigen kontraststarke Partikel, die von einer großen umhüllenden Schicht umgeben sind und zeigen somit große Ähnlichkeit zu denen der Probe PtNiAg11. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der lokalen EDX-Messungen angegeben, welche sich auf die in Abbildung 31 angegebenen Messpunkte beziehen.

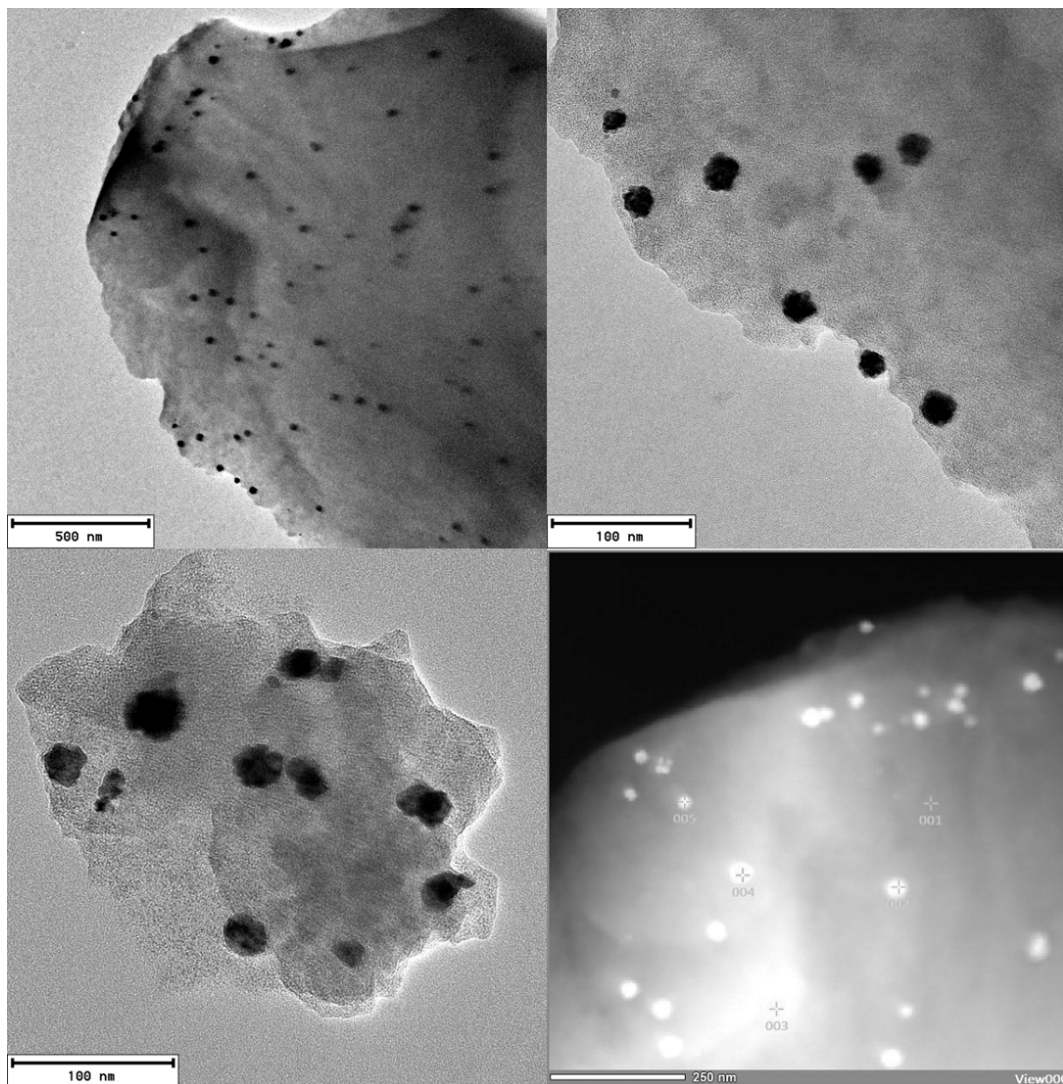


Abbildung 31: TEM-Aufnahmen und STEM-Aufnahme (unten rechts) der Probe PtNiAg12. Die Metallzusammensetzung der Probe mittels EDX wurde lokal an den Punkten innerhalb der STEM-Aufnahme bestimmt (siehe Tabelle 10).

Bei jedem Messpunkt wurde unabhängig von der jeweiligen Position nahezu ausschließlich Ni detektiert. Aufgrund der Ähnlichkeiten der Aufnahmen zu denen von Probe PtNiAg12 kann vermutet werden, dass die NP selber aus größeren Verhältnissen an Pt und Ag und die umhüllende Schicht überwiegend aus Ni besteht. Eine mögliche Begründung, warum bei den EDX-Messungen die Edelmetalle nicht detektiert wurden, stellt eine Maskierung der Edelmetalle durch die hohe Dichte der umhüllenden Ni-Schicht dar.

Tabelle 10: Vergleich der molaren exp- zu den theo-Metallgehalten der mittels TEM-EDX vermessenen PtNiAg-Probe PtNiAg12. Die Messpunktbezeichnung stimmt mit jener in der Abbildung überein.

Messpunkt	Pt [mol %]	Ni [mol %]	Ag [mol %]
PtNiAg12 _{theo}	35	55	10
PtNiAg12-1 _{exp}	0	100	0
PtNiAg12-2 _{exp}	3	96	1
PtNiAg12-3 _{exp}	0	100	0
PtNiAg12-4 _{exp}	4	94	2
PtNiAg12-5 _{exp}	1	99	0

In der REM-Aufnahme von PtNiAg13 ist ein großes Agglomerat erkennbar, dessen EDX-Karten eine gleichmäßige Verteilung aller drei Metalle innerhalb des Agglomerats andeuten. Abgesehen von der Ni-EDX-Karte zeigen die EDX-Karten ein hohes Hintergrundrauschen, was eine genaue Bestimmung nicht ermöglicht. Die TEM-Aufnahmen der Proben PtNiAg13 und PtNiAg15 zeigen wie die REM-Aufnahmen größere Agglomerate, welche aus kleinen NP mit einem Durchmesser von unter 5 nm bestehen.

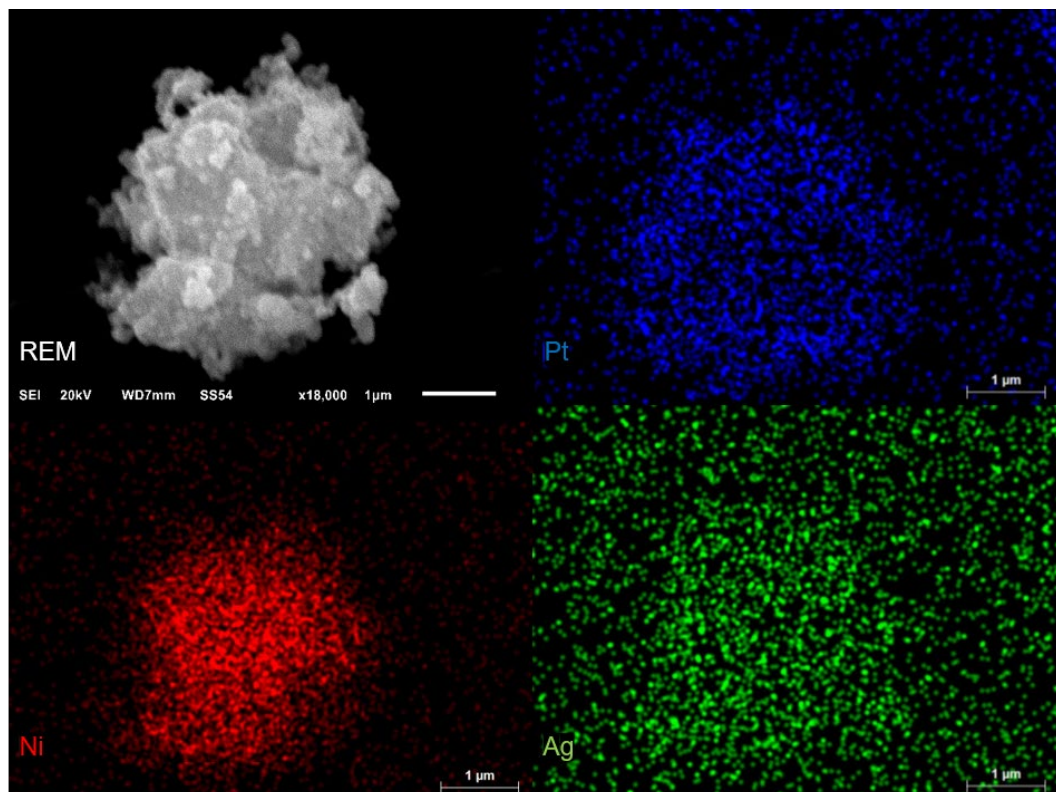


Abbildung 32: REM-Aufnahme (oben links) und EDX-Karten der Probe PtNiAg13. Abweichend zu den vorherigen Abbildungen ist die EDX-Karte für Platin in blau, für Nickel in rot und für Silber in grün dargestellt.

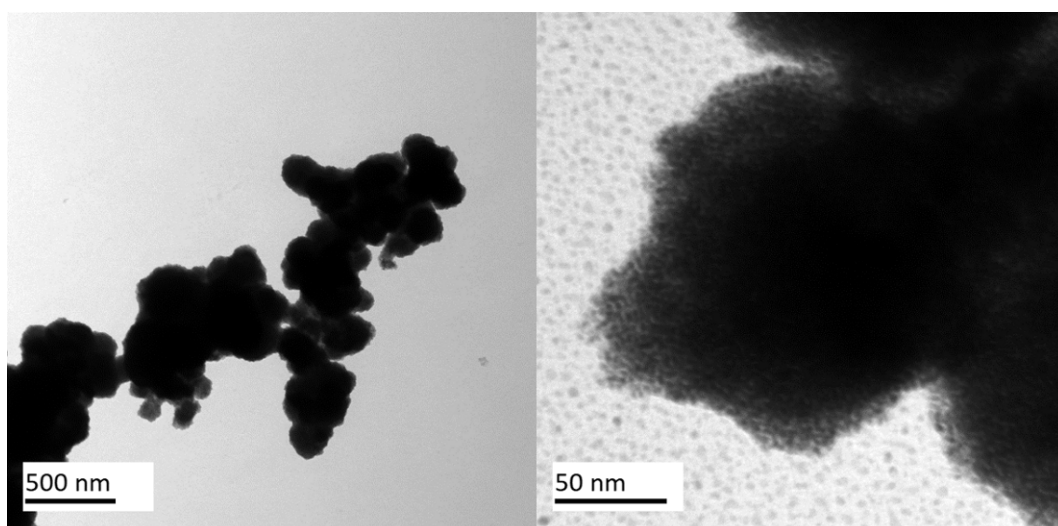


Abbildung 33: TEM-Aufnahmen der Probe PtNiAg13.

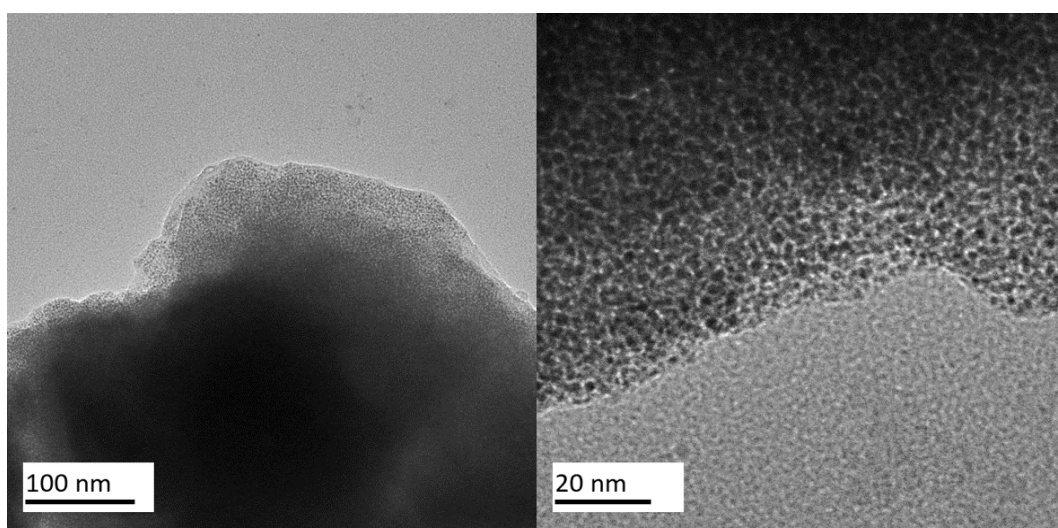


Abbildung 34: TEM-Aufnahmen der Probe PtNiAg15.

Von der Probe PtNiAg13 wurde eine REM-EDX- und von Probe PtNiAg15 eine TEM-EDX-Messung durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 11 zusammengefasst sind. Die REM-EDX Werte von PtNiAg13 liegen nahe den Erwartungswerten, was in Kombination mit den EDX-Karten auf eine erfolgreiche homogene Durchmischung hindeutet. Weitere Untersuchungen und Reproduktionen der Probe PtNiAg13 nicht verfolgt. Die TEM-EDX-Messung von PtNiAg15 zeigt eine deutliche Erhöhung des Pt-Gehalts im Vergleich zu den anderen Metallen, welche ungefähr anteilig um den gleichen Betrag reduziert sind. Aufgrund des deutlich erhöhten Anteils kann nicht genau bestimmt werden, wie Ag und Ni in die NP integriert worden sind.

Tabelle 11: Vergleich der molaren exp- zu den theo-Metallgehalten der vermessenen PtNiAg-Proben PtNiAg13 und PtNiAg15, wobei erstere mittels REM-EDX und zweite mittels TEM-EDX untersucht wurde.

Messpunkt	Pt [mol %]	Ni [mol %]	Ag [mol %]
PtNiAg13 _{theo}	44	51	5
PtNiAg13-REM _{exp}	49	45	6
PtNiAg15 _{theo}	68	22	10
PtNiAg15-TEM _{exp}	89	7	4

In der REM-Aufnahme von Probe PtNiAg16 ist ein sehr großes Agglomerat erkennbar. In den EDX-Karten ist eine gleichmäßige Verteilung der Metalle innerhalb des Agglomerats erkennbar, wobei Ag nur in den inneren Schichten des Agglomerats vorzufinden ist. Die TEM- und STEM-Aufnahmen der Probe zeigen ähnliche Agglomerate, welche aus NP mit einem Durchmesser kleiner als 5 nm bestehen und eine umhüllende Schicht nahezu nicht erkennbar ist. Die EDX-Karten der STEM-Messung zeigen eine vollständig homogene Verteilung aller drei Metalle innerhalb des Agglomerates. Von drei verschiedenen Punkten wurden lokale EDX-Messungen durchgeführt, welche zusammen mit dem REM-EDX der Probe in Tabelle 12 aufgeführt werden. Als Messpunkte wurden die in der STEM-Messung dargestellten Punkte von Abbildung 36 ausgewählt.

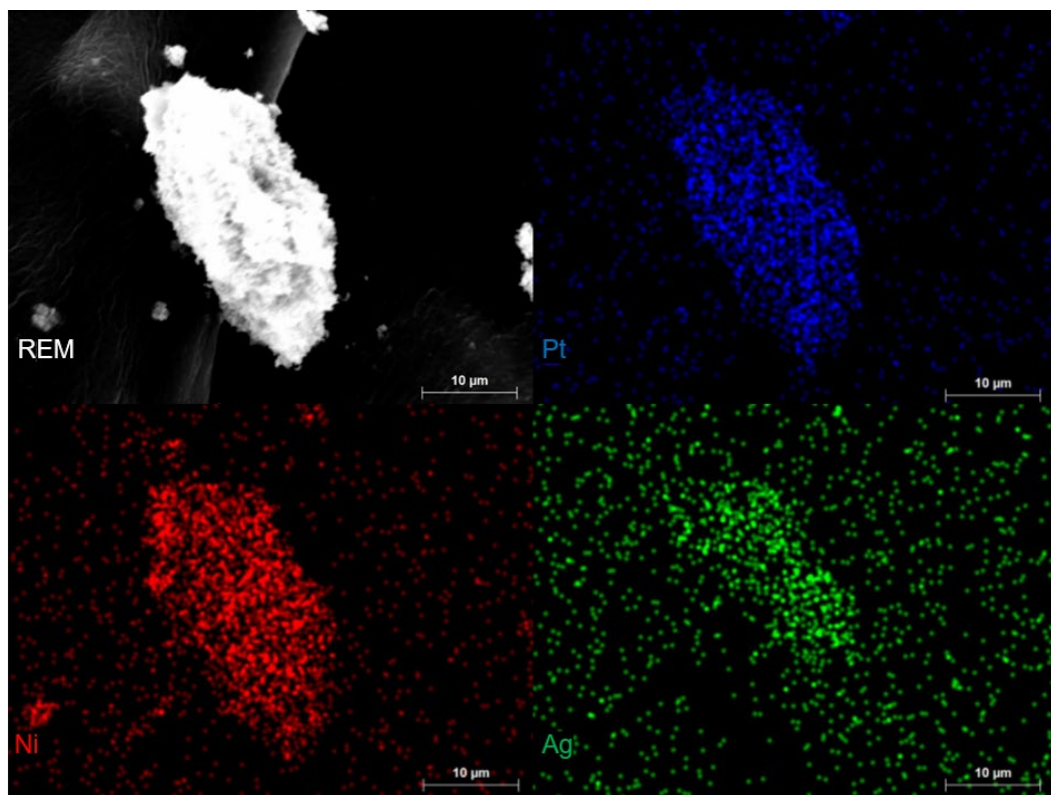


Abbildung 35: REM-Aufnahme (oben links) und EDX-Karten der Probe PtNiAg16. Abweichend zu den vorherigen Abbildungen ist die EDX-Karte für Platin in blau, für Nickel in rot und für Silber in grün dargestellt.

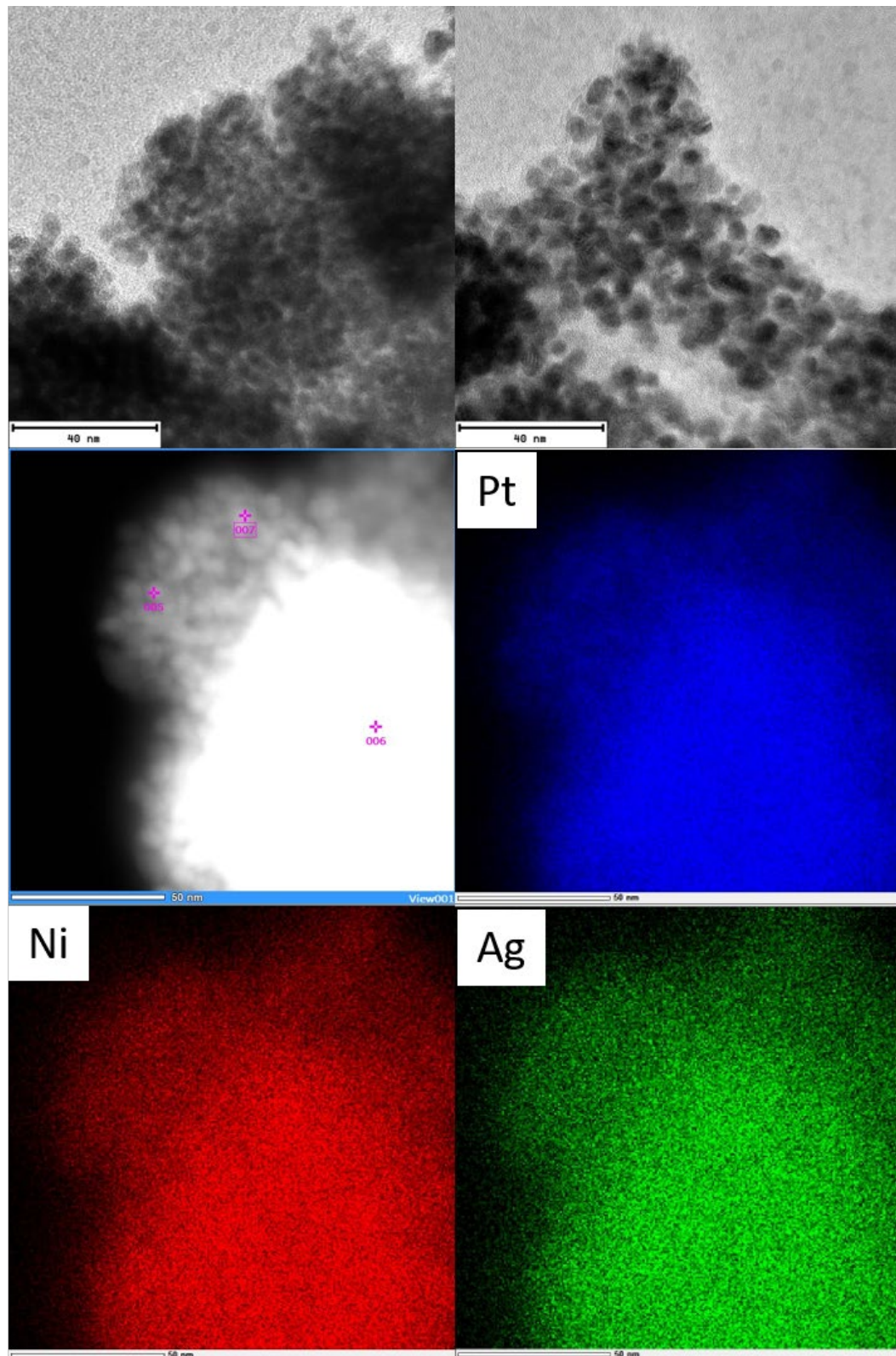


Abbildung 36: STEM-Aufnahme (obere Reihe links) und EDX-Karten der Probe PtNiAg16. Die Metallzusammensetzung der Probe mittels EDX wurde lokal an den Punkten innerhalb der STEM-Aufnahme bestimmt (siehe Tabelle 12). Abweichend zu den vorherigen Abbildungen ist die EDX-Karte für Platin in blau, für Nickel in rot und für Silber in grün dargestellt.

Die REM-EDX-Messung zeigt einen erhöhten Pt-Gehalt im Vergleich zu dem Erwartungswert und zeigt insgesamt ein Metallverhältnis, dass nahe dem Erwarteten

liegt. Alle Messpunkte der TEM-EDX-Messung zeigen einen deutlich höheren Pt-Anteil im Vergleich zum Erwartungswert, wobei der Ni- und Ag-Anteil insgesamt ca. 30 % ausmachen. Die Messpunkte weisen zudem eine sehr ähnliche Metallverteilung untereinander auf, was auf eine hohe Homogenität innerhalb der Probe schließen lässt. Zur weiteren Untersuchung der Probe wurden XPS-Messungen von Probe PtNiAg16 durchgeführt, welche in Abbildung 37 dargestellt sind. Die Metallverhältnisse in den XPS-Messungen zeigen einen deutlich erhöhten Ag-Anteil, während der Ni-Anteil jeweils unterschiedlich stark reduziert ist. Der Pt-Anteil ist am ersten XPS-Messpunkt deutlich erhöht, während dieser beim zweiten Messpunkt leicht reduziert ist. Die Beobachtungen könnten auf eine inhomogene Metallverteilung innerhalb der Probe zurückführbar sein, da XPS-Messungen nur lokale Messpunkte detektieren. Verschieden beschaffene Partikel konnten jedoch nicht mit TEM-Aufnahmen gefunden werden, deren Metallverhältnisse zudem nicht mit den XPS-Messungen übereinstimmen.

Tabelle 12: Vergleich der molaren exp- zu den theo-Metallgehalten der mittels REM-EDX, TEM-EDX und XPS vermessenen PtNiAg-Probe PtNiAg16. Die Messpunktbezeichnung stimmt mit jener in der Abbildung überein. Die Bezeichnungen XPS-1 und XPS-2 stehen für jeweils die linke und rechte obere Grafik in Abbildung 37.

Messpunkt	Pt [mol %]	Ni [mol %]	Ag [mol %]
PtNiAg16 _{theo}	45	51	4
PtNiAg16-REM _{exp}	54	42	4
PtNiAg16-5 _{exp}	73	19	8
PtNiAg16-6 _{exp}	69	22	9
PtNiAg16-7 _{exp}	72	20	8
PtNiAg16-XPS-1 _{exp}	58	18	24
PtNiAg16-XPS-2 _{exp}	40	41	19

In den XPS-Aufnahmen sind die drei erwarteten Metalle gut erkennbar. Im Ausschnitt der einzelnen Metalle zeigt Pt Signale bei 70,7 eV und 74,0 eV, welche im Erwartungsbereich für jeweils die Oxidationsstufen 0 und +II liegen^[222]. Beide Signale zeigen zudem eine Schulter, welche häufiger bei Pt auftritt^[223]. Ni weist generell viele Signale auf, wobei die Signale des 2p_{3/2} Orbitals zur Untersuchung des Oxidationszustandes geeignet sind^[224]. Die gemessenen Signale bei 854,9 eV und 861,6 eV können den erwarteten Signalen von Ni(II) bei 855,7 eV und 861,5 eV zugeordnet werden, während kein Signal für Ni(0) bei dem Erwartungswert 852,6 eV vorzufinden ist^[224]. Für Ag wird das Signal des 3d_{5/2} Orbitals zur Auswertung verwendet^[225], welches für die vermessene Probe zweimal bei jeweils 367,1 eV sowie 368,1 eV detektiert wird. Diese könnten jeweils Ag(0) und Ag(I) zugeordnet werden, dessen Werte bei jeweils 368,7 eV und 368,1 eV erwartet werden^[225]. Weil die Bindungsenergien der verschiedenen Oxidationsstufen von Ag nah beieinander liegen^[225]

und für die Messungen die Verschiebung zu höheren eV nicht geklärt werden konnte kann keine genaue Zuweisung erfolgen. Weitere Untersuchungen für andere Proben wurden aufgrund einer geringen Priorität für die Dissertation nicht weiterverfolgt.

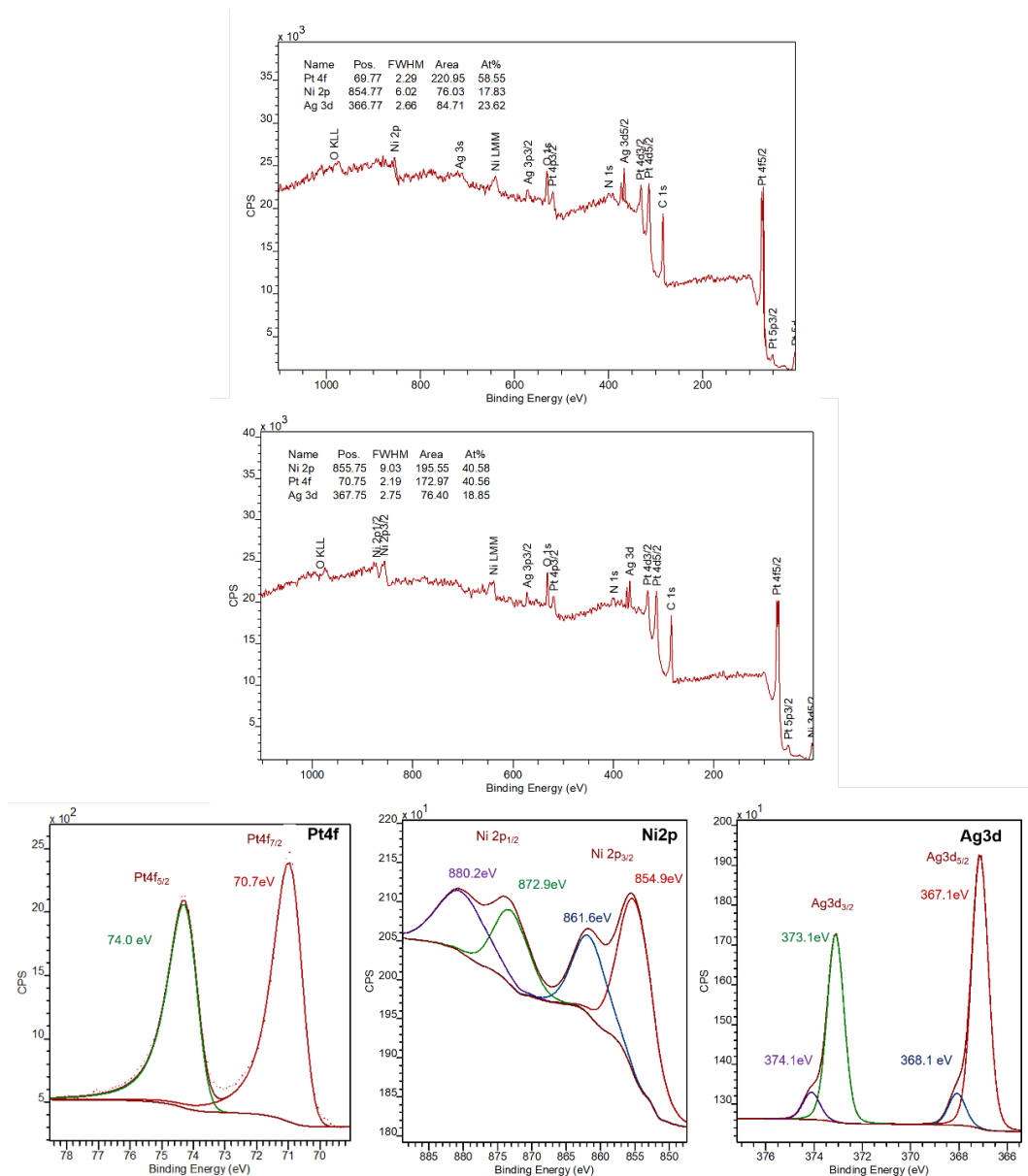


Abbildung 37: XPS-Ergebnisse der Probe PtNiAg16. Die Anzahl detektierter elektronischer Zustände pro Sekunde (counts per second, CPS) wird gegen die Bindungsenergie (Binding Energy) aufgetragen. Oben: XPS-Spektrum der Position 1. Mitte: XPS-Spektrum der Position 2. Unten: Ausschnitte des XPS-Spektrums der XPS-Messung von Position 1, welche von links nach rechts jeweils einen charakteristischen Energiebereich von Pt, Ni und Ag umfassen.

4.2 Katalytische Anwendungen der NP

4.2.1 Hydrierung

Die NP wurden als Katalysator für die Hydrierung von Cyclohexen untersucht, wie in Abbildung 38 dargestellt. Der Vorteil dieser Reaktion gegenüber anderen Hydrierungen ist ihre vergleichsweise geringe Aktivierungsenergie, womit erste Anhaltspunkte über die

generelle Katalysatoraktivität gewonnen werden können. Die Reaktion wurde bei 80 °C und einem Wasserstoffdruck von 8 bar für unterschiedliche Reaktionszeiten durchgeführt.

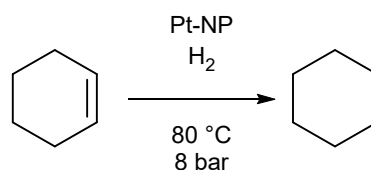


Abbildung 38: Hydrierung von Cyclohexen mittels NP-Katalysatoren zu Cyclohexan.

Als monometallische Pt-NP Katalysatoren wurden die nach Abschnitt 3.1 benannten NP-Proben MP5-1, DMP11-0,5, MP5_rGO-0,5/0,5, DMP11_rGO-0,5/0,5 und die D(-)-Fructose Pt-NP-Probe F32 aus Abschnitt 3.3 verwendet. Der erfolgreiche Umsatz von Cyclohexen zu Cyclohexan wurde während der Reaktion mit dem ermittelten Wasserstoffverbrauch bestimmt und nach der Reaktion mittels NMR-Spektroskopie quantifiziert. Die Ausbeuten und Reaktionszeiten der jeweiligen Probe sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Übersicht aller Reaktionen für die Hydrierung von Cyclohexen und der jeweiligen Ausbeute.

Probenbezeichnung	Reaktionszeit	Ausbeute [%] ¹
MP5-1	21 h	<1 ²
DMP11-0,5	21 h	– ²
MP5_rGO-0,5/0,5	21 h	10
DMP11_rGO-0,5/0,5	21 h	– ²
F32	6 h	61

¹: Mittels Integralverhältnissen im ¹H-NMR bestimmt. ²: Für diese Messungen wurde kein Wasserstoffverbrauch detektiert und nur MP5-1 mittels ¹H-NMR zur Vergleichbarkeit der Ausbeutenbestimmung untersucht.

Im ¹H-NMR lassen sich die Signale des Substrates von denen des Produktes gut unterscheiden. Cyclohexen zeigt zwei Multipletts für die axialen sowie äquatorialen Wasserstoffe der sekundären Kohlenstoffe und ein Multiplett für die Wasserstoffe der tertiären Kohlenstoffe bei jeweils 2,00 ppm (*parts per million*, Millionstel), 1,62 ppm und 5,68 ppm. Bei Cyclohexan liegt dafür nur ein Singulett bei 1,44 ppm vor. In Abhängigkeit der Integralverhältnisse dieser Signale zueinander kann im ¹H-NMR Spektrum die Umsetzung des Substrates quantifiziert werden. Die ¹H-NMR Spektren der Proben MP5-1, MP5_rGO-0,5/0,5 und F32 sind in Abbildung 39 dargestellt. Die ermittelte Ausbeute aus dem Wasserstoffverbrauch und mittels ¹H-NMR zeigen eine hohe Übereinstimmung.

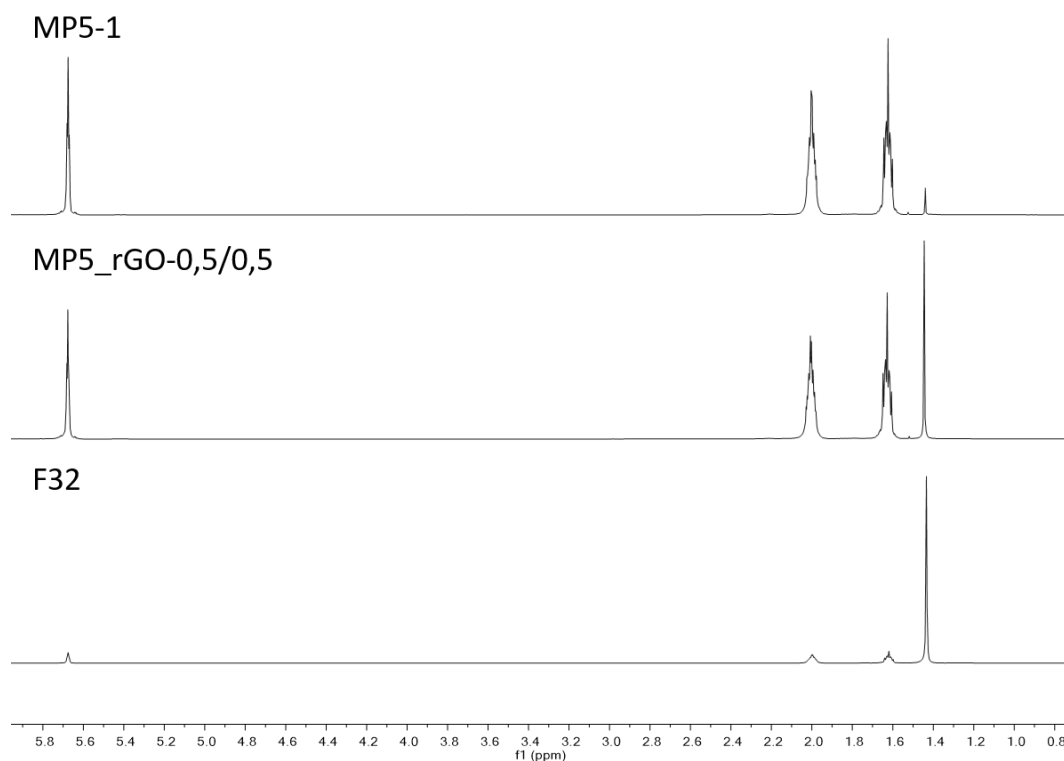


Abbildung 39: ^1H -NMR Spektren der Proben MP5-1, MP5_rGO-0,5/0,5 und F32 in CDCl_3 . Die Signale von Cyclohexen sind bei 1,62 ppm, 2,00 ppm und 5,68 ppm erkennbar. Cyclohexan zeigt ein einzelnes Signal bei 1,44 ppm.

Im Gegensatz zu anderen in TAAILs hergestellten M-NP^[88] zeigen die hier untersuchten Pt-NP nur eine verhältnismäßig geringe katalytische Aktivität. So konnte nach 6 h ein maximaler Umsatz von 61 % für die in D(-)-Fructose stabilisierte Probe F32 erreicht werden, während andere Messungen mit oder ohne rGO auch nach 21 h einen Umsatz von unter 10 % zeigen. Bei den betreffenden Proben konnte auch kein Wasserstoffverbrauch festgestellt werden, weswegen keine weitere Katalysen mit dieser Methode weiterverfolgt wurden.

Neben der Hydrierung von Cyclohexen kann als mögliche Alternative auch die Hydrierung von 4-Nitrophenol zu 4-Aminophenol mittels Natriumborhydrid (NaBH_4) durchgeführt werden, welche für Ag-NP erstmals von Pal *et al.* vorgestellt wurde^[226]. Diese Hydrierungsvariante wurde zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der Ag-, Ni- und Pt-haltigen bi- und trimetallischen NP verwendet und ist in Abbildung 40 dargestellt.

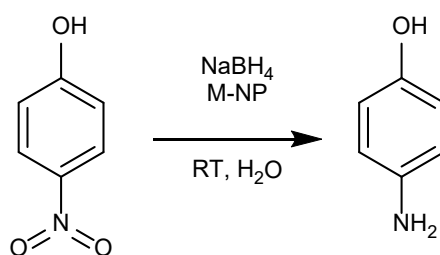


Abbildung 40: Reaktionsschema der Hydrierung von 4-Nitrophenol mit NaBH_4 und M-NP. Als M-NP wurden bi- und trimetallische NP aus Pt, Ni und/oder Ag verwendet.

Es wurden zwei verschiedene Messmethoden für die Hydrierung ausgewählt. Bei beiden Varianten wurde als Bestimmungsmethode des Reaktionsverlaufs die UV/Vis-Spektroskopie genutzt, mittels welcher die Verfärbung vom gelben Substrat zu dem farblosen Produkt quantitativ bestimmbar ist. Bei der ersten Messvariante wurde die Reaktion in einer Messküvette durchgeführt, womit durch konsequente UV/Vis-Messungen der Reaktionsverlauf über Zeit „am Ort“ (*in situ*) beobachtet werden kann. Zuerst wurde eine wässrige 4-Nitrophenol-Lösung mit einer frischen, wässrigen NaBH_4 -Lösung in einer Messküvette vermischt. Die Küvette wurde in das Spektrometer gestellt und eine verdünnte wässrige Lösung mit dispergierten Pt-NP dazugegeben. Anschließend wurde die Messkammer geschlossen und sofort die erste Messreihe mit Messintervallen von 0,5 nm im Messbereich von 200 – 500 nm gestartet. Während das Substrat ein Absorptionsmaximum bei 400 nm aufweist, zeigt 4-Aminophenol in diesem Bereich keine Absorption, welches stattdessen ein Adsorptionsmaximum bei ~295 nm besitzt. Die 1-minütigen Messungen wurden direkt hintereinander durchgeführt, sodass die Produktbildung *in situ* durch die abnehmende Intensität des Peaks bei 400 nm und durch die Zunahme des Peaks bei 295 nm verfolgt werden konnte. Sobald eine vollständige Umsetzung erreicht oder über einen Zeitraum von bis zu 20 Minuten gemessen wurde, wurde die Messreihe beendet. Als Beispiel für eine Messreihe sind in Abbildung 41 die UV/Vis-Absorptionsspektren der Messreihe von PtNiAg₂ dargestellt.

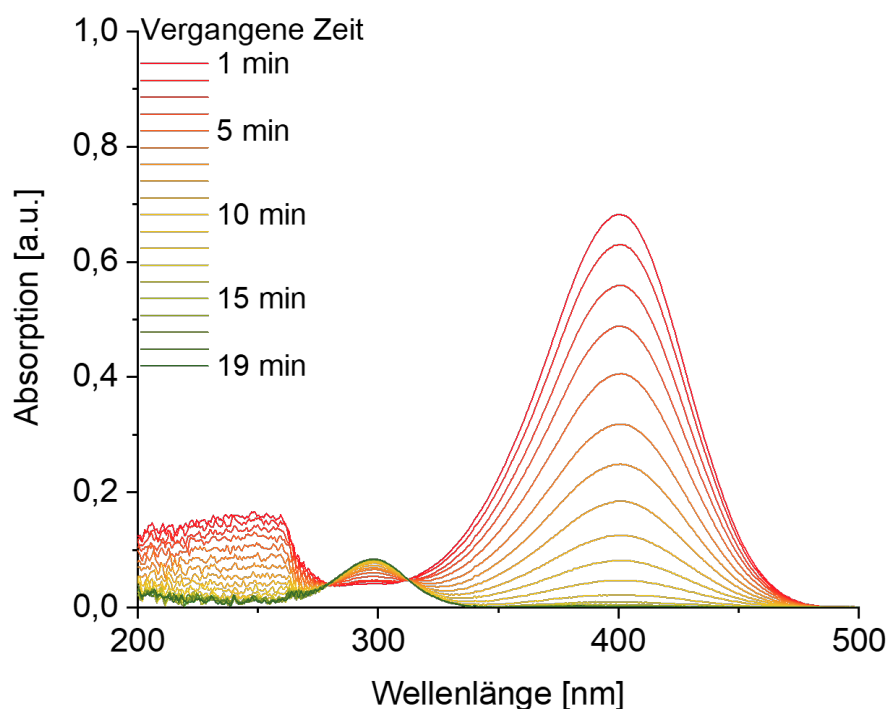


Abbildung 41: Absorptionsspektren von 200 – 500 nm der Hydrierung von 4-Nitrophenol mit Natriumborhydrid sowie PtNiAg₂ als Katalysator. Die Absorption in a.u. ist gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen. Die Basislinie der Absorption wurde so korrigiert, dass die Absorption bei 500 nm 0 beträgt.

Bei der zweiten Messvariante wurde die Reaktion in einem Becherglas durchgeführt. Dafür wurden 4-Nitrophenol, Natriumborhydrid und Wasser im Glasgefäß vorgelegt und gemischt. Anschließend wurde die M-NP-Dispersion hinzugegeben und das Becherglas im Ultraschallbad beschallt. Direkt am Reaktionsstart und in regelmäßigen Abständen von ungefähr 5 min wurden einige μL der Reaktionslösung entnommen, mit Wasser in einer Messküvette vermischt und am Spektrometer vermessen.

Neben der Ausbeute kann mittels beider Methoden auch der quantitative Umsatz pro Zeit pro Katalysatormenge als TOF-Wert berechnet werden. Für die Bestimmung des Umsatzes im Verlauf der Reaktion wurde die Stärke der Absorption bei 400 nm verwendet. Um externe Einflüsse, wie durch NaBH_4 hervorgerufene Gasbildung oder durch rGO bedingte Trübung der Reaktionslösung, zu maskieren, wurde bei jeder Messung die Basislinie der Absorption über das gesamte Spektrum um einen gewissen Betrag so angepasst, dass bei 500 nm die Absorption 0 beträgt. Aufgrund des Lambert-Beerschen Gesetzes kann angenommen werden, dass die Intensität der Absorption proportional zu der Substratkonzentration ist. Durch Normierung der Absorption in Abhängigkeit zur anfänglichen Absorption des Substrates kann somit der prozentuale Umsatz im Verhältnis zu der Startkonzentration zwischen jeder Messung bestimmt werden. Mittels Formel 1

und Formel 4 kann anschließend der TOF-Wert für die jeweilige Probe minutenweise bestimmt werden.

$$\text{TOF} = n_{\text{Prod}} n_{\text{Cat}}^{-1} t^{-1} \quad \text{Formel 1}$$

$$n_{\text{Cat}}^{-1} = m_{\text{Pt}} M_{\text{Pt}}^{-1} + m_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}}^{-1} + m_{\text{Ag}} M_{\text{Ag}}^{-1} \quad \text{Formel 4}$$

Für die ersten Messwerte der Messreihen ist ein konstanter Umsatz des 4-Nitrophenols über mehrere Minuten erkennbar, welcher folglich zu ähnlichen TOF-Werten führt. Dieser Bereich wurde für jede Probe repräsentativ zur Berechnung des TOF-Wertes der gesamten bi- bzw. trimetallischen Proben ausgewählt. Eine Übersicht über die repräsentativen TOF-Werte der untersuchten Proben ist in Tabelle 14 angegeben.

Die zweite Messvariante zeigt bis zu um 2 Größenordnungen höhere TOF-Werte im Vergleich zur ersten Messvariante, was unter anderem auf die Nutzung der Ultraschallmethode zurückzuführen ist. Generell zeigen NiAg-NP für die Hydrierungsreaktion eine geringe Aktivität mit einem maximalen TOF-Wert von $0,11 \text{ ms}^{-1}$, während bei den anderen Metallverhältnissen die Proben besonders aktiv sind, welche einen Pt-Anteil von mindestens 59 % aufweisen. Letztere weisen für die erste Messvariante mit den Proben PtNi2 $1,62 \text{ ms}^{-1}$, PtAg1 $4,33 \text{ ms}^{-1}$ und PtNiAg5 $26,96 \text{ ms}^{-1}$ die jeweils höchsten Werte für ihre Metallmischungen auf. Für die zweite Messvariante zeigen PtNi2 und PtAg4 mit jeweils $548,50 \text{ ms}^{-1}$ und $574,27 \text{ ms}^{-1}$ mehr als doppelt so hohe TOF-Werte als die trimetallischen Proben PtNiAg5 und PtNiAg9 mit jeweils $264,07 \text{ ms}^{-1}$ und $116,78 \text{ ms}^{-1}$. Der für Probe PtNiAg5 erhaltene TOF-Wert ist, unabhängig von der Messvariante, zudem deutlich höher als der für die Probe PtNiAg9 erhaltene TOF-Wert, trotz des gleichen Metallverhältnisses. Weitere eindeutige Trends sind nur schwer erkennbar, da die Proben ähnliche TOF-Werte untereinander unabhängig vom jeweiligen Metallverhältnis aufweisen. Weitere Messungen nach der zweiten Messvariante wurden nicht weiterverfolgt.

Tabelle 14: TOF-Werte der bi- und trimetallischen NP als Katalysator für die Hydrierung von 4-Nitrophenol.

Probennummer	Metallanteil [%] ¹	Messmethode ²	TOF [ms ⁻¹]
NiAg			
NiAg16	-/43/57	1	0,11
NiAg17	-/43/57	1	0,17
NiAg18	-/80/20	1	0,04
NiAg19	-/20/80	1	0,02
NiAg21	-/42/58	1	0,02
NiAg22	-/61/39	1	0,02
NiAg23	-/81/19	1	0,11
PtNi			
PtNi2	75/25/-	1	1,62
PtNi2	75/25/-	2	548,50
PtAg			
PtAg1	20/-/80	1	4,33
PtAg4	80/-/20	1	2,80
PtAg4	80/-/20	2	574,27
PtNiAg			
PtNiAg1	10/30/60	1	0,82
PtNiAg2	20/20/60	1	1,09
PtNiAg3	31/10/59	1	2,02
PtNiAg5	60/30/10	1	26,96
PtNiAg5	60/30/10	2	264,07
PtNiAg6	19/61/20	1	0,25
PtNiAg7	3/29/68	1	0,41
PtNiAg8	33/34/33	1	0,82
PtNiAg9	59/30/11	1	6,27
PtNiAg9	59/30/11	2	116,78
PtNiAg10	20/60/20	1	0,74

¹: Erwarteter, molarer Anteil der Metalle in den M-NP Proben in Abhängigkeit der Mengen an verwendeten Präkursoren in Prozent. Die Metalle werden in der Reihenfolge Pt, Ni und Ag beschrieben. ²: Die Messmethoden sind in derselben Reihenfolge wie im Haupttext erwähnt: Bei Messmethode 1 wird die Katalyse in der Messküvette und bei Messmethode 2 in einem separaten Becherglas durchgeführt.

4.2.2 Elektrochemische Messungen

Die Pt-NP-Proben DMP5_rGO-2/1, MP9-2 und M4-1, welche im Rahmen des Projektes „The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts“ (Abschnitt 3.1) hergestellt wurden, wurden an der Forschungszentrum Jülich GmbH bezüglich ihrer Aktivität für die ORR untersucht. Die Probenbezeichnungen sind in Übereinstimmung mit denen der Veröffentlichung und wurden analog zu den in Abschnitt 3.1 vorgestellten elektrochemischen Messungen vorbereitet sowie untersucht (siehe auch Abschnitt 6.2.5). Abweichend wurde bei diesen

Proben, sofern kein rGO bei der Synthese dazugegeben wurde, als Kohlenstoffträgermaterial Vulcan XC-72R bei der Tintenherstellung nachträglich hinzugefügt (siehe Abschnitt 6). Die Cyclovoltammogramme (CV) und „linear sweep“ Voltammogramme (LSV) der hergestellten Pt-NP sind in Abbildung 42 dargestellt.

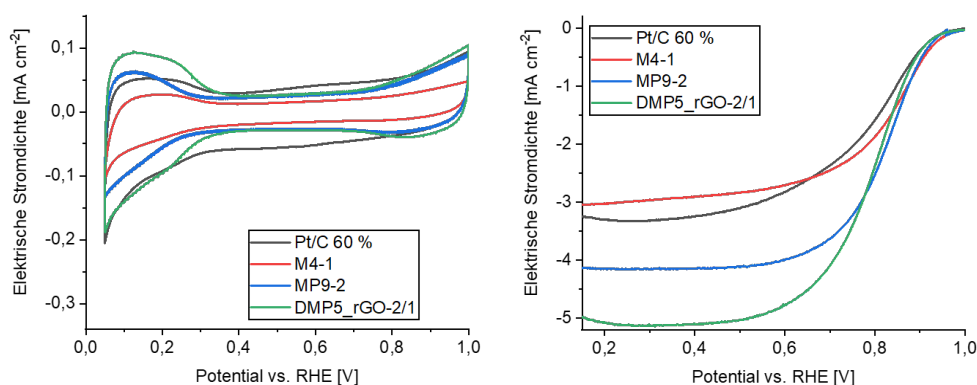


Abbildung 42: CV (links) und LSV (rechts) der Proben DMP5_rGO-2/1, MP9-2, M4-1 und dem Standardmaterial Pt/C 60 %. Die elektrische Stromdichte in mA cm^{-2} ist gegen das Potential in V_{RHE} angegeben.

Im CV sind die Bereiche von 0 – 0,4 V_{RHE} und bei 0,8 – 0,9 V_{RHE} für die ORR von Bedeutung, da der Erste die Wasserstoffadsorption sowie –desorption und der Zweite die Sauerstoffreduktion der beschichteten Elektroden beschreiben. Bei Pt/C 60 % und M4-1 sind nur geringe Ausprägungen jener Peaks zu beobachten, während bei den Proben MP9-2 und DMP5_rGO-2/1 besonders im Bereich von 0 – 0,3 V_{RHE} eine erhöhte elektrische Stromdichte festgestellt werden kann, womit bei diesen Proben eine höhere Aktivität als beim Vergleichsmaterial vermutet werden kann. Die gemessenen LSVs unterstützen dies, da bei jenen durch die stärkere negative elektrische Stromdichte im Bereich 0,2 – 0,5 V_{RHE} auf eine bessere Verfügbarkeit der Elektrodenoberfläche geschlossen werden kann. Die Überspannung der LSV-Messungen im Bereich 0,9 V_{RHE} ist in Tabelle 15 angegeben und wird häufig als Referenzpunkt über die Leistungsfähigkeit des Elektrokatalysators ausgewählt^[202]. Alle Proben weisen eine geringfügig höhere elektrische Stromdichte als das Vergleichsmaterial mit -0,39 V_{RHE} auf, worunter M4-1 mit -0,60 V_{RHE} die Höchste besitzt.

Tabelle 15: Elektrische Stromdichte der gemessenen Proben bei einem Potential von 0,9 V_{RHE} .

Probe	Elektrische Stromdichte bei 0,9 V_{RHE} [mA cm^{-2}]
Pt/C 60 %	-0,39
M4-1	-0,60
MP9-2	-0,55
DMP5_rGO-2/1	-0,41

Zwei Pt-NS Proben, S50 und F50, aus der in Abschnitt 3.2 präsentierten Veröffentlichung „*Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation*“ wurden auf ihre katalytische Aktivität für die HER untersucht, um die generelle Eignung der Pt-NS für elektrochemische Anwendungen zu überprüfen. In Abbildung 43 sind die gemessenen CV und LSV dargestellt. Beide Proben erreichen im gewählten Messbereich keine elektrische Stromdichte von 10 mA cm^{-2} und zeigen somit nahezu keine elektrochemische Aktivität. Es wurde daher auf weitere Untersuchungen verzichtet.

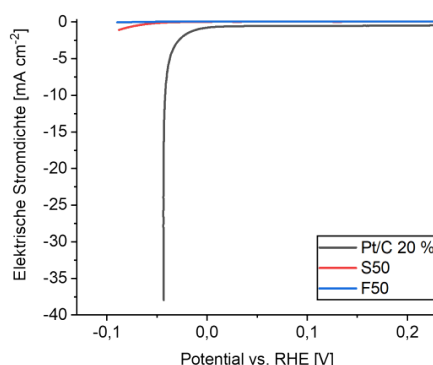


Abbildung 43: LSV der Proben S50, F50 sowie des Referenzmaterials Pt/C 20 % für die HER. Die elektrische Stromdichte in mA cm^{-2} ist gegen das Potential in V_{RHE} angegeben.

Die Proben der in Abschnitt 3.3 präsentierten Publikation „*Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation*“ wurden auf ihre ORR Aktivität an der „*School of Chemical Engineering and Technology*“ der Sun Yat-sen Universität in Zhuhai untersucht. Die Probenbezeichnungen sind in Übereinstimmung mit denen der Veröffentlichung getroffen worden. In Abschnitt 6.2.5 sind die exakten Parameter angegeben. Die CVs und LSVs der Proben sind in Abbildung 44 dargestellt, wobei bei diesen Proben jedoch keine elektrokatalytische Aktivität feststellbar war. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre eine starke Agglomeration der NP, wie sie auch in den TEM-Aufnahmen beobachtet werden konnte. Da eine hohe spezifische Oberfläche für elektrochemische Reaktionen von entscheidender Bedeutung ist, könnte diese durch die vorliegende Agglomeration stark reduziert worden sein. Die Stärke der im TEM erkennbaren Agglomeration war bei den Proben M4-1 und MP9-2 deutlich geringer (siehe Abschnitt 3.1), weshalb diese für die ORR trotzdem genutzt werden können. Aufgrund der geringen Aktivität der Proben wurden keine weiteren elektrochemischen Messungen durchgeführt.

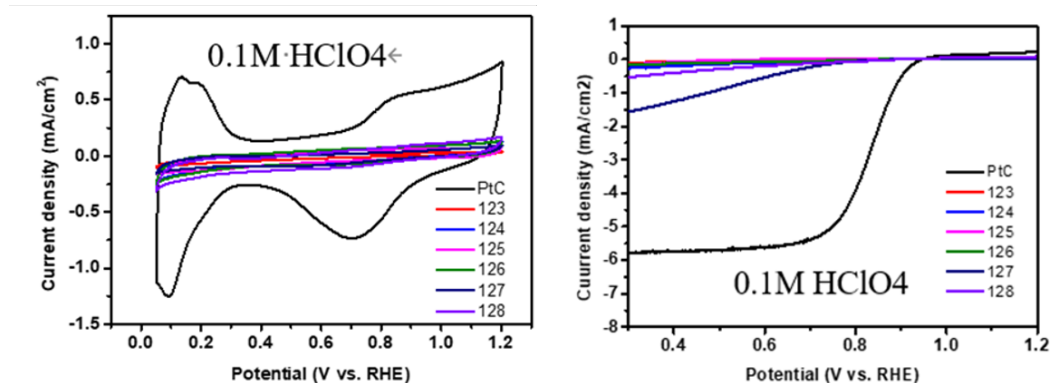


Abbildung 44: Elektrochemische ORR-Messungen der Proben 123 (PP4), 124 (MPP4), 125 (BPP4), 126 (MOPP4), 127 (pMP4), 128 (DFP4) und dem Vergleichsmaterial Pt/C 20 %. Rechts sind die CV- und links die LSV-Messungen dargestellt.

Zuletzt wurden die PtNiAg-trimetallischen Proben PtNiAg13 und PtNiAg16 auf ihre Aktivität bezüglich der ORR untersucht. Bei diesen Messungen wurde der Potentiostat des AK Janiak verwendet und der auf der Elektrode aufgebrachte Pt-Gehalt für die Proben modifiziert. Bei PtNiAg13 wurde eine Beladung von $10 \mu\text{g}_{\text{Pt}}$ und bei PtNiAg16 eine Beladung von $10 \mu\text{g}_{\text{Pt}}$ sowie $20 \mu\text{g}_{\text{Pt}}$ ausgewählt. Die Proben wurden im Vergleich zu einem Pt/C 20 % Referenzmaterial mit einer Elektrodenbeladung von $20 \mu\text{g}_{\text{Pt}}$ untersucht. Die gemessenen LSVs sind in Abbildung 45 dargestellt. In der rechten Abbildung werden zusätzlich die gemessenen elektrischen Stromdichten bei $0,9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ genauer betrachtet, dessen Werte in Tabelle 16 angegeben werden.

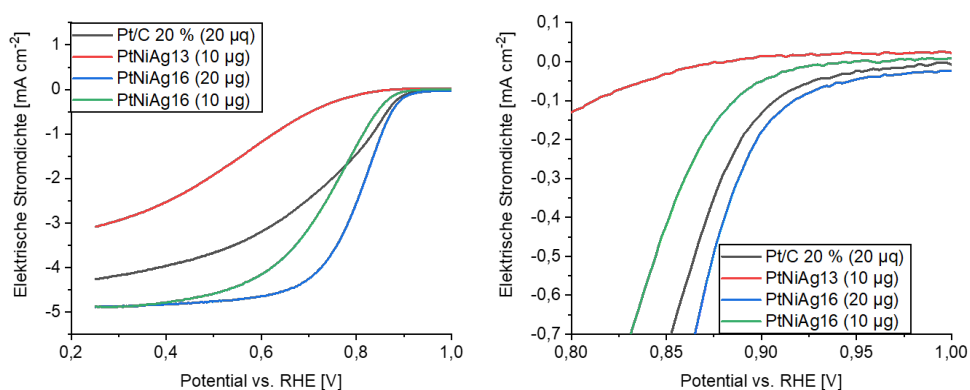


Abbildung 45: LSV-Messungen der trimetallischen Proben PtNiAg13 und PtNiAg16 im Vergleich zum Pt/C 20 % Referenzmaterial. Die elektrische Stromdichte in mA cm^{-2} ist gegen das Potential in V_{RHE} angegeben.

Die Probe PtNiAg13 besitzt im Vergleich zum Referenzmaterial eine deutlich verringerte elektrische Stromdichte bei $0,3 \text{ V}_{\text{RHE}}$ und bei $0,9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ keine Aktivität. Die Probe PtNiAg16 besitzt bei beiden Messungen eine höhere elektrische Stromdichte bei $0,3 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Bei $0,9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ weist die Probe bei einer Elektrodenbeladung von $20 \mu\text{g}_{\text{Pt}}$ eine höhere elektrische Stromdichte von $-0,18 \text{ mA cm}^{-2}$ und bei einer Elektrodenbeladung von $10 \mu\text{g}_{\text{Pt}}$ eine

deutlich geringere elektrische Stromdichte von $-0,05 \text{ mA cm}^{-2}$ im Vergleich zu der Referenz auf. Da der Einfluss verschiedener Syntheseparameter auf die gemessenen Stromdichten nicht hinreichend untersucht werden konnte, wurden keine weiteren elektrochemischen Messungen durchgeführt.

Tabelle 16: Elektrische Stromdichte der gemessenen Proben bei einem Potential von $0,9 V_{\text{RHE}}$.

Probe	Elektrodenbeladung [μg_{Pt}]	Elektrische Stromdichte bei $0,9 V_{\text{RHE}}$ [mA cm^{-2}]
Pt/C 20 %	20	-0,13
PtNiAg13	10	-0,01
PtNiAg16	20	-0,18
PtNiAg16	10	-0,05

4.3 Charakterisierung der ILs

Die in dieser Arbeit verwendeten ILs wurden überwiegend in den entsprechenden Veröffentlichungen bzw. von der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Strassner charakterisiert. Eine Ausnahme hiervon bildet die Karl-Fischer-Titration (KFT), deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle 17 dargestellt sind. Die Probenbezeichnungen sind in Übereinstimmung mit denen der Veröffentlichung „*Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation*“ getroffen worden. Mit der KFT kann der Wassergehalt der IL in ppm angegeben werden und liegt für alle untersuchten ILs über 1000 ppm. Bei diesen Werten kann davon ausgegangen werden, dass größere Spuren von Wasser noch in der IL vorhanden ist und bei inerten Reaktionen zu Störungen führen kann. Da die durchgeführten Synthesen alle Wasser unempfindlich sind, wurde eine weitere Trocknung der ILs nicht durchgeführt.

Tabelle 17: Mittels KFT bestimmter Wassergehalt der ILs. Aufgrund des großen Spurenanteils von Wasser wurden die erhaltenen Werte gerundet.

IL	Wassergehalt [ppm]
pMP4	>2000
MP11	~1500
MOP4	>2000
BP4	>2000
BP5	~1500
DFP4	>2000
PP4	~1300
MPP4	~1700
MOPP4	~1300
BPP4	~1500

5 Zusammenfassung

Das grundlegende Ziel der in dieser Dissertation präsentierten Forschungsschwerpunkte stellte die Anwendung von Pt-NP da, welche mittels mikrowellenunterstützter Synthesen in ILs, mit und ohne Zuhilfenahme von verschiedenen Additiven, hergestellt wurden. Die Morphologie und Größe der synthetisierten NP wurde untersucht und anschließend die katalytischen Fähigkeiten vorgestellt.

Der erste Forschungsschwerpunkt umfasste die Synthese und den Vergleich von Pt-NP in verschiedenen TAAILs zu ihren rGO-haltigen Gegenständen, welche im weiteren Verlauf als Pt-NP_rGO bezeichnet wurden. Die Ergebnisse wurden in der Veröffentlichung „*The Facile Deposition of Pt Nanoparticles on Reduced Graphite Oxide in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids for ORR Catalysts*“ präsentiert^[220].

Als Präkursor wurde (MeCp)PtMe₃ eingesetzt. Dieser kann thermal unter relativ milden Bedingungen zu reinem Pt und flüchtigen Nebenprodukten zersetzt werden^[70]. Dies bietet den Vorteil, dass letztere die NP Oberfläche sowie TAAIL Lösung nicht verunreinigen^[227]. Die verwendeten TAAILs besaßen am Imidazolium-Kation in N1- und N3-Position eine Alkylkette mit 4 – 11 Kohlenstoffen und eine funktionalisierte Phenylgruppe. Als weitere funktionelle Gruppen des Arylrests wurden Methoxy- (C4-Position), Methyl- (C2-Position) und Dimethylgruppen (C2- und C4-Position) verwendet. Alle ILs, bis auf [BMIm][NTf₂], wurden von Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* von der Technischen Universität Dresden zur Verfügung gestellt und charakterisiert. Von Herrn Prof. Dr. *Rolf Mülhaupt* von der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg wurde rGO zur Verfügung gestellt.

Die mikrowellenunterstützte Synthese der NP wurde mit verschiedenen wt% von Pt in der IL-Lösung bei 200 °C für 10 min durchgeführt. Die Darstellung der Pt-NP_rGO verlief analog, wobei zusätzlich rGO in verschiedenen wt% zur IL zugesetzt wurde. Die mittels PXRD und TEM bestimmten Kristallit- und Partikelgrößen waren zwischen 2 – 6 nm groß, womit eine effektive Stabilisierung von Pt-NP in TAAILs erkennbar war. NP, die in TAAILs mit Methoxy-funktionalisierten Phenylgruppen und Undecylketten des Imidazolium-Kations hergestellt wurden, wiesen mit einer Partikelgröße von bis zu 11 nm die höchsten Größen auf. Hiervon abgesehen ließ sich kein klarer Trend bezüglich der erhaltenen Partikelgröße in Abhängigkeit der IL oder dem Zusatz von rGO feststellen.

Im Gegensatz zu den rGO freien Pt-NP Proben, bei welchen die NP größere Agglomerate bildeten und von einer dünnen IL-Schicht umgeben waren, lagen die Pt-NP_rGO fein verteilt auf der Oberfläche des rGO vor. Die verschiedenen TAAILs sowie die verwendeten

wt% Pt bzw. das rGO zeigten keinen weitergehenden Einfluss auf diese Beobachtungen. Die NP-Proben zeigten eine hohe Stabilität und wiesen in TEM-Aufnahmen auch nach einer einjährigen Lagerung keine erkennbaren Änderungen in Größe oder Agglomeration auf. Eine Auflistung der behandelten Proben sowie einige für die Proben stellvertretenden TEM-Aufnahmen sind jeweils in Tabelle 18 und Abbildung 46 angegeben bzw. dargestellt.

Tabelle 18: Partikelgrößen der Pt-NP und Pt-NP_rGO der ersten Veröffentlichung^[220].

Probenbezeichnung	Verwendete TAAIL	wt% Pt und rGO ¹	Partikelgröße [nm]
MP4-1	[Ph ₂ -MeImC ₄][NTf ₂]	1	5 ± 1
MP4_rGO-1/1	[Ph ₂ -MeImC ₄][NTf ₂]	1/1	3 ± 1
MP5-1	[Ph ₂ -MeImC ₅][NTf ₂]	1	4 ± 1
MP5_rGO-2/1	[Ph ₂ -MeImC ₅][NTf ₂]	2/1	2 ± 1
MP9-1	[Ph ₂ -MeImC ₉][NTf ₂]	1	4 ± 1
MP9-2	[Ph ₂ -MeImC ₉][NTf ₂]	2	2 ± 1
MP9_rGO-1/0,5	[Ph ₂ -MeImC ₉][NTf ₂]	1/0,5	3 ± 1
MP11_rGO-1/1	[Ph ₂ -MeImC ₁₁][NTf ₂]	1/1	5 ± 1
DMP5_rGO-1/1	[Ph _{2,4} -MeImC ₅][NTf ₂]	1/1	5 ± 1
DMP9-1	[Ph _{2,4} -MeImC ₉][NTf ₂]	1	3 ± 1
DMP9_rGO-1/1	[Ph _{2,4} -MeImC ₉][NTf ₂]	1/1	6 ± 1
DMP11_rGO-1/1	[Ph _{2,4} -MeImC ₁₁][NTf ₂]	1/1	3 ± 1
MOP5-1	[Ph ₄ -OMeImC ₅][NTf ₂]	1	2 ± 1
MOP5_rGO-1/1	[Ph ₄ -OMeImC ₅][NTf ₂]	1/1	5 ± 1
MOP9_rGO-1/1	[Ph ₄ -OMeImC ₉][NTf ₂]	1/1	10 ± 2
MOP11-1	[Ph ₄ -OMeImC ₁₁][NTf ₂]	1	10 ± 2
MOP11_rGO-1/0,5	[Ph ₄ -OMeImC ₁₁][NTf ₂]	1/0,5	3 ± 1

¹: Die wt% der Pt-NP und rGO werden auf das Gewicht der verwendeten TAAIL bezogen. Für die Pt-NP_rGO Proben werden beide Angaben voneinander durch ein „/“ getrennt.

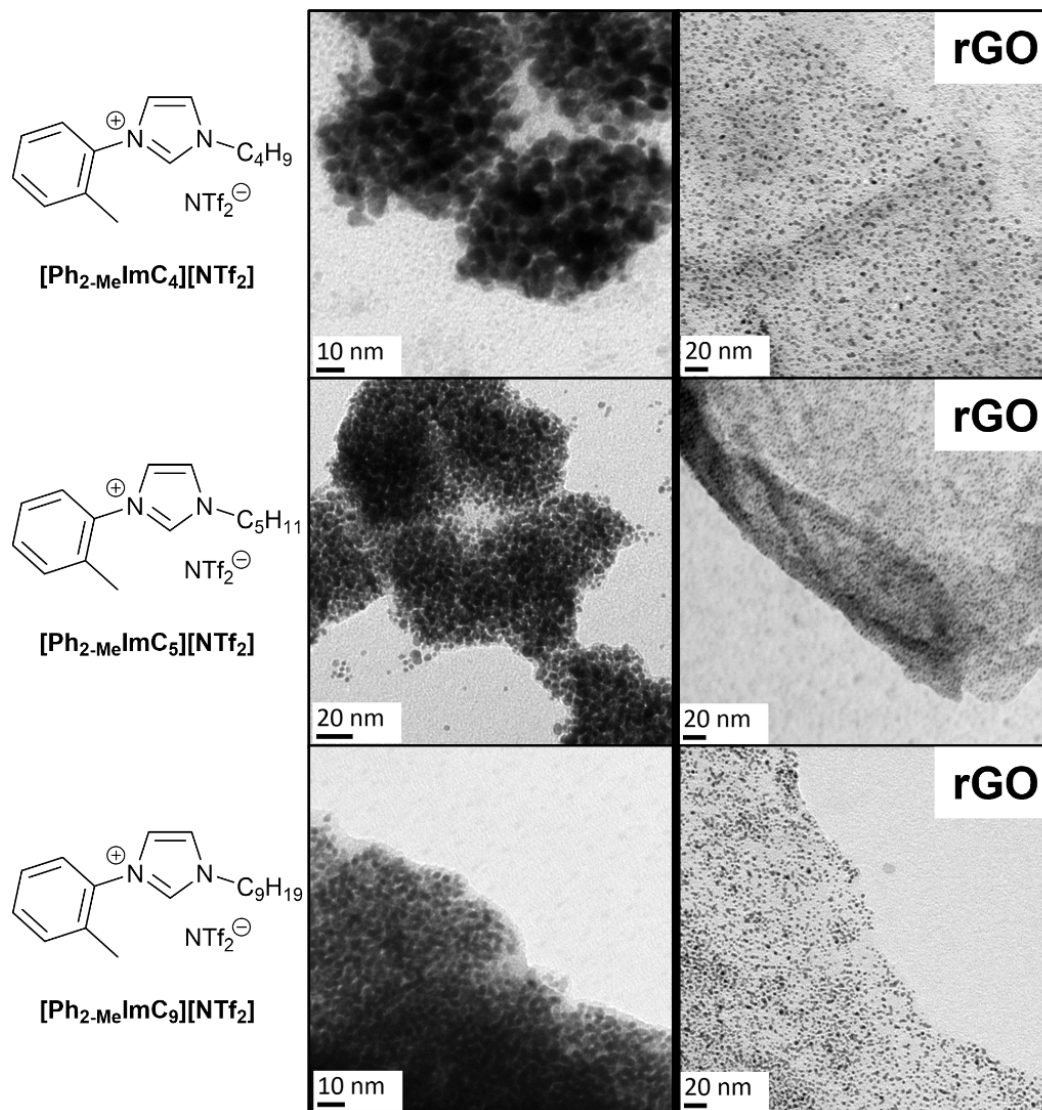


Abbildung 46: TEM-Aufnahmen einiger Pt-NP und Pt-NP_rGO Proben in drei verschiedenen TAAILs des ersten Forschungsschwerpunktes. Von oben nach unten wurden die ILs auch als MP4, MP5 und MP9 bezeichnet. Grafik kopiert aus Woitassek et al.^[220].

Einige ausgewählte Pt-NP_rGO Proben wurden auf ihre elektrokatalytischen Eigenschaften hinsichtlich der ORR im Vergleich zum Standardmaterial Pt/C 60 % untersucht. Die katalytische Aktivität der Pt-NP_rGO Proben wurde mittels der berechneten ECSA und der MA erfasst, welche aus den gemessenen CV und LSV berechnet wurden. Die Werte der ECSA lagen zwischen 16 ± 5 und $55 \pm 2 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ und waren im Durchschnitt ähnlich zu dem des Referenzmaterials Pt/C 60 % mit $36 \pm 11 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$. Die Werte der MA der vermessenen Proben lagen zwischen 61 ± 13 und $101 \pm 4 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ und waren folglich bis zu doppelt so hoch wie jene von Pt/C 60 % mit $45 \pm 7 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$. Die Pt-NP zeigten somit eine hohe elektrochemische Aktivität. Als exemplarisches Beispiel wurde die Probe MP4_rGO-1/1 zudem auf ihre katalytische Stabilität über 5000 CV Zyklen untersucht. Die anschließend gemessene MA nahm um 45 % ab. Die Probe MP4_rGO-1/1

war somit stabiler als Pt/C 60 %, dessen MA um 60 % abnahm. Die Graphen der CV- und LSV-Methoden sowie ein Vergleich der ECSA und MA sind in Abbildung 47 dargestellt.

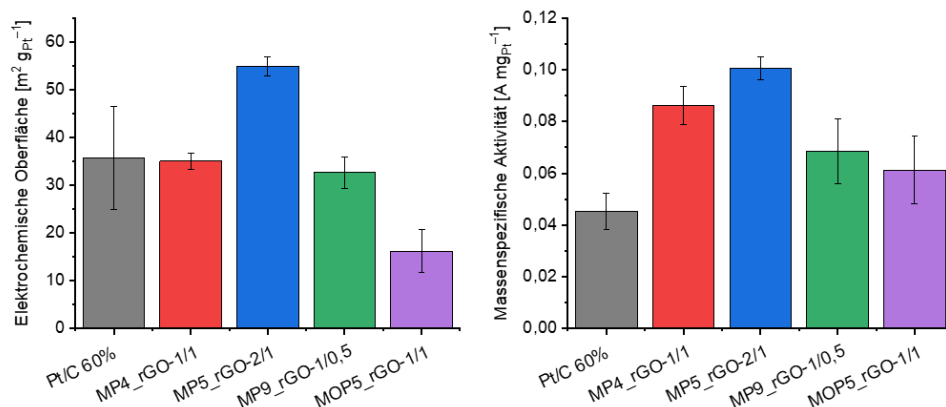


Abbildung 47: Berechnete ECSA und MA der Pt-NP_rGO Proben sowie der Pt/C 60 % Referenz. Die Abbildungen wurden in Anlehnung an die Messergebnisse von Woitassek et al. erstellt^[220].

Zusammenfassend konnte gemeinsam mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* somit der Nutzen von TAAIs und rGO für die Herstellung und Stabilisierung elektrochemisch aktiver Pt-NP mit höherer Aktivität als von erwerblich verfügbarem Pt/C 60 % gezeigt werden.

Im Rahmen der zweiten Veröffentlichung mit dem Titel „*Sweet, Sugar-Coated Hierarchical Platinum Nanostructures for Easy Support, Heterogenization and Separation*“ wurden in geteilter Autorenschaft mit Herrn Dr. *José Moya-Cancino* Pt-NP in mikrowellenunterstützten Synthesen in der IL [BMIm][NTf₂] mit den Sacchariden Saccharose und D(-)-Fructose durchgeführt^[183]. Die Saccharide dienten für die Pt-NP dabei als Reduktionsmittel sowie als Stabilisierungsreagenzien, die deren Agglomerationsverhalten beeinflussen. Die Reaktionslösungen wurden dabei für 10 min bei 200 °C erhitzt. Die beiden Saccharide wurden in unterschiedlichen Verhältnissen zu dem Pt-Präkursor H₂PtCl₆*6 H₂O eingesetzt, dessen exakte Verhältnisse nachträglich mittels der AAS bestimmt wurden. PXRD Messungen zeigten die Bildung kristalliner Pt-NP mit Kristallitgrößen von durchschnittlich 10 nm. Die zwei Saccharose Proben S13 und S25 (Metallgehalt von jeweils 13 % und 25 %) und die zwei D(-)-Fructose Proben F14 und F32 (Metallgehalt von jeweils 14 % und 32 %) wurden genauer mit TEM untersucht, deren Aufnahmen in Abbildung 48 dargestellt sind. Die Pt-NP bildeten gleichmäßig große Agglomerate NS aus, deren Größe abhängig vom verwendeten Saccharid war. Mehrere NS waren zusammen von einer dünnen Schicht umgeben, welche überwiegend aus den Sacchariden gebildet wurde. Die NS besaßen Partikelgrößen einzelner NP und Agglomeratgrößen von jeweils durchschnittlich 9 nm und 65 nm für Saccharose-haltige NP und jeweils durchschnittlich 10 nm und 38 nm für D(-)-Fructose-haltige NP.

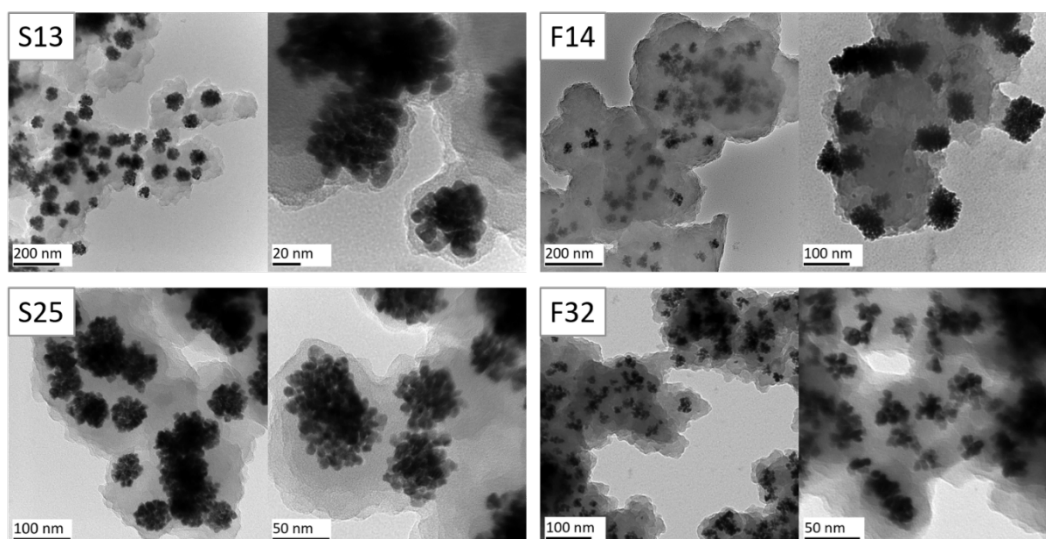


Abbildung 48: TEM-Aufnahmen der hergestellten NS S13, S25, F14 und F32^[183]. Die NS sind von einer Schicht umgeben, welche überwiegend aus den verwendeten Sacchariden besteht.

Neben dem Pt-Präkursoren können auch die anderen Reaktionsteilnehmer, wie die Saccharide, reagieren. Die Beschaffenheit der Saccharide wurde aus diesem Grund mithilfe verschiedener Analytikmethoden, wie GPC, Matrix-assistierte Laser-Desorption-Ionisierung mit Flugzeitanalyse (MALDI-TOF, wobei TOF = *time of flight*) MS, IR, NMR, TGA, CHNS Elementaranalyse und Polarimetrie, nach einer Erhitzung auf 200 °C für 10 min genauer untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass eine Dehydratation der Saccharide stattfindet. Mittels der GPC und MALDI-TOF MS war zudem die Bildung von Oligomeren mit Molmassen/Ladungsverhältnissen von über 1000 m/z feststellbar. Schwerlösliche Rückstände deuteten zudem auch auf die partielle Bildung von Kohlenstoff hin.

Die Pt-NS wurden im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität für die Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan untersucht. Als generelle Messmethode wurden Mikrowellenreaktionen nach Marquardt *et al.* durchgeführt, bei welcher die Edukte und die Pt-NS als Katalysator ohne weiteres Lösungsmittel bei 200 °C für 5 min erhitzt wurden^[55]. Bei der Reaktion wurden fast ausschließlich ein *trans*-Distal- und ein Proximalprodukt gebildet, bei welchen die Phenyl- und die Triethylsilylgruppe auf der gegenüberliegen bzw. auf derselben Seite der C=C Doppelbindung substituiert waren. Das *cis*-Distalprodukt wurde bei dieser Reaktion nicht gebildet. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 49 dargestellt.

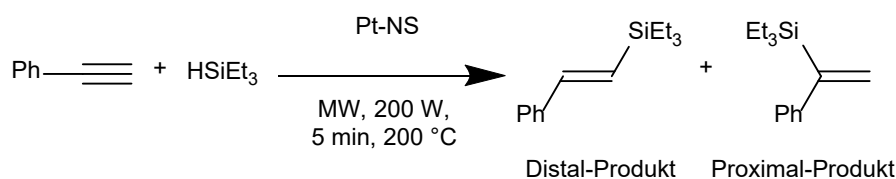


Abbildung 49: Schematische Darstellung der Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan in Anlehnung an Woitassek et al.^[183]. Es werden bei der Reaktion ein Distal- und ein Proximalprodukt gebildet.

Die Reaktion zeigte für die Proben S13, S25, F14 und F32 eine nahezu vollständige Umsetzung der Edukte, wobei das molare Verhältnis des Distal- zu dem Proximalprodukt zwischen 1,4/1 – 2,1/1 betrug. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst^[183]. Aufgrund der geringen eingesetzten Mengen an Pt-NS im Verhältnis zu der Menge an umgesetzten Edukten sowie der sehr geringen Reaktionszeit konnten für die Reaktionen sehr hohe TOF-Werte von bis zu $87200 \text{ mol}_{\text{produkt}} \text{ mol}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erhalten werden. Nachteilig an dem Reaktionsverfahren nach Marquardt *et al.* war jedoch die benötigte hohe Temperatur von 200°C , während die Hydrosilylierung grundsätzlich bei ca. 100°C oder geringer durchgeführt wird^[195,228]. Eine Wiederverwendung der Pt-NS für weitere Hydrosilylierungsreaktionen führte nur zu geringer Produktbildung, obwohl mittels TEM keine Änderungen des Agglomerationsgrades oder der Partikelgröße der Pt-NS festgestellt werden konnten.

Tabelle 19: Ergebnisse der Pt-NS katalysierten Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan^[183].

Pt-Katalysator	Edukt/Pt Verhältnis ¹	Umsatz [%]	Produktverhältnis ²
S13	7500	98	2,1/1
S25	3800	99	1,4/1
F14	6900	98	1,7/1
F32	3500	99	1,4/1

¹: Molares Verhältnis von Phenylacetylen zum Pt-Gehalt der eingesetzten Pt-NS. ²: Molares Verhältnis des gebildeten Distal- zum Proximalprodukt.

In dieser Veröffentlichung konnte erstmalig gezeigt werden, dass eine Kombination aus ILs und Sacchariden die Bildung geordneter Pt-NS ermöglicht, welche am Beispiel der Hydrosilylierungsreaktion für katalytische Anwendungen interessant sein können.

Die dritte wissenschaftliche Veröffentlichung wurde zusammen mit Herrn Till Strothmann erstellt und trägt den Titel „Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid Supported Synthesis of Platinum Nanoparticles and their Catalytic Activity in the Hydrogen Evolution Reaction and in Hydrosilylation“^[221]. Das Projekt befasst sich mit der mikrowellenunterstützten Synthese

von Pt-NP in neuartigen TAAILs und deren möglichen katalytischen Anwendungen. Als Neuheit im Vergleich zu den TAAILs des ersten Forschungsprojektes wiesen die neuen TAAILs eine zusätzliche Phenylgruppe in C2 Position des Imidazolium-Kations auf. Die Kationen besaßen zudem überwiegend Butylketten, während die Phenylgruppen in N1 Position des Imidazoliumringes zusätzlich in *para*-Position bromiert vorliegen konnten. Als weitere Methode, den Agglomerationsgrad der NP zu beeinflussen, wurde EG in einigen Synthesen als Reduktions- und Stabilisierungsreagenz verwendet, wobei in diesen Fällen K_2PtCl_6 als Präkursor verwendet wurde. Die Synthesen ohne EG wurden mit $(MeCp)PtMe_3$ als Präkursor durchgeführt. Die TAAILs wurden von der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. *Thomas Strassner* zur Verfügung gestellt.

Die TAAILs wurden überwiegend bereits von Biller *et al.* charakterisiert^[229]. Zur Ergänzung dieser Daten wurden IC und TGA-Messungen der TAAILs durchgeführt, um ihre Eignung für die Mikrowellensynthesen festzustellen. Anionenreinheiten von mindestens 97 % wurden gemessen und gaben folglich eine hohe Reinheit der ILs an. Mittels der TGA wurden Zersetzungstemperaturen von über 394 °C detektiert, womit alle TAAILs für die Mikrowellensynthesen geeignet waren.

Die Synthesen der EG-freien Pt-NP, welche in der Veröffentlichung als (TAAIL)Pt-NP bezeichnet wurden, erfolgten bei 200 °C für 10 min, während die Synthesen der EG-unterstützten Pt-NP, auch als (EG/TAAIL)Pt-NP bezeichnet, bei 170 °C für 10 min erfolgten. Mit PXRD-Messungen konnte das Vorliegen kristalliner Pt-NP gezeigt werden, deren Kristallitgrößen für beide Pt-NP Gruppen zwischen 2 – 6 nm lag. Die mit TEM-Aufnahmen bestimmten Partikelgrößen lagen zwischen 1,8 – 5,0 nm. Die jeweilige genutzte TAAIL hatte dabei keinen erkennbaren Einfluss auf die bestimmten Größen. Die (TAAIL)Pt-NP sowie die (EG/TAAIL)Pt-NP bildeten dichte Agglomerate, wobei bei den (EG/TAAIL)Pt-NP mehr NP-Schichten überlagert waren und folglich eine stärkere Agglomeration aufwiesen. Alle Pt-NP waren von einer TAAIL-Schicht umgeben, welche bei den (TAAIL)Pt-NP mit bromierten TAAILs deutlich größer war. In Abbildung 50 sind exemplarisch einige TEM-Aufnahmen der (TAAIL)Pt-NP und (EG/TAAIL)Pt-NP dargestellt.

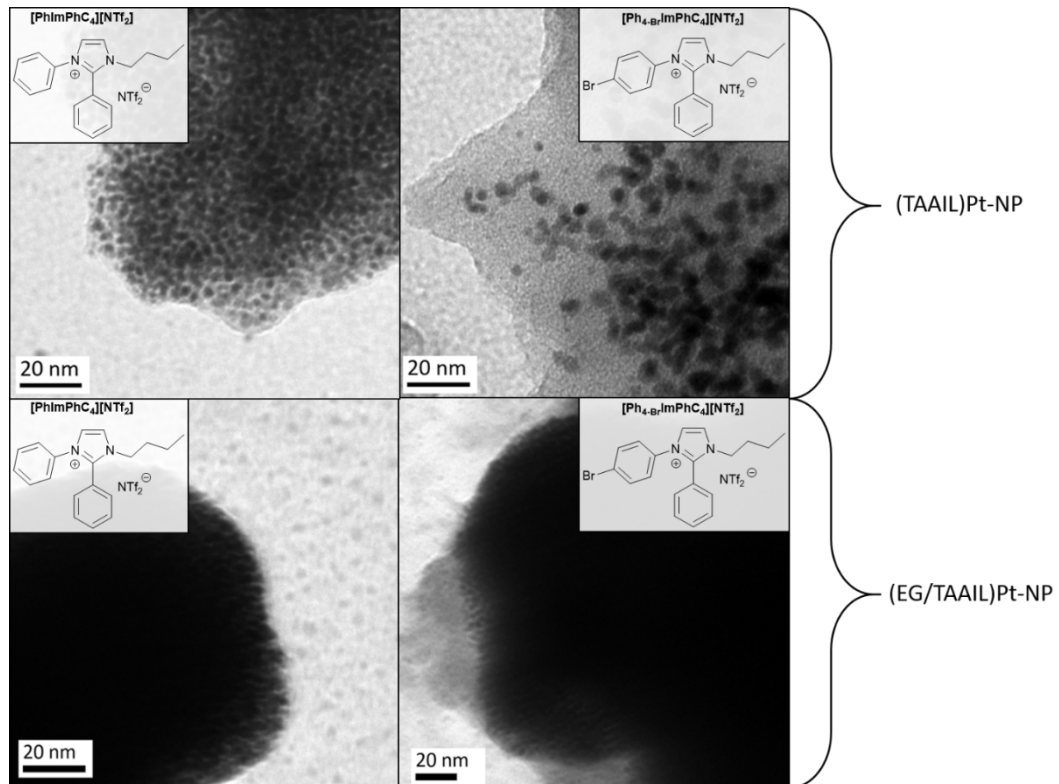


Abbildung 50: TEM-Aufnahmen der (TAAIL)Pt-NP (oben) und (EG/TAAIL)Pt-NP (unten) in den ILs $[PhImPhC_4][NTf_2]$ (Kürzel PP4, links) und $[Ph_{4-Br}ImPhC_4][NTf_2]$ (Kürzel BPP4, rechts). Abbildung wurde in Anlehnung an die Aufnahmen von Woitassek et al. erstellt^[221].

Die Pt-NP wurden als Katalysator für die HER untersucht. Während die (TAAIL)Pt-NP generell nur geringe Aktivität zeigten, benötigten einige (EG/TAAIL)Pt-NP geringere Überspannungen als das Referenzmaterial Pt/C 20 % (in der Veröffentlichung als Pt/C 20 wt% bezeichnet) um eine Stromdichte von 10 mA cm^{-2} zu erreichen. So zeigte EG-MPP4 eine Überspannung von 32 mV, welche um 10 mV geringer als die von Pt/C 20 % ist und damit für die HER vielversprechend war. Während EG-BPP4 ebenfalls eine geringe Überspannung von 39 mV zeigte, besaßen die meisten anderen (EG/TAAIL)Pt-NP Überspannungen zwischen 54 – 123 mV und lagen somit zum Teil deutlich über der Überspannung des Referenzmaterials. Die Tafelsteigungen der Pt-NP wurde ebenfalls bestimmt, welche bei EG-MPP4 und EG-BPP4 mit jeweils 20 und 24 mV dec^{-1} geringer als die von Pt/C 20 % mit 25 mV dec^{-1} war. Die anderen (EG/TAAIL)Pt-NP zeigten überwiegend ähnliche Tafelsteigungen von ca. 26 – 46 mV dec^{-1} . Nach 1000 CV Zyklen zeigten EG-MPP4 und EG-BPP4 eine höhere Überspannung als Pt/C 20 %, womit diese eine geringere Stabilität aufwiesen. Mit chronoamperometrischen Messungen konnte nach 60 min für EG-MPP4 und EG-BPP4 eine Reduzierung der Stromdichte von jeweils 60 % und 12 % festgestellt werden. In Abbildung 51 sind die elektrochemischen Daten graphisch dargestellt.

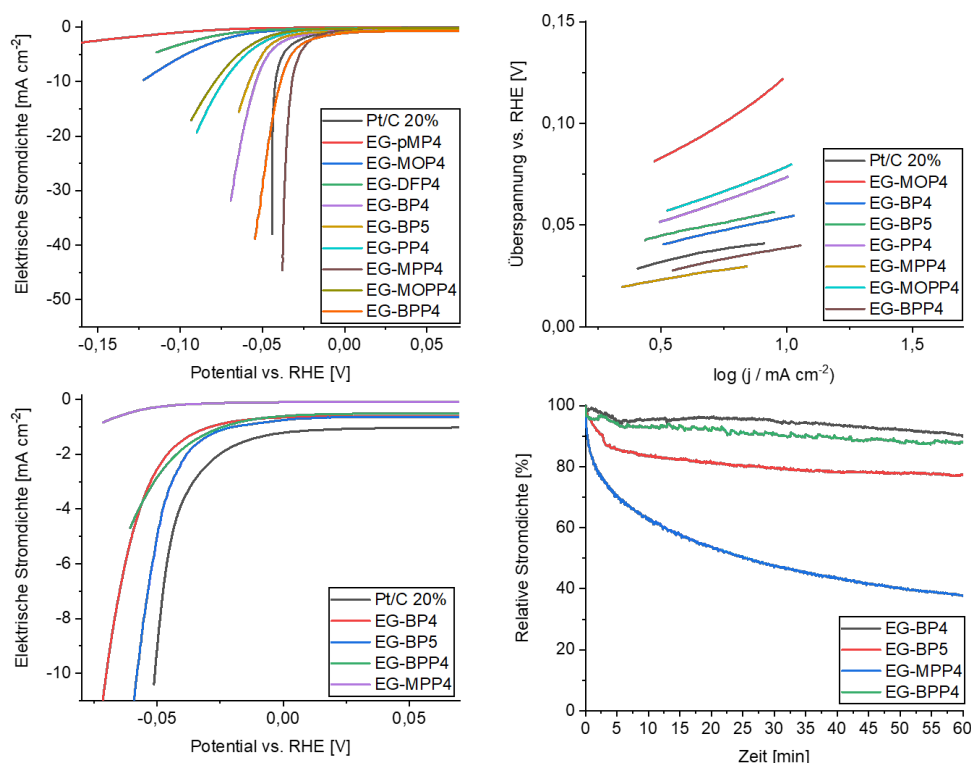


Abbildung 51: Messergebnisse der (EG/TAAIL)Pt-NP für die HER. Die Daten der Grafik entstammen der Publikation von Woitassek et al.^[221]. Links oben: CV der (EG/TAAIL)Pt-NP sowie Pt/C 20 % als Referenz. Die elektrische Stromdichte in mA cm^{-2} ist gegen das Potential in V_{RHE} angegeben. Rechts oben: Tafelsteigungen der (EG/TAAIL)Pt-NP sowie Pt/C 20 % als Referenz. Die Überspannung in V_{RHE} ist gegen den Logarithmus der elektrischen Stromdichte angegeben. Links unten: CV der aktivsten (EG/TAAIL)Pt-NP sowie Pt/C 20 % als Referenz nach 1000 CV-Zyklen. Die elektrische Stromdichte in mA cm^{-2} ist gegen das Potential in V_{RHE} angegeben. Rechts unten: Chronoamperometrische Messungen der aktivsten (EG/TAAIL)Pt-NP Proben. Die relative Stromdichte in % ist gegen die Zeit in min angegeben.

Die Pt-NP wurden im Folgenden für die mikrowellenunterstützte Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan eingesetzt, wobei die Katalysen an das Verfahren von Marquardt *et al.* angelehnt wurden^[55]. Die Pt-NP wurden dafür ohne Lösungsmittel in den flüssigen Edukten dispergiert und die Reaktionslösung erhitzt. Dabei wurde die Reaktionslösung entweder für 15 min auf 110 °C oder für 5 min auf 200 °C erhitzt. Mehrphasige Systeme, welche ILs als katalysator-haltige flüssige Phase einsetzen, sind für die Hydrosilylierung als effektive Reaktionsmedien bekannt. Dabei werden Pt-Salze eingesetzt, welche Pt-NP mit einer hohen katalytischen Aktivität während der Katalyse *in situ* bilden^[230,231]. Aus diesem Grund wurde als weitere Methode für die Hydrosilylierung statt Pt-NP der Pt-Präkursor K_2PtCl_6 in EG/TAAIL Mischungen gelöst und mit den Edukten für 15 min auf 110 °C erhitzt. Die verschiedenen Messmethoden aus der dritten Veröffentlichung sind in Abbildung 52 dargestellt. Die drei Messmethoden werden im folgenden Abschnitt als M_x bezeichnet, wobei M_1 die Katalyse mit dem Pt-Präkursor bei 110 °C, M_2 die Katalyse mit Pt-NP bei 110 °C und M_3 bei 200 °C beschreiben. Die erhaltenen Produkte wurden mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS untersucht. Wie bei

dem zweiten Forschungsprojekt wurde die Bildung des *cis*-Distalproduktes bei allen drei Methoden nicht beobachtet.

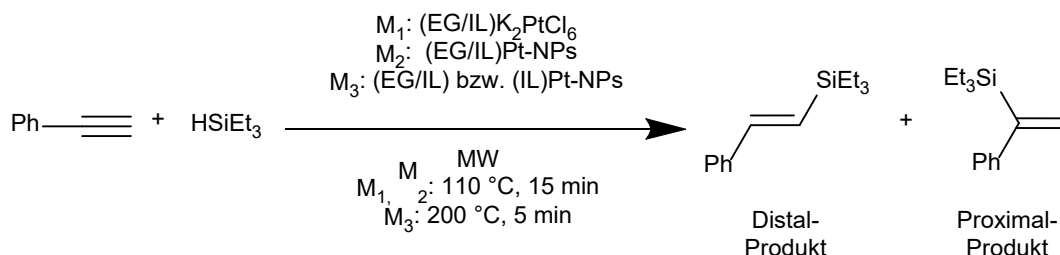


Abbildung 52: Schematische Darstellung der drei verschiedenen Messmethoden, jeweils als M_1 , M_2 und M_3 bezeichnet. Abbildung wurde in Anlehnung an Woitassek et al. erstellt^[221].

Bei Ablauf der Katalyse nach M_1 konnte für die meisten verwendeten TAAILs eine quantitative Umsetzung der Edukte erreicht werden. Nach M_2 wurde bei gleicher Temperatur eine deutlich geringere Produktbildung beobachtet, worunter EG-BPP4 mit einer Umsetzung von 75 % die Höchste erzielen konnte. (TAAIL)Pt-NP zeigten nach M_2 keine Produktbildung. Für Reaktionen nach M_3 konnte generell ein hoher bis quantitativer Umsatz für (EG/TAAIL)Pt-NP sowie (TAAIL)Pt-NP erreicht werden. Die sehr kurze Reaktionszeit führte für Reaktionen nach den Methoden M_1 und M_3 zu einer insgesamt hohen katalytischen Aktivität, welche für Katalysen nach M_2 auch von einigen Proben erreicht wurde. Vergleichend zueinander zeigten M_1 und M_2 Distal-/Proximalprodukt-Verhältnisse zwischen 2,5/1 – 3,6/1, welche etwas höher als die Verhältnisse nach M_3 von 1,5/1 – 2,6/1 waren. Reaktionen nach M_1 und M_3 zeigten nach Ablauf der Reaktionszeit hohe Produktbildung im Gegensatz zu M_2 und sind dieser Variante dahingehend überlegen. M_3 wurde dafür bei deutlich höheren Temperaturen durchgeführt und war somit gegenüber M_1 und M_2 im Nachteil. Die Produktlösungen wurden mittels AAS auf ihren Pt-Gehalt untersucht, um die Reinheit der Produkte zu bestimmen. Abgesehen der (TAAIL)Pt-NP, welche für M_3 verwendet wurden und einen Pt-Gehalt von unter 1 % der ursprünglich eingesetzten Katalysatormenge zeigten, waren hohe Konzentrationen an Pt-Rückständen in den Produktlösungen zu finden, was einen Vorteil von M_3 gegenüber M_1 bot. Keine der drei Methoden ermöglichte das Wiederverwenden des jeweilig genutzten Pt-Katalysators für die Hydrosilylierung, da diese bei erneuter Nutzung keine weitere Produktbildung zeigten. Zusammenfassend hatte jede der drei Methoden Vorteile, die gegen die jeweiligen Nachteile aufgewogen werden mussten. In Tabelle 20 sind die Umsätze der Hydrosilylierung der dritten Veröffentlichung aufgeführt.

Tabelle 20: Katalytische Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan nach den drei verschiedenen Methoden. Die Daten wurden aus der Veröffentlichung von Woitassek et al. übernommen^[183].

Probenbezeichnung	Methode	Edukt/Pt Verhältnis ¹	Umsatz [%]	Produktverhältnis ²
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	M ₁	9620	96	3,1/1
(EG/[Ph ₄ -BrImC ₅][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	M ₁	9620	96	2,5/1
(EG/[PhImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	M ₁	9940	99	3,0/1
(EG/[Ph ₂ -MeImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	M ₁	10100	>99	3,1/1
(EG/[Ph ₄ -BrImPhC ₄][NTf ₂])K ₂ PtCl ₆	M ₁	8790	>99	2,2/1
EG-BP4	M ₂	1050	38	3,6/1
EG-PP4	M ₂	980	57	3,1/1
EG-BPP4	M ₂	980	75	3,4/1
EG-BP4	M ₃	880	>99	1,5/1
EG-BP5	M ₃	980	67	2,2/1
EG-MPP4	M ₃	950	>99	2,0/1
EG-BPP4	M ₃	990	99	1,8/1
BP4	M ₃	1030	82	2,6/1
BP5	M ₃	1140	95	2,2/1
PP4	M ₃	880	99	1,5/1
MPP4	M ₃	990	>99	2,0/1

¹: Molares Verhältnis von Phenylacetylen zum Pt-Gehalt der eingesetzten Pt-NS. ²: Molares Verhältnis des gebildeten Distal- zum Proximalprodukt.

Zusammenfassend konnte bei diesem Projekt der Nutzen von TAAILs für die Pt-NP Synthese in Kombination mit EG gezeigt werden sowie deren mögliche Anwendungen für die Hydrosilylierung und elektrochemische HER. Die hergestellten (EG/TAAIL)Pt-NP waren nach Partikelgröße und Agglomerationsgrad den EG-freien (TAAIL)Pt-NP ähnlich, zeigten im Vergleich aber eine erhöhte elektrokatalytische Aktivität für die HER. Im Vergleich zur Referenz Pt/C 20 % zeigten einige Proben geringere Überspannung sowie Tafelsteigungen, was diese als Elektrokatalysatoren vielversprechend macht. Bei der Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triethylsilan konnten verschiedene Methoden zu einer schnellen, quantitativen Produktbildung genutzt werden, welche nach M₁ auch bei für die Hydrosilylierung üblichen Temperaturen durchgeführt werden konnte^[195,228,230,231].

6 Experimententeil

Im folgenden Abschnitt werden die Synthesen und Charakterisierungen der in Abschnitt 4 beschriebenen Ergebnisse dargestellt.

6.1 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in der nachstehenden Liste tabellarisch aufgeführt. Sofern nicht anders beschrieben, wurden die aufgeführten Chemikalien ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Tabelle 21: Liste alle für die Dissertation verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Hersteller	Reinheit (%)
Acetonitril	VWR Chemicals	99,9
Bis(cyclooctadien)nickel(0) ($\text{Ni}(\text{COD})_2$)	Sigma-Aldrich	≥ 99
1-Butyl-3-methylimidazolium- bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([BMIm][NTf ₂])	AK Janiak ²	-
Chloroform	Sigma-Aldrich	≥ 99
Chloroform-d	Sigma-Aldrich	99,8
Cyclohexen	AppliChem	-
D(-)-Fructose	Carl Roth	99,5
1,2-Dibromethan	Fluka	>98
Diethylether	Honeywell	>99,8
Ethylenglykol	Acros organics	99,5
1-Ethyl-3-methylimidazolium- bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([EMIm][NTf ₂])	AK Janiak ²	-
Hexachloridoplatin(IV)säure Hexahydrat	TCI	-
Hexadecylamin	Sigma-Aldrich	90
Kaliumhexachloridoplatinat(IV)	BLDpharm	97
Kaliumiodid	PanReac AppliChem	>99
Methylcyclopentadiendimer	Acros Organics	95
Methylithium (1,6 mol L ⁻¹ in Diethylether)	Sigma-Aldrich	-
Nafion 1100 W	Sigma-Aldrich	-
Natriumborhydrid	Merck	≥ 99
tri-Natriumcitrat Dihydrat (NaCit)	J.T. Baker	99,7
Natriumhydroxid	Chemsolute	>98,8
Natriumsulfat	TCI	>99,9
n-Butyllithium (1,6 mol L ⁻¹ in Hexan)	Acros organics	-
n-Hexan	VWR	≥ 97
Bis(acetylacetonato)nickel(II) ($\text{Ni}(\text{acac})_2$)	Merck	-
Nickel(II)nitrat Hexahydrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)	Sigma-Aldrich	-
4-Nitrophenol	Alfa Aesa	99

Oleylamin	Sigma-Aldrich	70
Perchlorsäure 70 %	Sigma-Aldrich	-
Phenylacetylen	Carbolution	97
Bis(acetylacetonato)platin(II) (Pt(acac) ₂)	abcr	98
Platin auf Aktivkohle (Pt/C, 60 wt% auf Vulcan XC-72R)	Sigma-Aldrich	-
Propan-2-ol	Fisher chemical	≥99,8
Reduziertes Graphitoxid (rGO)	Universität Freiburg ³	-
Saccharose	Haushaltszucker	-
Salpetersäure (>65 %)	Chemsolute	-
Salzsäure (37 %)	VWR Chemicals BDH	-
Schwefelsäure (0,5 mol L ⁻¹ in Wasser)	Chemsolute	-
Silber(I)nitrat (AgNO ₃)	Roth	≥99
Silber(I)oxalat (Ag ₂ C ₂ O ₄)	Hangzhou Sage	96
Silber(I)trifluormethansulfonat (AgOTf)	Carbolution	98
TAAILs	TU Dresden ¹	-
Tetrahydrofuran	Sigma-Aldrich	>99,9
Triethylsilan	Carbolution	99
Vulcan XC-72R	Sigma-Aldrich	-

¹: Alle genutzten TAAILs wurden von Herrn Prof. Dr. Thomas Strassner von der Technischen Universität Dresden zur Verfügung gestellt und bereits mittels ¹H-NMR und ¹³C-NMR charakterisiert. Zusätzlich wurden ¹⁹F-NMR, IC und TGA Messungen in den Veröffentlichungen vorgestellt. ²: [BMIm][NTf₂] und [EMIm][NTf₂] wurden im AK Janiak im Rahmen eines Studentenpraktikums synthetisiert und nachträglich umkristallisiert. ³: rGO wurde von Herrn Prof. Dr. Rolf Mülhaupt von der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg zur Verfügung gestellt.

6.2 Geräte und Messparameter

Die in dieser Dissertation verwendeten Messgeräte werden nachfolgend beschrieben.

6.2.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die Messungen wurden auf einem *PinAAcle 900T* der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt.

Für die Präparation der Proben wurde eine bestimmte Menge NP in ca. 20 mL Königswasser (3/1 Gemisch aus Salzsäure zu Salpetersäure) so lange bei 120 °C erhitzt, bis die Lösung stark eingengt war. Dieser Vorgang wurde mindestens 3-mal wiederholt. Nach der dritten Wiederholung wurde der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure auf ca. 5 mL aufgefüllt und mit Millipore-Wasser auf 20 mL aufgefüllt. Falls in der Lösung noch ungelöster Feststoff erkennbar war, wurde dieser über einen Spritzenfilter abfiltriert.

6.2.2 Chemische Labormikrowelle

Zur Synthese der M-NPs wurde eine chemische Labormikrowelle, Modelltyp *Discover SP* der Firma *CEM*, verwendet. Die Reaktionen wurden in einem verschlossenen

Mikrowellenflakon (10 mL) mit Teflon Deckel ($\varnothing = 20$ mm) durchgeführt. Die Reaktanden wurden unter Rühren mittels einer definierten Leistung (W) bestrahlt, bis eine definierte Maximaltemperatur und/oder ein definierter Maximaldruck (10 bar) erreicht wurde. Die Reaktionslösung wurde dann für eine bestimmte Zeit konstant bei diesen Parametern gehalten.

6.2.3 CNHS-Elementaranalyse

Elementaranalysen der Elemente Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Wasserstoff (H) und Schwefel (S) wurden mit einem *Vario MICRO cube* von *Elementar* durchgeführt.

6.2.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Für die Messungen wurde ein *Nano S Zetasizer*, ausgestattet mit einem H3Ne Laser, der Firma *Malvern* verwendet. Als Lösungsmittel wurde Chloroform verwendet. Der hydrodynamische Radius der untersuchten Proben wurde mit einer automatisch bestimmten Anzahl an Messläufen bei einer Wellenlänge von 633 nm bestimmt.

6.2.5 Elektrochemische Apparaturen

Elektrochemische Messungen wurden mit einem 3-Elektroden Aufbau an verschiedenen Messorten durchgeführt: Im AK Janiak, der Forschungszentrum Jülich GmbH und der „*School of Chemical Engineering and Technology*“ der Sun Yat-sen Universität in Zhuhai. Von allen Proben wurden vor den Messungen Tinten, bestehend aus dem Katalysatormaterial, Kohlenstoffmaterial, Nafion® und einem *iso*-Propanol-Wasser-Gemisch, hergestellt. Die Tinte wird anschließend auf die Arbeitselektrode, eine rotierende Glaskohlenstoff-Scheibenelektrode (*glassy carbon rotating disc electrode*, RDE, 5 mm Durchmesser), aufgetragen und getrocknet. Die Menge an Pt wurde dabei so gewählt, dass eine Elektrodenbeladung von $10 - 20 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{cm}^{-2}$ erreicht wird. Als Referenzelektroden wurden eine RHE- oder Ag/AgCl- (3 mol L^{-1}) Elektrode verwendet, wobei die gemessenen Spannungen auf die Werte der RHE umgerechnet wurden. Als Gegenelektrode wurde entweder eine Pt-Platte, ein Pt-Draht oder ein Pt-Netz verwendet. Bei allen Messungen für die ORR wurde als Elektrolytlösung Perchlorsäure ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ in Wasser) und für die HER Schwefelsäure ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ in Wasser) verwendet. Die bei RT gemessenen Daten wurden immer gegenüber dem internen Widerstand korrigiert.

Im AK Janiak wurde für den Zellaufbau ein *RRDE-3A* von *ALS Japan* verwendet. Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem *Interface 1010* der Firma *Gamry Instruments* durchgeführt. Für die Tinten wurden NP mit einem Pt-Gehalt von 0,2 mg, 0,8 mg Vulcan XC-72R, 5 μL Nafion-Lösung (5 % in einem Wasser/Alkohol-Gemisch) und

1 mL eines 1:5 *iso*-Propanol-Wasser-Gemisches verwendet, welche nach Durchmischung für 30 min im Ultraschallbad behandelt wurden. Vor jeder Messreihe für die ORR wurde die Elektrolytlösung für 10 min mit Stickstoff durchflutet und der aufgetragene Katalysator mittels 50 CV-Zyklen im Spannungsbereich von 50 mV bis 1,00 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} aktiviert. Vor jeder Messung wurde der interne Widerstand der Zelle gemessen und die Spannungen korrigiert. Für die LSV Messungen wurde die Elektrolytlösung für 10 min mit Sauerstoff gespült und die Messungen anschließend im Bereich von 50 mV bis 1,00 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} durchgeführt. Für die HER-Messungen wurden abweichend zur ORR 30 CV-Zyklen im Spannungsbereich von -0,1 mV bis 0,3 mV aufgenommen und die LSV Messungen in demselben Spannungsbereich bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} ohne Gasspülung durchgeführt. Alle LSV-Messungen wurden zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit zwei weitere Male wiederholt. Chronoamperometrische Messungen wurden bei einer kontrollierten Spannung von 63 mV für 1 h durchgeführt.

In der Forschungszentrum Jülich GmbH wurde für die elektrochemischen Messungen die Potentiostaten *SP-150* und *SP-200* der Firma *BioLogics* verwendet. Für die Tinten wurden NP mit einem Pt-Gehalt von 1 mg, 10 μL Nafion-Lösung (5 % in einem Wasser/Alkohol-Gemisch), 0,5 ml *Iso*-Propanol und 2,5 mL Wasser verwendet, welche nach Durchmischung für 30 min im Ultraschallbad behandelt wurden. Für rGO-freie Proben wurden zusätzlich 1 mg Vulcan XC-72R hinzugegeben. Vor jeder Messreihe wurde die Elektrolytlösung für 20 min mit Stickstoff durchflutet und der aufgetragene Katalysator mittels 50 CV-Zyklen im Spannungsbereich von 50 mV bis 925 mV bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} aktiviert. Anschließend wurden drei CVs im Spannungsbereich von 50 mV bis 1,00 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV s^{-1} aufgenommen. Die ECSA und die Elektrodenladung im Bereich von 50 mV bis 400 mV wurden im letzten CV bestimmt, wobei bei letztere auf den theoretischen Wert eines Ein-Elektronen-Transfers ($210 \mu\text{C cm}^{-2}$) normalisiert wird. Für die LSV Messungen wurde die Elektrolytlösung für 15 min mit Sauerstoff gespült und die Messungen anschließend im Bereich von 50 mV bis 1,00 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm durchgeführt. Die LSV-Messungen wurden zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit zwei weitere Male wiederholt.

An der Sun Yat-sen Universität wurde für den Zellaufbau ein *Autolab* Arbeitsplatz von *Metrohm* genutzt. Es wurde eine Ag/AgCl-Elektrode (3 mol L^{-1}) als Referenzelektrode verwendet. Der Messvorgang stimmt mit jenen im AK Janiak überein.

6.2.6 Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC, MS, MALDI-TOF MS)

Massenspektrometrische Messungen wurden am GC/MS-System *Finnigan Trace DSQ* mit *Finnigan Trace GC Ultra* (EI) der Firma *Thermo Electron Corp.* und an einem MALDI-TOF/TOF *Ultraflex Xtreme* (MALDI) der Firma *Bruker Daltonik* durchgeführt.

6.2.7 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Für die Messungen wurde ein modulares System von der Firma *hs-GmbH* verwendet. Dafür wurde ein *VE 3580 RI Detector* von der Firma *Viscotek* mit drei Säulen (Polystyrol, 10 * 8,0 mm, 5 µm; Polystyrol, 300 * 8,0 mm, 5 µm; Polyacryl, 300 * 8,0 mm, 5 µm) ausgestattet, welche bei 60 °C in einem Säulenofen erhitzt wurden. Polystyrol Standardlösungen mit Konzentrationen von 1280 – 1373000 g mol⁻¹ wurden zur Kalibrierung verwendet. Dimethylformamid mit LiBr (2,2 µg mL⁻¹) wurde als Lösungsmittel verwendet. Für alle Messungen wurde ein Injektionsvolumen von 100 µL bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 1 mL min⁻¹ genutzt. Die molaren Massen wurden mit der Software *Chromatographica* der Firma *hs GmbH* bestimmt.

6.2.8 Ionenaustauschchromatographie (IC)

Die Ionenaustauschchromatogramme wurden mit dem Chromatographen *ICS 1100* (*Thermo Scientific*) sowie den Säulen *IonPac® AG22* (Vorsäule) und *IonPac® AS22*, 4 mm (Trennsäule) durchgeführt. Als Detektor wurde eine Leitfähigkeitsmesszelle mit einem vorgeschalteten selbstgenerierenden Suppressor (*AERS500*) verwendet. Das Injektionsvolumen betrug 25 µL. Als Eluent wurde ein wässriges Lösung bestehend aus 4,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, 1,4 mmol L⁻¹ NaHCO₃ und 30 Vol.-% Acetonitril verwendet. Aufgrund des organischen Lösungsmittels musste zudem ein Wassermodule für die Regeneration des Suppressors zugeschaltet werden. Die Kalibrierung erfolgte über sieben Messpunkte pro Anion, welche mittels Standardlösungen bekannter Konzentrationen bestimmt wurde (siehe Tabelle 22). Sowohl die Standardlösungen als auch die zu untersuchenden Proben wurden zweimal vermessen.

Tabelle 22: Anionenkonzentrationen der verschiedenen Standardlösungen für die Kalibrierung. Es wurden Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid und $[\text{NTf}_2]^-$ untersucht.¹

Standard	1	2	3	4	5	6	7
F^- [mg L ⁻¹]	0,1	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,5
Cl^- [mg L ⁻¹]	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Br^- [mg L ⁻¹]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	5,0
I^- [mg L ⁻¹]	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
$[\text{NTf}_2]^-$ [mg L ⁻¹]	2,0	5,0	15,0	30,0	50,0	75,0	100,0

¹: Geräteeinstellungen: Flussrate 1,2 mL min⁻¹, Eluent: 4,5 mmol L⁻¹ Na₂CO₃, 1,4 mmol L⁻¹ NaHCO₃ und 30 Vol.-% Acetonitril, Laufzeit: 25 min.

6.2.9 Karl-Fischer-Titration (KFT)

Der Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten wurde mit einem *Karl-Fischer Titrator AQUA 40.00 mit Headspacemodul*, des Herstellers *Analytik Jena/ECH*, bestimmt. Dafür wurde das Headspacemodul mit ausgeheizten (170 °C) Glasgefäßen und Bördelkappen aus Aluminium ($\varnothing = 20$ mm, mit PTFE Septum) verwendet.

6.2.10 Magnetresonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahmen der ¹H- und ¹³C-NMR Spektren wurden an einem NMR Spektrometer des Herstellers *Bruker*, Typ *Avance III-300* und *Avance III-600*, bei 297 K erstellt. Die Referenzierung erfolgte durch die Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel: CDCl₃ (δ ¹H = 7,26 (s), δ ¹³C = 6 77,16 (t, JCD = 32 Hz); D₂O (δ ¹H = 4,79 (s)). Die Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multiplett werden zur Beschreibung der Aufspaltungsmuster verwendet.

6.2.11 Polarimeter

Die optischen Messungen wurden an einem *341LC Polarimeter* von der Firma *Perkin Elmer* durchgeführt. Eine Na/Halogen Lampe wurde bei einer Wellenlänge von 589 nm und über eine Weglänge von 100 mm verwendet. Die Messungen wurden bei RT durchgeführt.

6.2.12 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Diffraktogramme wurden mit einem *D2 Phaser* (300 W, 30 kV, 10 mA) der Firma *Bruker* aufgenommen. Als Strahlungsquelle wurde eine monochromatische Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,54182$ Å) benutzt. Die Proben wurden als Pulver auf einem flachen Silicium-Träger (*low background sampleholder*, Si(111)-Kristall) aufgetragen und bei RT mit einem Lynxeye Detektor (1 mm Schlitzfilter und 2,5° Soller) vermessen. Die Auswertung der Diffraktogramme wurden mit der Software *DIFFRAC.EVA* der Firma *Bruker* durchgeführt.

Die Kristallitgrößen wurden mithilfe der Scherrer-Gleichung berechnet, welche in Formel 3 in Kapitel 4.1.1 dargestellt ist. Die Kristallitgröße wurde für alle scharfen Reflexe eines PXRDs berechnet und ein Mittelwert gebildet.

6.2.13 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde an einem *VersaProbe II* (Firma *ULVAC-PHI*) Mikrofokus-Spektrometer mit einer Al-K α -Röntgenquelle (1486,8 eV) durchgeführt. Die Daten wurden mit der *Casa XPS Software*, Version 2.3.19PR1.0, ausgewertet.

6.2.14 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden an einem *TG 209 F3 Tarsus* (Firma *Netzsch*) in Aluminiumoxidtiegel unter Stickstoffatmosphäre oder synthetischer Luft durchgeführt. Ein Temperaturbereich von 30 °C bis 1000 °C mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ wurde für die Messungen ausgewählt.

6.2.15 Transmissionselektronenspektroskopie (TEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde an der Universität Köln an einem *Zeiss LEO912* (Firma *Zeiss*) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und an einem *JEM 2200-FS* (Firma *Jeol*) mit einem JEOL Dry SD100GV Detektor für EDX-Messungen bei 200 kV Beschleunigungsspannung aufgenommen. Weitere Messungen wurden von Herrn *Demandt* an einem *JEOL-2100 Plus* (Firma *Jeol*) und von Herrn *Rademacher*, an einem *Tecnai G2 F20* (Firma *FEI*) mit einem EDAX Detektor für EDX-Messungen bei einer Beschleunigungsspannung von jeweils 200 kV aufgenommen. Die Proben wurden auf 200 μ m großen Kohlenstoff-beschichteten Kupfergitter aufgetragen. Dazu wurden ungefähr 0,05 mL der NP-IL-Suspension in 0,5 mL Acetonitril suspendiert und ein Tropfen auf der Kohlenstoffseite des Grids aufgetragen. Bereits gereinigte, trockene NP wurden in ca. 0,2 mL Acetonitril dispergiert und anschließend wie zuvor beschrieben verfahren. Nach jeweils einer halben Stunde wurde das Kupfergrid tropfenweise mit ca. 1 mL Acetonitril abgewaschen, bis dieses insgesamt drei Mal gewaschen wurde. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde am gleichen Messgerät der jeweiligen TEM-Messung durchgeführt.

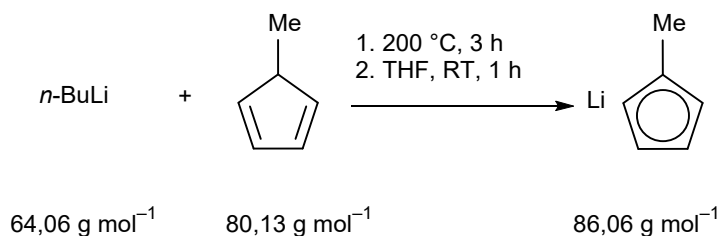
6.2.16 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem *UV-2450* Spektrometer der Firma *Shimadzu* aufgenommen, wobei als Messbereich 200 – 800 nm ausgewählt wurde. Die Spektren wurden mittels der *UVProbe* Software ausgewertet.

6.3 Präparativer Teil

Die Herstellung des Pt-Präkursors (MeCp)PtMe₃ verlief über eine drei-stufige Synthese, bei welcher eine literaturbekannte Synthese als Vorlage diente^[232].

6.3.1 Methylcyclopentadienyllithium



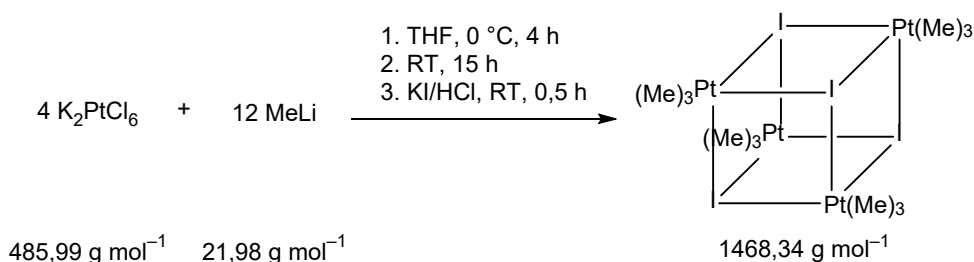
In einem 100 mL Einhalskolben mit Vigreux-Kolonnen und Destillationsbrücke wurden 30 mL Methylcyclopentadiendimer im Ölbad auf 160 °C erhitzt und für 1 h gerührt. Anschließend wurde das Ölbad alle 15 min stufenweise auf 200 °C erhitzt. Das Methylcyclopentadien, welches bei 68 – 73 °C siedet, wurde in einen mit Natriumchlorid eisgekühlten Einhalskolben destilliert. Das Destillat wurde noch mindestens ein weiteres Mal destilliert, wo abweichend von zuvor das Ölbad nur bis 160 °C erhitzt wurde. Das erhaltene Methylcyclopentadien wird im Gefrierfach bei -20 °C dunkel gelagert.

In den folgenden Schritten wird inert mittels Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 0,44 g (0,54 mL, 5,49 mmol = 1 Äquivalente (eq.)) Methylcyclopentadien in 8 mL THF gelöst und auf -78 °C mit einer Aceton-Kältemischung gekühlt. Anschließend wurden 3,00 mL (4,80 mmol = 0,9 eq.) *n*-Butyllithium-Lösung bei der eingestellten Temperatur langsam hinzugegeben. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und für 1 h weiter gerührt. Es fällt ein weiß bis gelber Feststoff aus, der durch Zugabe von weiteren 6 mL THF gelöst wurde. Es bleibt eine leicht gelbliche Lösung über.

Aufgrund der Instabilität des Produktes wurde von diesem keine Ausbeute oder Charakterisierung vorgenommen.

6.3.2 Trimethylplatin(IV)-iodid Tetramer



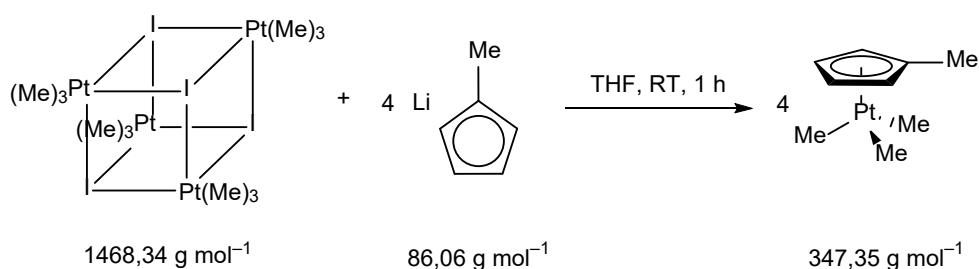
In den folgenden Schritten wird inert mittels Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

Im 100 mL Schlenkkolben wurden 2,00 g (4,12 mmol = 1 eq.) Kaliumhexachloridoplatinat(IV) vorgelegt und in 40 mL THF suspendiert. Die gelbe Suspension wurde im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Im Verlauf von 4 h wurden in 4 mL Schritten 20,8 mL (33,28 mmol = 8 eq.) Methyllithium hinzugegeben. Die gelb bis braun gefärbte Suspension wurde über Nacht langsam auf RT erwärmt. Die weiße trübe Suspension wurde anschließend auf 0 °C gekühlt und 2 mL (4,36 g, 23,2 mmol = 5,6 eq.) 1,2-Dibromethan über einen Zeitraum von etwa 15 min anfangs sehr vorsichtig, später schneller hinzugegeben. Die Lösung wurde für 1 h gerührt. Anschließend wurde eine mit Kaliumiodid gesättigte, 1,2 molare Salzsäurelösung vorsichtig dazu getropft, wobei sich die Lösung rot bis schwarz färbte. Beide Phasen wurden im Scheidetrichter voneinander getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, zweimal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum bestmöglich entfernt, wobei darauf geachtet wurde, kein überschüssiges Iod zu sublimieren. Das erhaltene, dunkelrot gefärbte Rohprodukt wurde mit Aceton gewaschen, womit ein fein-pudriger, leicht beige gefärbter Feststoff zurückbleibt. Trimethylplatin(IV)-iodid Tetramer wurde mit einer Ausbeute von 1,17 g (0,80 mmol, 77 %) dargestellt.

$^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1,73 (s, $^2J_{\text{Pt-H}} = 77,3$ Hz, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,475 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 13,5 (s, $^1J_{\text{Pt-C}} = 686,3$ Hz).

6.3.3 Trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platin(IV) ((MeCp)PtMe₃)



In den folgenden Schritten wird inert mittels Schlenktechnik unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 1,12 g (0,76 mmol = 1 eq.) Trimethylplatin(IV)-iodid Tetramer in 6 mL THF suspendiert. Anschließend wurden 14 mL (5,02 mmol = 5,8 eq.) der Methylcyclopentadienyllithiumlösung hinzugegeben und für 1 h bei RT

gerührt. Anschließend wurden 10 mL Wasser hinzugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit n-Hexan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird mittels Hochvakuum entfernt, wobei ein beige bis gelb gefärbter Feststoff zurückbleibt. Das Rohprodukt wird in Acetonitril gelöst und mehrfach mit n-Hexan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels der vereinigten Hexan-Phase im Hochvakuum bleibt ein weißer bis leicht gelblicher Feststoff zurück. Trimethyl-(methylcyclopentadienyl)-platin(IV) wurde mit einer Ausbeute von 0,90 g (2,58 mmol, 85 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300,13 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5,55 – 5,50 (m, 2H, Cp-H- α), 5,29 – 5,23 (m, 2H, Cp-H- β), 2,00 (s, 3H, $^3J_{\text{Pt-H}} = 6,2$ Hz, Cp-CH $_3$), 0,84 (s, 9H, $^2J_{\text{Pt-H}} = 81,6$ Hz, Pt-CH $_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,475 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 114,6 (s, Cp-C-*ispo*), 96,2 – 96,0 (m, Cp-C- α), 92,2 – 92,0 (m, Cp-C- β), 12,0 (s, Cp-CH $_3$), -18,3 (s, Pt-CH $_3$).

6.3.4 NP-Synthese

Die Synthesen der NP folgten, unabhängig von den exakt gewählten Parametern, einem gleichbleibenden Schema. Zuerst wurden die Präkursoren in ein 10 mL Mikrowellengefäß mit Rührfisch gegeben und mit einer IL versetzt. Anschließend wurden, falls vorgesehen, Additive, wie Reduktionsmittel (NaCit mit 1 wt% bzw. 3 wt% zu IL, Oleylamin oder Hexadecylamin mit 5 wt% zu IL) oder rGO, hinzugegeben. Das Verhältnis der Präkursoren zu der IL wurde so ausgewählt, dass nach der Reaktion 0,5 wt%, 1 wt% oder 2 wt% M-NP in IL-Lösung vorlag. Das Mikrowellengefäß wurde bei 40 W erhitzt und für 10 min bei der Wunschttemperatur gehalten. Zum Waschen wurden die braunen bis schwarzen Lösungen mit 3 mL Acetonitril versetzt, vermischt und zentrifugiert. Nach bestmöglichem Entfernen des Überstandes wurde der Waschprozess wiederholt, bis die Lösung klar und farblos war (drei bis fünf Mal). Die M-NP wurden mittels Hochvakuum getrocknet und anschließend charakterisiert. Die spezifischen Synthesebedingungen der einzelnen Ansätze aus Abschnitt 3 sind in den jeweiligen Publikationen vermerkt. Für die M-NP aus Abschnitt 4 sind diese Parameter in Tabelle 23 für die monometallischen Pt-NP und in Tabelle 24 für die bi- und trimetallischen NP zusammengefasst.

Tabelle 23: Syntheseparameter der hergestellten monometallischen Pt-NP von Abschnitt 4. Es wurden bei allen Reaktionen ca. 1 g IL als Reaktionslösung verwendet sowie (MeCp)PtMe $_3$ als Präkursor eingesetzt.

Probennummer	IL ¹	wt% Pt ²	Temperatur [°C]	Additive ²
Pt1	[BMIm][NTf $_2$]	1	120	-
Pt2	[BMIm][NTf $_2$]	1	150	-
Pt3	[BMIm][NTf $_2$]	1	200	Oleylamin (5 wt%)

Pt4	[BMIm][NTf ₂]	0,5	200	-
Pt5	[BMIm][NTf ₂]	1	200	rGO (0,3 wt%)
Pt6	MP4	0,5	200	-
Pt7	MP4	2	200	-
Pt8	MP4	1	200	rGO (0,5 wt%)
Pt9	MP5	0,5	200	-
Pt10	MP5	2	200	-
Pt11	MP5	0,5	200	rGO (0,5 wt%)
Pt12	MP5	1	200	rGO (1 wt%)
Pt13	MP9	0,5	200	-
Pt14	MP9	1	200	rGO (1 wt%)
Pt15	MP9	2	200	rGO (1 wt%)
Pt16	MP11	0,5	200	-
Pt17	MP11	1	200	-
Pt18	DMP5	1	200	-
Pt19	DMP5	2	200	-
Pt20	DMP5	2	200	rGO (1 wt%)
Pt21	DMP9	0,5	200	-
Pt22	DMP9	2	200	-
Pt23	DMP11	0,5	200	-
Pt24	DMP11	1	200	-
Pt25	DMP11	2	200	-
Pt26	DMP11	0,5	200	rGO (0,5 wt%)
Pt27	MOP5	2	200	-
Pt28	MOP9	0,5	200	-
Pt29	MOP9	1	200	-
Pt30	MOP9	2	200	-
Pt31	MOP11	0,5	180	-
Pt32	MOP11	1	180	-
Pt33	MOP11	2	180	-
Pt34	MOP11	0,5	200	-
Pt35	MOP11	2	200	-
Pt36	BP5	1	200	rGO (1 wt%)
Pt37	MPP4	1	200	rGO (1 wt%)
Pt38	MPP4	2	200	rGO (1 wt%)

¹: Die Langnamen der verwendeten TAAILs sind in Abschnitt 4.1 in Tabelle 1 angegeben. ²: Die Angaben beziehen sich auf das wt% der Pt-NP bzw. des Additivs zur jeweiligen IL.

Tabelle 24: Syntheseparameter der hergestellten bi- und trimetallischen NP von Abschnitt 4. Sofern nicht anders vermerkt, wurden ca. 1 g IL verwendet und die Präkursoren anschließend so in einem Verhältnis eingesetzt, dass 1 wt% M-NP in IL erhalten wurde.

Proben-nummer	Präkursoren ¹	Metallgehalt [%] ²	IL	Additive ³	Temperatur [°C]
NiAg-NP					
NiAg1	α	-/17/83	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg2	α	-/32/68	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg3	α	-/43/57	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg4	α	-/54/46	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg5	α	-/64/36	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg6	α	-/85/15	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg7	α	-/93/7	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg8	α	-/39/61	[BMIm][NTf ₂]	-	240
NiAg9	α	-/40/60	[BMIm][NTf ₂]	NaCit ⁴	240
NiAg10	β	-/16/84	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg11	β	-/43/57	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg12	β	-/65/35	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg13	β	-/83/17	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg14	α	-/43/57	[BMIm][NTf ₂]	Oleylamin	240
NiAg15 ⁵	γ	-/50/50	[BMIm][NTf ₂]	Hexadecylamin	240
NiAg16	γ	-/43/57	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg17 ⁵	γ	-/43/57	[BMIm][NTf ₂]	-	240
NiAg18 ⁵	γ	-/80/20	[BMIm][NTf ₂]	NaCit	240
NiAg19	γ	-/20/80	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
NiAg20	γ	-/32/68	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
NiAg21	γ	-/42/58	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
NiAg22	γ	-/61/39	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
NiAg23	γ	-/81/19	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNi-NP					
PtNi1 ⁶	δ	75/25/-	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNi2 ⁵	δ	75/25/-	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNi3 ⁵	δ	50/50/-	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNi4 ^{5,6}	δ	76/24/-	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNi5 ⁷	ϵ	74/26/-	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNi6 ⁷	ϵ	51/49/-	[BMIm][NTf ₂]	-	280
PtNi7 ⁷	ϵ	24/76/-	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtAg-NP					
PtAg1	ζ	20/-/80	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtAg2	ζ	54/-/46	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtAg3	ζ	81/-/19	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtAg4	ζ	80/-/20	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240

PtAg5 ⁷	η	90/-/10	[BMIm][NTf ₂]	-	280
PtNiAg-NP					
PtNiAg1 ⁵	ϑ	10/30/60	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg2 ⁵	ϑ	20/20/60	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg3 ⁵	ϑ	31/10/59	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg4 ⁵	ϑ	35/32/33	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg5 ⁵	ϑ	60/30/10	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg6 ⁵	ϑ	19/61/20	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg7 ⁵	ϑ	3/29/68	[BMIm][NTf ₂]	-	240
PtNiAg8 ⁵	ϑ	33/34/33	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNiAg9 ⁵	ϑ	59/30/11	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNiAg10 ⁵	ϑ	20/60/20	[BMIm][NTf ₂]	rGO	240
PtNiAg11 ⁷	ι	41/55/4	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg12 ⁷	ι	35/55/10	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg13 ^{6,7}	ι	44/51/5	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg14 ^{7,8}	ι	43/52/5	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg15 ⁷	ι	68/22/10	[BMIm][NTf ₂]	-	200
PtNiAg16 ⁷	ι	45/51/4	MP9	-	200
PtNiAg17 ⁷	ι	43/52/5	[EMIm][NTf ₂]	-	200

¹: Zur Übersichtlichkeit werden bestimmte Präkursor-Kombinationen in Gruppen eingeteilt. α : Ni(acac)₂ + AgNO₃, β : Ni(NO₃)₂ * 6 H₂O + AgNO₃, γ : Ni(acac)₂ + AgOTf, δ : Pt(acac)₂ + Ni(acac)₂, ϵ : (MeCp)PtMe₃ + Ni(COD)₂, ζ : Pt(acac)₂ + AgOTf, η : (MeCp)PtMe₃ + Ag₂C₂O₄, ϑ : Pt(acac)₂ + Ni(acac)₂ + AgOTf, ι : (MeCp)PtMe₃ + Ni(COD)₂ + Ag₂C₂O₄. ²: Erwarteter, molarer Anteil der Metalle in den M-NP Proben in Abhängigkeit der Mengen an verwendeten Präkursoren in Prozent. Die Metalle werden in der Reihenfolge Pt, Ni und Ag beschrieben. ³: Sofern nicht anders angegeben, wurde NaCit mit 1 wt% zu IL, Oleylamin sowie Hexadecylamin mit jeweils 5 wt% zu IL und rGO mit 3 wt% zu IL beigelegt. ⁴: Bei diesem Versuch wurde die dreifache Menge NaCit (30 mg statt 10 mg) hinzugegeben. ⁵: Diese Ansätze sind auf ca. 1,5 g IL hochskaliert. Die Menge an eingesetztem rGO wurde nicht erhöht. ⁶: Diese Ansätze wurden abweichend mit 0,5 wt% Metall in IL durchgeführt. ⁷: Die Ansätze sind so skaliert, dass 6 mg NP erhalten wurden. ⁸: Diese Ansätze wurden abweichend mit 2 wt% Metall in IL durchgeführt.

6.3.5 Hydrierung von 4-Nitrophenol

1. Messvariante

Von einer 0,04 mmol L⁻¹ 4-Nitrophenollösung (5,6 mg L⁻¹) in Wasser wurden 2,5 mL in eine 3 mL Glasküvette gegeben und mit 0,3 mL einer 0,01 mol L⁻¹ NaBH₄-Lösung (370 mg L⁻¹, ÜS) vermischt. Eine Katalysatorlösung, bestehend aus 2 mg NP-Probe dispergiert in 1 mL Wasser, wurde hergestellt. Die Katalysatorlösung wurde um den Faktor 10 verdünnt, sofern bei den folgenden UV/Vis-Messreihen weniger als 8 Messungen für eine quantitative Umsetzung ausreichten. Die Glasküvette wurde in das Spektrometer gestellt und die erste Messreihe nach der Zugabe von 0,1 mL der Katalysatorlösung sofort gestartet. Jede Messreihe weist bis zu 20 Messungen mit jeweils einer Länge von einer Minute in 0,5 nm Schritten im Bereich von 200 – 500 nm auf.

2. Messvariante

In einem 250 mL Becherglas wurden 40 mg (0,29 mmol) 4-Nitrophenol und 300 mg (7,93 mmol, ÜS) Natriumborhydrid in 30 mL Wasser gelöst. Das Becherglas wurde folglich mit Ultraschall beschallt. 0,1 mg M-NP wurden der Reaktionslösung hinzugegeben und mittels einer Stoppuhr die Reaktionszeit aufgenommen. Direkt mit dem Reaktionsstart sowie in regelmäßigen Zeitabständen wurden 12,5 µL der Reaktionslösung entnommen und mit 2 mL Wasser in einer 3 mL Glasküvette durchmischt. Diese Lösungen wurden mittels UV/Vis-Spektrometrie in 0,5 nm Schritten zwischen 200 nm und 500 nm vermessen. Die Messung wurde ungefähr alle 5 min wiederholt, bis eine vollständige Umsetzung erreicht werden konnte.

6.3.6 Hydrierung von Cyclohexen

In einem 10 ml Glasflakon mit Rührfisch wurden 2 mg NP in 2 mL Cyclohexen dispergiert. Das Glasgefäß wurde in einen ausgeheizten Edelstahl-Autoklav gestellt und fest verschlossen. Nach dreimaligen Spülen mit Wasserstoff wurde der Autoklav mit 3 bar Wasserstoff befüllt und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde der Wasserstoff-Innendruck auf 8 bar erhöht und die Reaktionslösung für 16 h gerührt, wobei der Wasserstoffverbrauch durchgängig mit einem *Büchi bpc* Druckschalter detektiert wurde. Nach der Reaktion wurde der Überdruck abgelassen und der Autoklav auf RT abgekühlt. Der Erfolg der Reaktion wurde mit ^1H -NMR Spektroskopie überprüft.

^1H -NMR (300,13 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5,74-5,61 (m, 2H, Cyclohexen-C1-H, C2-H), 2,07-1,93 (m, 4H, Cyclohexen-C3-H, C6-H), 1,70-1,56 (m, 4H, Cyclohexen-C4-H, C5-H), 1,44 (s, 12H, Cyclohexan-H).

6.3.7 Hydrosilylierung von Phenylacetylen

In den folgenden Schritten wird inert unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet.

In ein 10 mL Mikrowellengefäß mit Rührfisch wurden 1 mg M-NP vorgelegt. 0,54 mL (500 mg, 4,9 mmol = 1 eq.) Phenylacetylen und 0,79 mL (570 mg, 4,9 mmol = 1 eq.) Triethylsilan wurden hinzugegeben und kurz durchmischt. Die Reaktionslösung wurde in der Mikrowelle erhitzt und mit 200 W für 5 min bei 200 °C gehalten. Das auf RT abgekühlte Produktgemisch wurde anschließend mittels GC und ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR Spektroskopie untersucht.

7 Literaturverzeichnis

- ¹ Schmid, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, Hoboken **2010**. ISBN: 978-3-527-32589-4
- ² Goesmann, H.; Feldmann, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 122, 1402. DOI: 10.1002/ange.200903053
- ³ Boverhof, D. R.; Bramante, C. M.; Butala, J. H.; Clancy, S. F.; Lafranconi, M.; West, J.; Gordon, S. C. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* **2015**, 73, 137–150. DOI:10.1016/j.yrtph.2015.06.001
- ⁴ Tiwari, J. N.; Tiwari, R. N.; Kim, K. S. *Prog. Mater. Sci.* **2012**, 57, 724. DOI:10.1016/j.pmatsci.2011.08.003
- ⁵ Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y. S.; Dufresne, A.; Danquah, M. K. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, 9, 1050–1074. DOI:10.3762/bjnano.9.98
- ⁶ Ostwald, W. *Kolloid-Zeitschrift* **1928**, 45, 56–82. DOI:10.1007/BF01424259
- ⁷ Bennemann, K. H.; Koutecky, J. *Small Particles in Inorganic Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, **1989**. DOI: 978-3-642-64586-0
- ⁸ Jena, P.; Rao, B. K.; Khanna, S. N. *Physics and Chemistry of Small Clusters*, Plenum, New York, **1986**. ISBN: 0306426064
- ⁹ Henglein, A.; *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861–1973. DOI:10.1021/cr00098a010
- ¹⁰ Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 11, 55–75. DOI:10.1039/DF9511100055
- ¹¹ He, Z.; Zhang, Z.; Bi, S. *Mater. Res. Express* **2020**, 7, 012004. DOI:10.1088/2053-1591/ab636f
- ¹² Salata, O.; *J. Nanobiotechnology* **2004**, 2, 3. DOI: 10.1186/1477-3155-2-3
- ¹³ Stark, W. J.; Stoessel, P. R.; Wohleben, W.; Hafner, A. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5793–5805. DOI:10.1039/C4CS00362D
- ¹⁴ Guo, D.; Xie, G.; Luo, J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47, 013001. DOI:10.1088/0022-3727/47/1/013001
- ¹⁵ Jutz, G.; van Rijn, P.; Santos Miranda, B.; Böker, A. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 1653–1701. DOI:10.1021/cr400011b
- ¹⁶ Tan, W.; Wang, K.; He, X.; Zhao, X. J.; Drake, T.; Wang, L.; Bagwe, R. P. *Med. Res. Rev.* **2004**, 24, 621–638. DOI:10.1002/med.20003
- ¹⁷ Handelman, A.; Beker, P.; Amdursky, N.; Rosenman, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 6391–6408. DOI:10.1039/C2CP40157F
- ¹⁸ Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. *Arab. J. Chem.* **2019**, 12, 908–931. DOI:10.1016/j.arabjc.2017.05.011
- ¹⁹ Biswas, A.; Bayer, I. S.; Biris, A. S.; Wang, T.; Dervishi, E.; Faupel, F. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, 170, 2–27. DOI:10.1016/j.cis.2011.11.001
- ²⁰ Groza, J. R.; Shackelford, J. F. *Materials Processing Handbook*; CRC Press, **2007**. ISBN: 978-0-36738-930-7
- ²¹ 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
- ²² Meyer, H.; Meischein, M.; Ludwig, A. *ACS Comb. Sci.* **2018**, 20, 243–250. DOI:10.1021/acscombsci.8b00017
- ²³ Gleiter, H. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 474–481. DOI:10.1002/adma.19920040704
- ²⁴ Zhou, Y.; Dong, C.-K.; Han, L.; Yang, J.; Du, X.-W. *ACS Catal.* **2016**, 6, 6699–6703. DOI:10.1021/acscatal.6b02416
- ²⁵ Shimomura, M.; Sawadaishi, T. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 11–16. DOI:10.1016/S1359-0294(00)00081-9
- ²⁶ Veith, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2405–2412. DOI:10.1039/B201383P
- ²⁷ Anton, N.; Benoit, J.-P.; Saulnier, P. *J. Control. Release* **2008**, 128, 185–199. DOI:10.1016/j.jconrel.2008.02.007
- ²⁸ Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4065–4067. DOI:10.1021/jp0107964
- ²⁹ Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3893–3946. DOI:10.1021/cr030027b
- ³⁰ Gutsch, A.; Mühlenweg, H.; Krämer, M. *Small* **2005**, 1, 30–46. DOI:10.1002/smll.200400021
- ³¹ Hampden-Smith, M. J.; Kodas, T. T. *Chem. Vap. Depos.* **1995**, 1, 8–23. DOI:10.1002/cvde.19950010103
- ³² Park, B. K.; Jeong, S.; Kim, D.; Moon, J.; Lim, S.; Kim, J. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 311, 417–424. DOI:10.1016/j.jcis.2007.03.039
- ³³ Qin, Y.; Ji, X.; Jing, J.; Liu, H.; Wu, H.; Yang, W. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 372, 172–176. DOI:10.1016/j.colsurfa.2010.10.013

- ³⁴ Hasnidawani, J. N.; Azlina, H. N.; Norita, H.; Bonnia, N. N.; Ratim, S.; Ali, E. S. *Procedia Chem.* **2016**, *19*, 211–216. DOI:10.1016/j.proche.2016.03.095
- ³⁵ Becht, S.; Ernst, S.; Bappert, R.; Feldmann, C. *Chemie Unserer Zeit* **2010**, *44*, 14–23. DOI:10.1002/ciuz.200900508
- ³⁶ Schüth, F. *Chemie Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103. DOI:10.1002/ciuz.200600374
- ³⁷ Thompson, D. T. *Nano Today* **2007**, *2*, 40–43. DOI:10.1016/S1748-0132(07)70116-0
- ³⁸ Ichinose, N.; Ozaki, Y.; Kashū, S., Eds. *Superfine Particle Technology*; Springer London: London, **1992**. ISBN:978-1-4471-1810-7
- ³⁹ Klabunde, K. J.; Richards, R. M. *Nanoscale materials in chemistry*, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, NJ, **2009**. ISBN:978-0-470-22270-6
- ⁴⁰ Voorhees, P. W. *J. Stat. Phys.* **1985**, *38*, 231–252. DOI:10.1007/BF01017860
- ⁴¹ Xu, L.; Liang, H.-W.; Yang, Y.; Yu, S.-H. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3209–3250. DOI:10.1021/acs.chemrev.7b00208
- ⁴² Ostwald, W. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1900**, *34U*, 495–503. DOI:10.1515/zpch-1900-3431
- ⁴³ Voorhees, P. W. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, *22*, 197–215. DOI:10.1146/annurev.ms.22.080192.001213
- ⁴⁴ Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630. DOI:10.1021/cr400544s
- ⁴⁵ Wang, F.; Richards, V. N.; Shields, S. P.; Buhro, W. E. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5–21. DOI:10.1021/cm402139r
- ⁴⁶ Calderon, H. A.; Voorhees, P. W.; Murray, J. L.; Kostorz, G. *Acta metallurgica et materialia* **1994**, *42*, 991–1000. DOI:10.1016/0956-7151(94)90293-3
- ⁴⁷ Ostwald, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Engelmann, Leipzig, **1896**.
- ⁴⁸ Zhao, W.; Brook, M. A.; Li, Y. *Chembiochem* **2008**, *9*, 2363–2371. DOI:10.1002/cbic.200800282
- ⁴⁹ Derjaguin, B.; Voropayeva, T. *J. Colloid Interface Sci.* **1964**, *19*, 113–135. DOI:10.1016/0095-8522(64)90023-6
- ⁵⁰ Vollmer, C.; Janiak, C. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2039–2057. DOI:10.1016/j.ccr.2011.03.005
- ⁵¹ Kaper, H.; Endres, F.; Djerdj, I.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M.; Maier, J.; Hu, Y.-S. *Small* **2007**, *3*, 1753–1763. DOI:10.1002/smll.200700138
- ⁵² Astruc, D.; Lu, F.; Aranzas, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852–7872. DOI:10.1002/anie.200500766
- ⁵³ Heinz, H.; Pramanik, C.; Heinz, O.; Ding, Y.; Mishra, R. K.; Marchon, D.; Flatt, R. J.; Estrela-Lopis, I.; Llop, J.; Moya, S.; Ziolo, R. F. *Surf. Sci. Rep.* **2017**, *72*, 1–58. DOI:10.1016/j.surfrep.2017.02.001
- ⁵⁴ Hu, H.; Xin, J. H.; Hu, H.; Wang, X.; Miao, D.; Liu, Y. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11157–11182. DOI:10.1039/C5TA00753D
- ⁵⁵ 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
- ⁵⁶ van den Berg, R.; Parmentier, T. E.; Elkjær, C. F.; Gommès, C. J.; Sehested, J.; Helveg, S.; Jongh, P. E. de; Jong, K. P. de. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4439–4448. DOI:10.1021/acscatal.5b00833
- ⁵⁷ Chen, M.-J.; Zhang, D.-X.; Li, D.; Ke, S.-C.; Ma, X.-C.; Chang, G.-G.; Chen, J.; Yang, X.-Y. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 3021–3027. DOI:10.1039/C9NJ05484G
- ⁵⁸ 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
- ⁵⁹ Manojkumar, K.; Sivaramakrishna, A.; Vijayakrishna, K. *J. Nanopart Res.* **2016**, *18*. DOI:10.1007/s11051-016-3409-y
- ⁶⁰ 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
- ⁶¹ Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C. Catalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665. DOI:10.1021/cr050948h
- ⁶² M. Guix, C. Carbonell, J. Comenge, L. Garcia-Fernández, A. Alarcón, E. Casals, *Contrib. Sci.* **2008**, *4*, 213–217. DOI: 10.2436/20.7010.01.52
- ⁶³ Zhang, W.; Li, L.; Yao, S.; Zheng, G. *Corros. Sci.* **2007**, *49*, 654–661. DOI:10.1016/j.corsci.2006.06.017
- ⁶⁴ Liu, Y.; Tang, J.; Wang, R.; Lu, H.; Li, L.; Kong, Y.; Qi, K.; Xin, J. H. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1071–1078. DOI:10.1039/B613914K
- ⁶⁵ Luo, X.; Morrin, A.; Killard, A. J.; Smyth, M. R. *Electroanalysis* **2006**, *18*, 319–326. DOI:10.1002/elan.200503415
- ⁶⁶ Agasti, S. S.; Rana, S.; Park, M.-H.; Kim, C. K.; You, C.-C.; Rotello, V. M. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2010**, *62*, 316–328. DOI:10.1016/j.addr.2009.11.004
- ⁶⁷ Sau, T. K.; Rogach, A. L.; Jäckel, F.; Klar, T. A.; Feldmann, J. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1805–1825. DOI:10.1002/adma.200902557
- ⁶⁸ Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2008**. ISBN:978-3-527-31572-7

- ⁶⁹ Deng, J.; Ren, P.; Deng, D.; Bao, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2100–2104. DOI:10.1002/anie.201409524
- ⁷⁰ Marquardt, D.; Barthel, J.; Braun, M.; Ganter, C.; Janiak, C. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7607. DOI:10.1039/c2ce25904d
- ⁷¹ Jankowska-Wajda, M.; Bartlewicz, O.; Pietras, P.; Maciejewski, H. *Catalysts* **2020**, *10*, 919. DOI:10.3390/catal10080919
- ⁷² Niu, M.; Wang, Y.; Li, W.; Jiang, J.; Jin, Z. *Catal. Commun.* **2013**, *38*, 77–81. DOI:10.1016/j.catcom.2013.04.015
- ⁷³ Liu, L.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981–5079. DOI:10.1021/acs.chemrev.7b00776
- ⁷⁴ Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18–45. DOI:10.1002/cssc.200800227
- ⁷⁵ Calderón, J. C.; Ndzuzo, L.; Bladergroen, B. J.; Pasupathi, S. *Mater. Today: Proc.* **2018**, *5*, 10551–10560. DOI:10.1016/j.matpr.2017.12.387
- ⁷⁶ Mahata, A.; Nair, A. S.; Pathak, B. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4835–4863. DOI:10.1039/C9CY00895K
- ⁷⁷ Chen, H.; Wang, G.; Gao, T.; Chen, Y.; Liao, H.; Guo, X.; Li, H.; Liu, R.; Dou, M.; Nan, S.; He, Q. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 5036–5045. DOI:10.1021/acs.jpcc.9b10384
- ⁷⁸ Bao, J.; Wang, J.; Zhou, Y.; Hu, Y.; Zhang, Z.; Li, T.; Xue, Y.; Guo, C.; Zhang, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 4961–4969. DOI:10.1039/C9CY01182J
- ⁷⁹ Kleijn, S. E. F.; Lai, S. C. S.; Koper, M. T. M.; Unwin, P. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3558–3586. DOI:10.1002/anie.201306828
- ⁸⁰ Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458. DOI:10.1021/cr900137k
- ⁸¹ Sun, B.; Marx, E.; Greenham, N. C. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 961–963. DOI:10.1021/nl0342895
- ⁸² Kamat, P. V. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 527–531. DOI:10.1021/acs.accounts.6b00528
- ⁸³ Mamaeva, V.; Sahlgren, C.; Lindén, M. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 689–702. DOI:10.1016/j.addr.2012.07.018
- ⁸⁴ Alivisatos, P. *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 47–52. DOI:10.1038/nbt927
- ⁸⁵ Ling, D.; Lee, N.; Hyeon, T. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1276–1285. DOI:10.1021/acs.accounts.5b00038
- ⁸⁶ Bobo, D.; Robinson, K. J.; Islam, J.; Thurecht, K. J.; Corrie, S. R. *Pharm. Res.* **2016**, *33*, 2373–2387. DOI:10.1007/s11095-016-1958-5
- ⁸⁷ Zrazhevskiy, P.; Sena, M.; Gao, X. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4326–4354. DOI:10.1039/b915139g
- ⁸⁸ Schmolke, L.; Lerch, S.; Bülow, M.; Siebels, M.; Schmitz, A.; Thomas, J.; Dehm, G.; Held, C.; Strassner, T.; Janiak, C. *Nanoscale* **2019**, *11*, 4073–4082. DOI:10.1039/c8nr10286d
- ⁸⁹ P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, *8*, 405–422.
- ⁹⁰ Scheffler, T. B.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Kear, C. M.; Armitage, P. D. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2099–2100. DOI:10.1021/ic00157a001
- ⁹¹ Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264. DOI:10.1021/ic00133a078
- ⁹² Zhang, Q.; Zhang, S.; Deng, Y. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2619. DOI:10.1039/C1GC15334J
- ⁹³ Fischer, T.; Sethi, A.; Welton, T.; Woolf, J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 793–796. DOI:10.1016/S0040-4039(98)02415-0
- ⁹⁴ Kubisa, P. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 3–12. DOI:10.1016/j.progpolymsci.2003.10.002
- ⁹⁵ Weingärtner, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670. DOI:10.1002/anie.200604951
- ⁹⁶ Frackowiak, E.; Lota, G.; Pernak, J. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 164104. DOI:10.1063/1.1906320
- ⁹⁷ Sakaebe, H.; Matsumoto, H. *Electrochem. commun.* **2003**, *5*, 594–598. DOI:10.1016/S1388-2481(03)00137-1
- ⁹⁸ Noda, A.; Susan, M. A. B. H.; Kudo, K.; Mitsushima, S.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4024–4033. DOI:10.1021/jp022347p
- ⁹⁹ Liu, H.; He, P.; Li, Z.; Liu, Y.; Li, J. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1925–1931. DOI:10.1016/j.electacta.2005.06.034
- ¹⁰⁰ Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7164–7165. DOI:10.1021/ja048472r
- ¹⁰¹ Kubo, W.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. *ChemComm* **2002**, 374–375. DOI:10.1039/B110019J
- ¹⁰² Kuang, D.; Wang, P.; Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7732–7733. DOI:10.1021/ja061714y
- ¹⁰³ Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150. DOI:10.1039/B006677J
- ¹⁰⁴ Welton, T. *Biophys. Rev.* **2018**, *10*, 691–706. DOI:10.1007/s12551-018-0419-2

- ¹⁰⁵ Caparica, R. J. *pharmacol. clin. res.* **2018**, *4*, 555649. DOI:10.19080/JPCR.2018.04.555649
- ¹⁰⁶ Wegner, S.; Janiak, C. *Top Curr Chem* **2017**, *375*, 65. DOI:10.1007/s41061-017-0148-1
- ¹⁰⁷ Rogers, R. D.; Seddon, K. R. *Science* **2003**, *302*, 792–793. DOI:10.1126/science.1090313
- ¹⁰⁸ Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. *Thermochim. Acta* **2000**, *357–358*, 97–102. DOI:10.1016/S0040-6031(00)00373-7
- ¹⁰⁹ Dupont, J. J. *Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350. DOI:10.1590/S0103-50532004000300002
- ¹¹⁰ Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576. DOI:10.1021/cr1003248
- ¹¹¹ Forsyth, S. A.; Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 113–119. DOI:10.1071/CH03231
- ¹¹² Welton, T. *Green Chem.* **2011**, *13*, 225. DOI:10.1039/C0GC90047H
- ¹¹³ Hammarberg, E.; Prodi-Schwab, A.; Feldmann, C. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7437–7442. DOI:10.1016/j.tsf.2008.02.048
- ¹¹⁴ Vollmer, C.; Redel, E.; Abu-Shandi, K.; Thomann, R.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Janiak, C. *Chemistry* **2010**, *16*, 3849–3858. DOI:10.1002/chem.200903214
- ¹¹⁵ Vekariya, R. L. *J. Mol. Liq.* **2017**, *227*, 44–60. DOI:10.1016/j.molliq.2016.11.123
- ¹¹⁶ Visser, A. E.; Swatoski, R. P.; Reichert, W. M.; Davis Jr., J. H.; Rogers, R. D.; Mayton, R.; Sheff, S.; Wierzbicki, A. *Chem. Commun.* **2001**, 135–136. DOI:10.1039/B008041L
- ¹¹⁷ Mohammad, A., Ed. *Green Solvents II. Properties and Applications of Ionic Liquids*; Springer Netherlands: Dordrecht, **2012**. ISBN:978-94-007-2890-5
- ¹¹⁸ H. Davis, J. J. *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072–1077. DOI:10.1246/cl.2004.1072
- ¹¹⁹ Lerch, S.; Strassner, T. *Chemistry* **2021**, *27*, 15554–15557. DOI:10.1002/chem.202102545
- ¹²⁰ Zaitsau, D. H.; Kaliner, M.; Lerch, S.; Strassner, T.; Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 114–119. DOI:10.1002/zaac.201600333
- ¹²¹ Schroeter, F.; Lerch, S.; Kaliner, M.; Strassner, T. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6215–6219. DOI:10.1021/acs.orglett.8b02688
- ¹²² Ahrens, S.; Peritz, A.; Strassner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7908–7910. DOI:10.1002/anie.200903399
- ¹²³ Katz, E.; Willner, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6042–6108. DOI:10.1002/anie.200400651
- ¹²⁴ 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
- ¹²⁵ Aupoix, A.; Pégot, B.; Vo-Thanh, G. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 1352–1356. DOI:10.1016/j.tet.2009.11.110
- ¹²⁶ Cravotto, G.; Gaudino, E. C.; Boffa, L.; Lévêque, J.-M.; Estager, J.; Bonrath, W. *Molecules* **2008**, *13*, 149–156. DOI:10.3390/molecules13010149
- ¹²⁷ Verma, C.; Ebenso, E. E.; Quraishi, M. A. *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 826–849. DOI:10.1016/j.molliq.2018.12.063
- ¹²⁸ He, Z.; Alexandridis, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18238–18261. DOI:10.1039/C5CP01620G
- ¹²⁹ Richter, K.; Birkner, A.; Mudring, A.-V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7136–7141. DOI:10.1039/C0CP02623A
- ¹³⁰ Kang, S. W.; Char, K.; Kang, Y. S. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1308–1311. DOI:10.1021/cm071516l
- ¹³¹ Wittmar, A.; Ulbricht, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 8425–8433. DOI:10.1021/ie203010x
- ¹³² Wang, H.; Xu, J.-Z.; Zhu, J.-J.; Chen, H.-Y. *J. Cryst. Growth* **2002**, *244*, 88–94. DOI:10.1016/S0022-0248(02)01571-3
- ¹³³ Sreeju., N.; Rufus, A.; Philip, D. J. *J. Mol. Liq.* **2016**, *221*, 1008–1021. DOI:10.1016/j.molliq.2016.06.080
- ¹³⁴ Marcos Esteban, R.; Schütte, K.; Marquardt, D.; Barthel, J.; Beckert, F.; Mülhaupt, R.; Janiak, C. *Nano-Struct. Nano-Objects* **2015**, *2*, 28–34. DOI:10.1016/j.nanoso.2015.07.002
- ¹³⁵ Koltypin, Y.; Fernandez, A.; Rojas, T. C.; Campora, J.; Palma, P.; Prozorov, R.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1331–1335. DOI:10.1021/cm981111o
- ¹³⁶ Nakanishi, M.; Takatani, H.; Kobayashi, Y.; Hori, F.; Taniguchi, R.; Iwase, A.; Oshima, R. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *241*, 209–212. DOI:10.1016/j.apsusc.2004.09.046
- ¹³⁷ Booth, S. G.; Uehara, A.; Chang, S. Y.; Mosselmans, J. F. W.; Schroeder, S. L. M.; Dryfe, R. A. W. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16785–16792. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b05127
- ¹³⁸ Ramimoghadam, D.; Bagheri, S.; Hamid, S. B. A. *J. Magn. Magn.* **2014**, *368*, 207–229. DOI:10.1016/j.jmmm.2014.05.015
- ¹³⁹ Alam, M. Z.; Leon, I. de; Boyd, R. W. *Science* **2016**, *352*, 795–797. DOI:10.1126/science.aae0330
- ¹⁴⁰ Dutta, D. P.; Sharma, G.; Rajarajan, A. K.; Yusuf, S. M.; Dey, G. K. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1221–1225. DOI:10.1021/cm062858e
- ¹⁴¹ C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752–7777. DOI:10.1002/anie.200901678

- ¹⁴² Zhou, X.; Wu, T.; Ding, K.; Hu, B.; Hou, M.; Han, B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 386–388. DOI:10.1039/B914763B
- ¹⁴³ Nuvoli, D.; Valentini, L.; Alzari, V.; Scognamiglio, S.; Bon, S. B.; Piccinini, M.; Illescas, J.; Mariani, A. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3428–3431. DOI:10.1039/C0JM02461A
- ¹⁴⁴ Zhou, Y.; Neyerlin, K.; Olson, T. S.; Pylypenko, S.; Bult, J.; Dinh, H. N.; Gennett, T.; Shao, Z.; O'Hayre, R. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1437. DOI:10.1039/C003710A
- ¹⁴⁵ Qiao, Z.; Wang, C.; Zeng, Y.; Spendelow, J. S.; Wu, G. *Small* **2021**, *17*, e2006805. DOI:10.1002/sml.202006805
- ¹⁴⁶ Chang, L.; Fei, Y.; Hu, Y. H. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 1429–1455. DOI:10.1039/D0TA10087K
- ¹⁴⁷ 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
- ¹⁴⁸ Fitzer, E.; Kochling, K.-H.; Boehm, H. P.; Marsh, H. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 473–506. DOI:10.1351/pac199567030473
- ¹⁴⁹ Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhou, C. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2329–2339. DOI:10.1021/ar300203n
- ¹⁵⁰ Lin, L.; Deng, B.; Sun, J.; Peng, H.; Liu, Z. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9281–9343. DOI:10.1021/acs.chemrev.8b00325
- ¹⁵¹ Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666–669. DOI:10.1126/science.1102896
- ¹⁵² Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339. DOI:10.1021/ja01539a017
- ¹⁵³ 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
- ¹⁵⁴ Gadgil, B.; Damlin, P.; Kvarnström, C. *Carbon* **2016**, *96*, 377–381. DOI:10.1016/j.carbon.2015.09.065
- ¹⁵⁵ Liu, J.; Tang, J.; Gooding, J. J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12435. DOI:10.1039/C2JM31218B
- ¹⁵⁶ Denis, P. A.; Gancheff, J. S. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1039–1045. DOI:10.1007/s10853-009-4038-y
- ¹⁵⁷ Khodabakhshi, S.; Fulvio, P. F.; Andreoli, E. *Carbon* **2020**, *162*, 604–649. DOI:10.1016/j.carbon.2020.02.058
- ¹⁵⁸ Bera, S.; Mondal, D. J. *Ultrasound* **2019**, *22*, 131–156. DOI:10.1007/s40477-019-00363-8
- ¹⁵⁹ Mittal, A. K.; Chisti, Y.; Banerjee, U. C. *Biotechnol. Adv.* **2013**, *31*, 346–356. DOI:10.1016/j.biotechadv.2013.01.003
- ¹⁶⁰ Pentsak, E. O.; Galushko, A. S.; Cherepanova, V. A.; Ananikov, V. P. *Nanomaterials* **2021**, *11*. DOI:10.3390/nano11102599
- ¹⁶¹ Yazgan, I.; Gümüş, A.; Gökkuş, K.; Demir, M. A.; Evcecen, S.; Sönmez, H. A.; Miller, R. M.; Bakar, F.; Oral, A.; Popov, S.; Toprak, M. S. *Nanomaterials* **2020**, *10*. DOI:10.3390/nano10071417
- ¹⁶² Viñes, F.; Lykhach, Y.; Staudt, T.; Lorenz, M. P. A.; Papp, C.; Steinrück, H.-P.; Libuda, J.; Neyman, K. M.; Görling, A. *Chemistry* **2010**, *16*, 6530–6539. DOI:10.1002/chem.201000296
- ¹⁶³ Zhou, Y.; Jin, C.; Li, Y.; Shen, W. *Nano Today* **2018**, *20*, 101–120. DOI:10.1016/j.nantod.2018.04.005
- ¹⁶⁴ Umpierre, A. P.; de Jesús, E.; Dupont, J. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1413–1418. DOI:10.1002/cctc.201100159
- ¹⁶⁵ Xie, C.; Niu, Z.; Kim, D.; Li, M.; Yang, P. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1184–1249. DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00220
- ¹⁶⁶ Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594–3657. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00462
- ¹⁶⁷ Zhang, S.; Nguyen, L.; Zhu, Y.; Zhan, S.; Tsung, C.-K. F.; Tao, F. F. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1731–1739. DOI:10.1021/ar300245g
- ¹⁶⁸ Wang, J.; Gu, H. *Molecules* **2015**, 17070–17092. DOI:10.3390/molecules200917070
- ¹⁶⁹ Beermann, V.; Gocyla, M.; Kühl, S.; Padgett, E.; Schmies, H.; Goerlin, M.; Erini, N.; Shviro, M.; Heggen, M.; Dunin-Borkowski, R. E.; Muller, D. A.; Strasser, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16536–16547. DOI:10.1021/jacs.7b06846
- ¹⁷⁰ Doyle, A. M.; Shaikhutdinov, S. K.; Jackson, S. D.; Freund, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5240–5243. DOI:10.1002/anie.200352124.
- ¹⁷¹ Su, F.; Lv, L.; Lee, F. Y.; Liu, T.; Cooper, A. I.; Zhao, X. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14213–14223. DOI:10.1021/ja072697v
- ¹⁷² Tang, Z.; Wu, W.; Wang, K. *Catalysts* **2018**, *8*, 65. DOI:10.3390/catal8020065
- ¹⁷³ 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
- ¹⁷⁴ Scheuermann, G. M.; Rumi, L.; Steurer, P.; Bannwarth, W.; Mülhaupt, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8262–8270. DOI:10.1021/ja901105a
- ¹⁷⁵ Wu, D.; Shen, X.; Pan, Y.; Yao, L.; Peng, Z. *ChemNanoMat* **2020**, *6*, 32–41. DOI:10.1002/cnma.201900319

- ¹⁷⁶ Zhou, W.; Jia, J.; Lu, J.; Yang, L.; Hou, D.; Li, G.; Chen, S. *Nano Energy* **2016**, *28*, 29–43. DOI:10.1016/j.nanoen.2016.08.027
- ¹⁷⁷ Lopez-Tejedor, D.; Benavente, R.; Palomo, J. M. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 1754–1776. DOI:10.1039/C7CY02259J
- ¹⁷⁸ Hamon, C.; Liz-Marzán, L. M. *Chemistry* **2015**, *21*, 9956–9963. DOI:10.1002/chem.201500149
- ¹⁷⁹ Xiao, Y.-X.; Ying, J.; Tian, G.; Yang, X.; Zhang, Y.-X.; Chen, J.-B.; Wang, Y.; Symes, M. D.; Ozoemena, K. I.; Wu, J.; Yang, X.-Y. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 7870–7878. DOI:10.1021/acs.nanolett.1c02268
- ¹⁸⁰ Hung, T.-Y.; Liu, J. A.-C.; Lee, W.-H.; Li, J.-R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 4667–4677. DOI:10.1021/acsami.8b19807
- ¹⁸¹ Schreiber, R.; Do, J.; Roller, E.-M.; Zhang, T.; Schüller, V. J.; Nickels, P. C.; Feldmann, J.; Liedl, T. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 74–78. DOI:10.1038/nnano.2013.253
- ¹⁸² Wang, C.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Xu, P.; Feng, C.; Chen, T.; Guo, T.; Yang, F.; Wang, Q.; Wang, J.; Shi, M.; Fan, L.; Chen, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 9444–9450. DOI:10.1021/acsami.7b19727
- ¹⁸³ Woitassek, D.; Moya-Cancino, J. G.; Sun, Y.; Song, Y.; Woschko, D.; Roitsch, S.; Janiak, C. *Chemistry* **2022**, *4*, 1147–1160. DOI:10.3390/chemistry4040078
- ¹⁸⁴ Ondar, E. E.; Burykina, J. V.; Ananikov, V. P. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 1173–1186. DOI:10.1039/D1CY02006D
- ¹⁸⁵ Meister, T. K.; Riener, K.; Gigler, P.; Stohrer, J.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1274–1284. DOI:10.1021/acscatal.5b02624
- ¹⁸⁶ Troegel, D.; Stohrer, J. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459. DOI:10.1016/j.ccr.2010.12.025
- ¹⁸⁷ Almeida, L. D.; Wang, H.; Junge, K.; Cui, X.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *133*, 558–573. DOI:10.1002/ange.202008729
- ¹⁸⁸ Aneetha, H.; Wu, W.; Verkade, J. G. *Organometallics* **2005**, *24*, 2590–2596. DOI:10.1021/om050034I
- ¹⁸⁹ Pawlenko, S. 4 Applications of Organic Silicon in Industry, Synthesis and Medicine. In Pawlenko, S. *Organosilicon chemistry*; De Gruyter: Berlin, 1986. ISBN: 978-3-11-010329-8
- ¹⁹⁰ Marciniak, B. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2374–2390. DOI:10.1016/j.ccr.2005.02.025
- ¹⁹¹ Wang, D.; Klein, J.; Mejía, E. *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 1180–1197. DOI:10.1002/asia.201700304
- ¹⁹² Fu, S.; Zhu, M.; Zhu, Y. J. *Adv. Ceram.* **2019**, *8*, 457–478. DOI:10.1007/s40145-019-0335-3
- ¹⁹³ Fleming, I.; Barbero, A.; Walter, D. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063–2192. DOI:10.1021/cr941074u
- ¹⁹⁴ Komiyama, T.; Minami, Y.; Hiyama, T. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 631–651. DOI:10.1021/acscatal.6b02374
- ¹⁹⁵ Rivero-Crespo, M.; Oliver-Meseguer, J.; Kapłńska, K.; Kuśtrowski, P.; Pardo, E.; Cerón-Carrasco, J. P.; Leyva-Pérez, A. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8113–8124. DOI:10.1039/d0sc02391d
- ¹⁹⁶ Siegrist, C. *Chemie Im Alltag*; Springer Basel AG: Basel, 1990. ISBN: 978-3-0348-5596-9
- ¹⁹⁷ Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie*, 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage; Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2005. ISBN: 978-3-527-31068-5
- ¹⁹⁸ Schmidt, V. M. *Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004. ISBN: 978-3-527-29958-4
- ¹⁹⁹ Khotseng, L.; Bangisa, A.; Modibedi, R. M.; Linkov, V. *Electrocatalysis* **2016**, *7*, 1–12. DOI:10.1007/s12678-015-0282-x
- ²⁰⁰ Guo, S.; Zhang, S.; Sun, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526–8544. DOI:10.1002/anie.201207186
- ²⁰¹ Yu, W.; Porosoff, M. D.; Chen, J. G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5780–5817. DOI:10.1021/cr300096b
- ²⁰² Khotseng, L. Oxygen Reduction Reaction. In Ray, A.; Pati, R. K.; Mukhopadhyay, I. *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design*; IntechOpen: London, 2018. ISBN: 978-1-78984-813-7
- ²⁰³ Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3594–3657. DOI:10.1021/acs.chemrev.5b00462
- ²⁰⁴ Rahman, S. T.; Rhee, K. Y.; Park, S.-J. *Nanotechnol. Rev.* **2021**, *10*, 137–157. DOI:10.1515/ntrev-2021-0008
- ²⁰⁵ Hussain, S.; Erikson, H.; Kongi, N.; Sarapuu, A.; Solla-Gullón, J.; Maia, G.; Kannan, A. M.; Alonso-Vante, N.; Tammeveski, K. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45*, 31775–31797. DOI:10.1016/j.ijhydene.2020.08.215
- ²⁰⁶ Wei, C.; Rao, R. R.; Peng, J.; Huang, B.; Stephens, I. E. L.; Risch, M.; Xu, Z. J.; Shao-Horn, Y. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, e1806296. DOI:10.1002/adma.201806296
- ²⁰⁷ Han, L.; Dong, S.; Wang, E. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9266–9291. DOI:10.1002/adma.201602270
- ²⁰⁸ Jamesh, M.-I.; Sun, X. J. *Power Sources* **2018**, *400*, 31–68. DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.07.125
- ²⁰⁹ Edwards, P. P.; Kuznetsov, V. L.; David, W. I. F. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2007**, *365*, 1043–1056. DOI:10.1098/rsta.2006.1965
- ²¹⁰ Tahir, M.; Pan, L.; Idrees, F.; Zhang, X.; Wang, L.; Zou, J.-J.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2017**, *37*, 136–157. DOI:10.1016/j.nanoen.2017.05.022
- ²¹¹ Kurzweil, P. *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung*, 3rd ed.; Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH: Wiesbaden, 2016. ISBN: 978-3-658-14934-5

- ²¹² Lee, C. H.; Lee, S. U. Theoretical Basis of Electrocatalysis. In Ray, A.; Pati, R. K.; Mukhopadhyay, I. *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design*; IntechOpen: London, 2018. ISBN: 978-1-78984-813-7
- ²¹³ Gong, M.; Dai, H. *Nano Res.* **2015**, *8*, 23–39. DOI:10.1007/s12274-014-0591-z
- ²¹⁴ Guo, S.; Zhang, S.; Sun, S. *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 8526–8544. DOI:10.1002/anie.201207186
- ²¹⁵ Chen, W.; Huang, J.; Wei, J.; Zhou, D.; Cai, J.; He, Z.-D.; Chen, Y.-X. *Electrochem. commun.* **2018**, *96*, 71–76. DOI:10.1016/j.elecom.2018.09.011
- ²¹⁶ Nie, Y.; Li, L.; Wei, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2168–2201. DOI:10.1039/c4cs00484a
- ²¹⁷ Cullen, D. A.; Neyerlin, K. C.; Ahluwalia, R. K.; Mukundan, R.; More, K. L.; Borup, R. L.; Weber, A. Z.; Myers, D. J.; Kusoglu, A. *Nat. Energy* **2021**, *6*, 462–474. DOI:10.1038/s41560-021-00775-z
- ²¹⁸ Garlyyev, B.; Kratzl, K.; Rück, M.; Michalička, J.; Fichtner, J.; Macak, J. M.; Kratky, T.; Günther, S.; Cokoja, M.; Bandarenka, A. S.; Gagliardi, A.; Fischer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9596–9600. DOI:10.1002/anie.201904492
- ²¹⁹ Sun, Y.; Polani, S.; Luo, F.; Ott, S.; Strasser, P.; Dionigi, F. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 5984. DOI:10.1038/s41467-021-25911-x
- ²²⁰ Woitassek, D.; Lerch, S.; Jiang, W.; Shviro, M.; Roitsch, S.; Strassner, T.; Janiak, C. *Molecules* **2022**, *27*, 1018. DOI:10.3390/molecules27031018
- ²²¹ Woitassek, D.; Strothmann, T.; Biller, H.; Lerch, S.; Schmitz, H.; Song, Y.; Roitsch, S.; Strassner, T.; Janiak, C. *Molecules* **2023**, *28*, 405. DOI:10.3390/molecules28010405
- ²²² Motin, A. M.; Haunold, T.; Bukhtiyarov, A. V.; Bera, A.; Rameshan, C.; Rupprechter, G. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *440*, 680–687. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.01.148
- ²²³ Matthew, J. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1647. DOI:10.1002/sia.2005
- ²²⁴ Major, G. H.; Fairley, N.; Sherwood, P. M. A.; Linford, M. R.; Terry, J.; Fernandez, V.; Artyushkova, K. J. *Vac. Sci. Technol. A* **2020**, *38*, 61203. DOI:10.1116/6.0000377
- ²²⁵ Ferrara, A. M.; Carapeto, A. P.; Botelho do Rego, A. M. *Vacuum* **2012**, *86*, 1988–1991. DOI:10.1016/j.vacuum.2012.05.031
- ²²⁶ Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2002**, *196*, 247–257. DOI:10.1016/S0927-7757(01)01040-8
- ²²⁷ Thurier, C.; Doppelt, P. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 155–169. DOI:10.1016/j.ccr.2007.04.005
- ²²⁸ Chauhan, B. P. S.; Sarkar, A. *Dalton Trans* **2017**, *46*, 8709–8715. DOI:10.1039/c7dt00544j
- ²²⁹ Biller, H.; Strassner, T. *Chemistry* **2022**, e202202795. DOI:10.1002/chem.202202795
- ²³⁰ Zielinski, W.; Kukawka, R.; Maciejewski, H.; Smiglak, M. *Molecules* **2016**, *21*. DOI:10.3390/molecules21091115
- ²³¹ Kukawka, R.; Pawlowska-Zygarowicz, A.; Dutkiewicz, M.; Maciejewski, H.; Smiglak, M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61860–61868. DOI:10.1039/C6RA08278E
- ²³² Meiere, S. H.; Hoover, C. A. *US Patent US6809212B2*; Praxair Technology, Inc. **2004**.