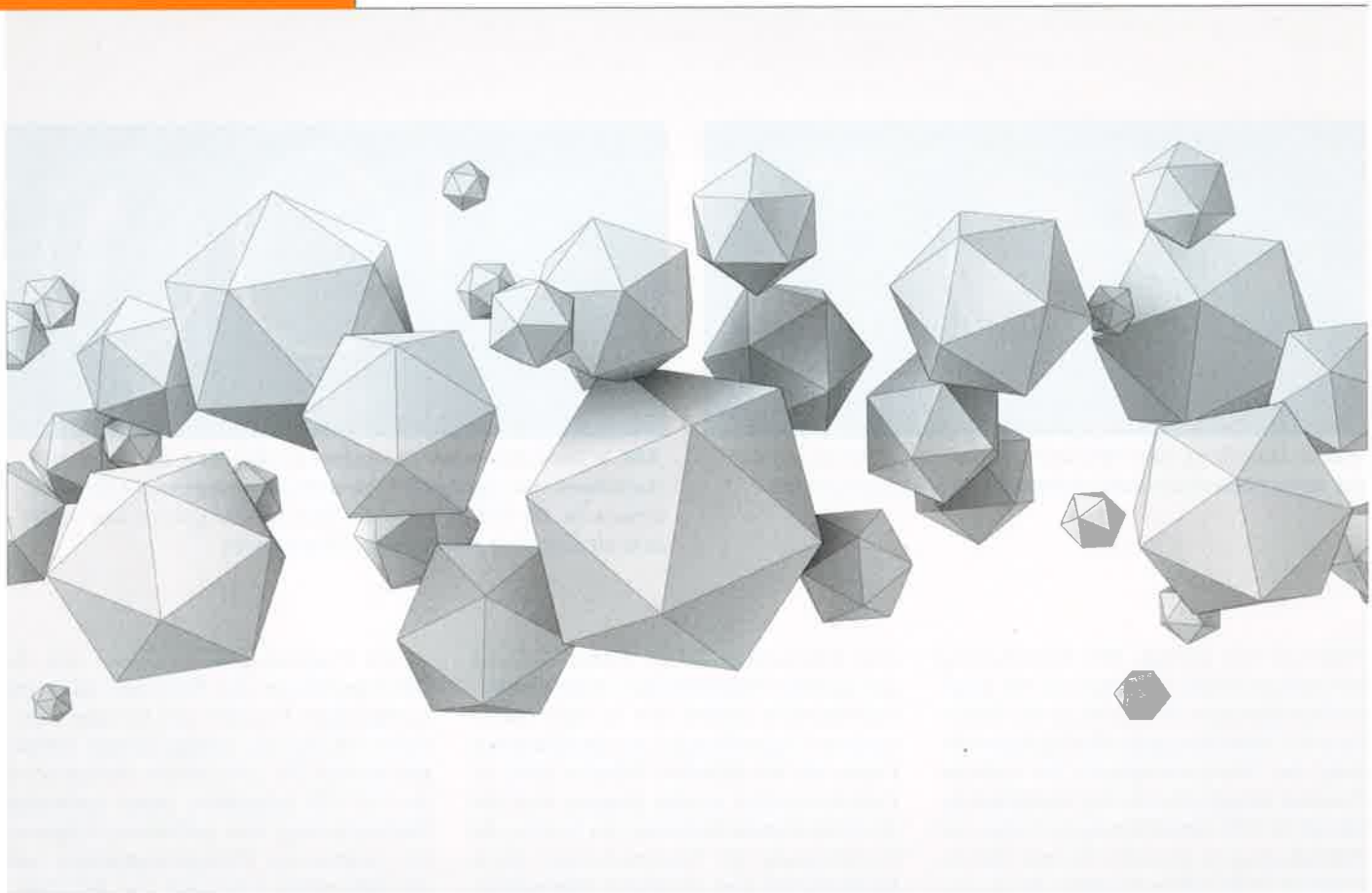

© Ilya Andreev - Fotolia.com

Materialsynthesen nahe Raumtemperatur

Mit Niedertemperatursynthesen zu Nanolegierungen und neuen Materialien

M. F. Groh, M. Heise und M. Ruck

Mittels Synthesen in Ionischen Flüssigkeiten oder Polyolen lassen sich definierte Mikro- und Nanopartikel vieler Metalle und Legierungen mit beeinflussbarer Form und Größe herstellen. So werden auch auf klassischem Wege schwer erreichbare oder neuartige Materialien zugänglich. Die Produkte können schnell und energieeffizient in hohen Ausbeuten und mit hoher Reinheit dargestellt werden.

Seit den ersten dokumentierten Erfolgen bei der Herstellung metallischer Nanopartikel (bspw. Goldpurpur, 1676) werden diese überwiegend durch Fällungsreaktionen aus wässrigen oder organischen Lösungen erzeugt. Allerdings sind auf diese Weise meist nur Elementmetalle zugänglich. Bei gleichzeitigem Einsatz mehrerer Metalle kommt es in der Regel zur sukzessiven Fällung, z. B. unter Ausbildung von Kern-Schale-Partikeln, nicht aber zur Verbindungsbildung in Form von Legierungen oder geordneten intermetallischen Strukturen. Zu deren Synthese wird daher regelmäßig auf Hochtemperaturverfahren (Schmelzsynthese) zurückgegriffen. Diese bedingen einen vergleichsweise hohen apparativen, zeitlichen und energetischen Aufwand und führen nicht selten zu unerwünschten Nebenprodukten (Nebenphasen, Reaktion mit Tiegelmaterial). Auch ist der Zugang zu Nanopartikeln, die beispielsweise für Katalyse und Sensorik wichtig sind, nur über nachträgliches mechanisches Zerkleinern möglich. Selbiges ist fast immer mit Nachteilen (u. a. breite Korngrößenverteilung, strukturelle Schäden) verbunden und bei sehr duktilen Metallen nahezu unmöglich.

Als interessante Alternativen bieten sich zwei Niedertemperaturverfahren an, die in den letzten Jahren etabliert wurden: Sowohl über den Polyol-Prozess als auch aus Ionischen Flüssigkeiten lassen sich direkt und sehr effizient mikro- oder nanokristalline Pulver mit enger Partikelgrößenverteilung und einheitlicher Partikelgestalt herstellen. Diese können sogar chemische oder physikalische Eigenschaften aufweisen, die man von kompakten Proben derselben Materialien nicht kennt.

Lösungsmittel mit Potenzial: Ionische Flüssigkeiten

Als Ionische Flüssigkeiten (engl. Ionic Liquids, ILs) werden Salzschmelzen bezeichnet, deren Schmelzpunkte unterhalb 100 °C liegen [1]. Einem Baukastenprinzip folgend werden diese aus zumeist organischen Kationen und anorganischen Anionen anwendungsorientiert kombiniert. Dies erlaubt die gezielte Variation von physikalischen (z. B. Schmelzpunkt, Viskosität) und chemischen Eigenschaften (z. B. Polarität, Azidität). Gleichzeitig zeichnen sich die ILs durch große Flüssigkeitsbereiche, vernachlässigbare Dampfdrücke, große elektrochemische Arbeitsbereiche und somit durch beachtliche chemische Stabilität aus. In der Elektrochemie und der organischen Synthesechemie sind sie seit vielen Jahren als Reaktionsmedien etabliert. Nun werden sie auch für die anorganische Materialsynthese immer bedeutsamer.

In ILs können schon bei Raumtemperatur oder unter vergleichsweise gelindem Erwärmen bis maximal auf etwa 250 °C (Ionother-

malsynthesen [2]) verschiedenste anorganische Verbindungen, darunter auch Metall-Nanopartikel, synthetisiert werden. Hierbei wird die hervorragende Eignung der ILs auf die Ausbildung eines elektrostatischen Netzwerkes (Abb. 1) mit zusätzlichen Wasserstoff-Brückenbindungen zurückgeführt [3]. Dieses stabilisiert die Nanopartikel und steuert gleichzeitig ihre Größe und Morphologie. Zusätzliche Stabilisatoren oder oberflächenaktive Substanzen werden in der Regel nicht benötigt. Die Bildung der Partikel kann u. a. durch chemische Reduktion, Bestrahlung mit Licht oder thermische Zersetzung von Ausgangsverbindungen ausgelöst werden.

Durch ihre starke Absorption von Mikrowellenstrahlung eignen sich ILs zudem hervorragend als Reaktionsmedien in Mikrowellensynthesen. Die gezielte und schonende Aufheizung verhindert Agglomeration und verbessert die Homogenität der Produkte [3]. So gelang der Arbeitsgruppe um Christoph Janiak die phasenreine Synthese von Nanopartikeln zweier Messingphasen (CuZn, Cu_3Zn) durch schnelle thermische Zersetzung metallorganischer Vorläuferverbindungen in ILs mittels einer Synthesemikrowelle. Die CuZn-Nanopartikel konnten anschließend in der Methanol-Dampfreformierung mit großem Erfolg eingesetzt werden [4].

Niedertemperatursynthesen in ILs machen aber auch neue, ungewöhnliche Verbindungen zugänglich. So erhielten Juri Grin und Mitarbeiter aus der Zintl-Phase Na_4Ge_9 durch sanfte Oxidation in ILs eine metastabile Germanium-Modifikation, die mit ihrer offenporigen Gerüststruktur (Clathrat-II-Typ) an Gashydrate erinnert [5].

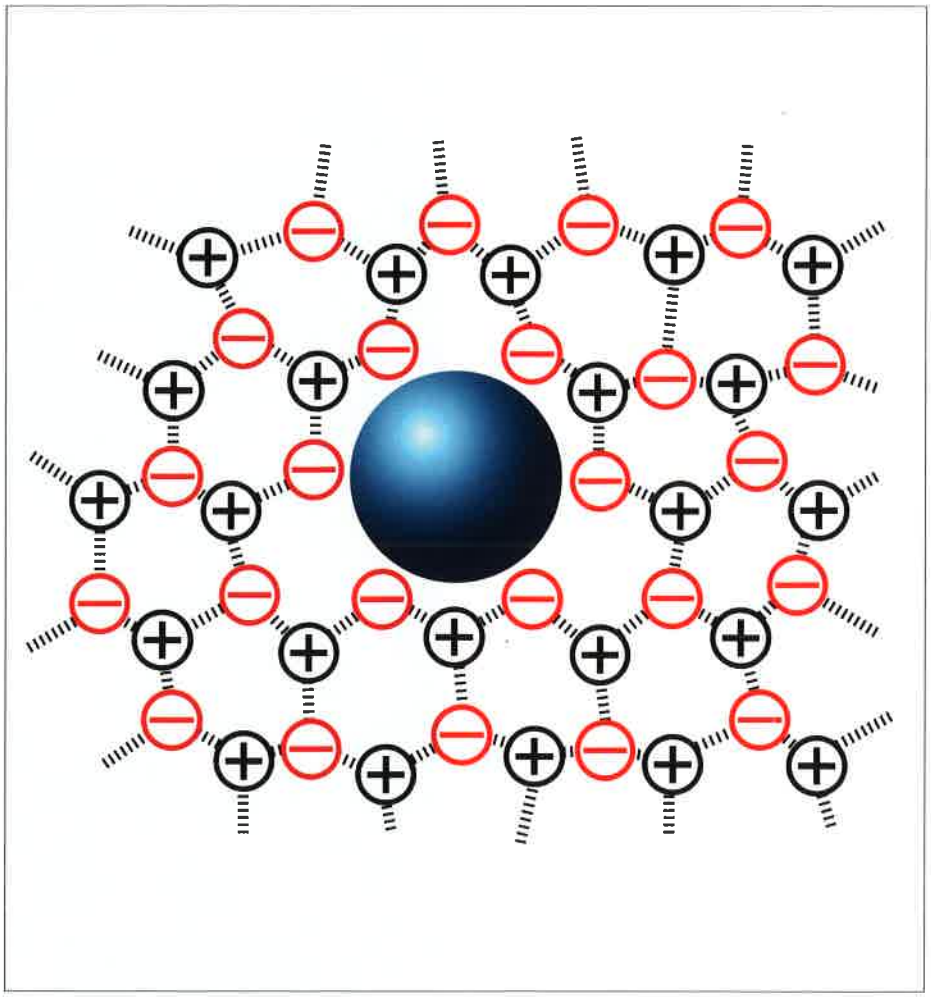

Abb. 1: Schematische Darstellung eines stabilisierten Metall-Nanopartikels im elektrostatischen Netzwerk einer Ionischen Flüssigkeit (nach [3]).

Metall ohne Metall

Basierend auf der guten Löslichkeit von Hauptgruppenelementen und deren Halogeniden in ILs, (Abb. 2) wurde in der Arbeitsgruppe Ruck an der TU Dresden bei Raumtemperatur eine außergewöhnliche Verbindung kristallisiert, die, obwohl nur aus Elementen der Halb- und Nichtmetalle Bismut, Tellur und Chlor aufgebaut, dennoch ein exzellentes Metall ist. Bemerkenswerterweise ist die Substanz nur in einer Raumrichtung elektrisch leitend und wird bei tiefer Temperatur sogar zu einem eindimensionalen Supraleiter [6].

Jenseits solcher aufsehenerregender Forschungsergebnisse bieten Reaktionen in ILs ein enormes Potenzial zur ressourceneffizienten Substitution energieintensiver Synthesen, da neben einer dramatischen Senkung der Reaktionstemperatur oftmals auch bessere Ausbeuten und höhere Reinheit erzielt werden [7].

Abb. 2: Gelöste Bismut- (1. bis 3. von links) und Tellursalze (rechts) in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten.

Vielfältig einsetzbar: Der Polyol-Prozess

Der zweite Ansatz zur Niedertemperatursynthese ist der sogenannte Polyol-Prozess, der typischerweise mikro- oder nanopartikuläre Produkte liefert [8]. Hierbei werden Oxide oder andere Metallsalze in einem Polyol (z. B. Mono-, Di- oder Tetraethylenglykol) gelöst bzw. suspendiert. Das Poylol dient als Lösungsmittel, temperaturabhängiges Reduktionsmittel und oberflächenaktive Substanz. Spezielle oberflächenaktive Additive wie Polyvinylpyrrolidon oder Oleylamin können zur weiteren Steuerung der Partikelgestalt und -größe zugesetzt werden. Neben der klassischen Heizung in einem Ölbad hat sich in den letzten Jahren der Einsatz von Synthesemikrowellen zur homogenen und schnellen Heizung sehr bewährt [9]. Die Reaktionstemperaturen liegen typischerweise zwischen 100 und 250 °C.

Mittels des Polyol-Prozesses werden komplette Phasensysteme bei moderaten Temperaturen zugänglich. Dies gilt z. B. für alle Phasen des Bismut-Palladium-Systems, also auch jene, die bei der Synthesetemperatur nicht thermodynamisch stabil sind. In konventionellen Synthesen müsste auf 500 bis 1000 °C erhitzt werden.

Infolge der hohen Oberfläche und kleinen Partikelgröße zeigen Metallpulver, die mit dieser Methode hergestellt wurden, häufig besondere chemische und physikalische Eigenschaften. Ein bemerkenswertes Beispiel hierfür ist die intermetallische Phase Bi_3Ir [10]. Das Volumenmaterial, synthetisiert über einen klassischen Schmelzprozess, besitzt gewöhnliche metallische Eigenschaften und verändert sich bei Lagerung an der Luft nicht. Nanopartikel desselben Materials, synthetisiert in einem mikrowellenunterstützten Polyol-Prozess bei 230 °C, absorbieren hingegen bei Raumtemperatur Sauerstoff. Die Sauerstoffmoleküle werden auf der Oberfläche der Partikel aktiviert und als Oxid-Ionen reversibel in die Struktur eingelagert (Abb. 3). Die metallische Wirtsstruktur wird dabei lediglich geweitet, jedoch nicht chemisch zerstört. Die Oxid-Ionen sind hoch beweglich, sodass nano-Bi_3Ir sowohl der erste metallische als auch der erste bei Raumtemperatur aktive Sauerstoffionenleiter ist. Als solcher könnte es in Sensoren oder als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen bei Raumtemperatur Verwendung finden.

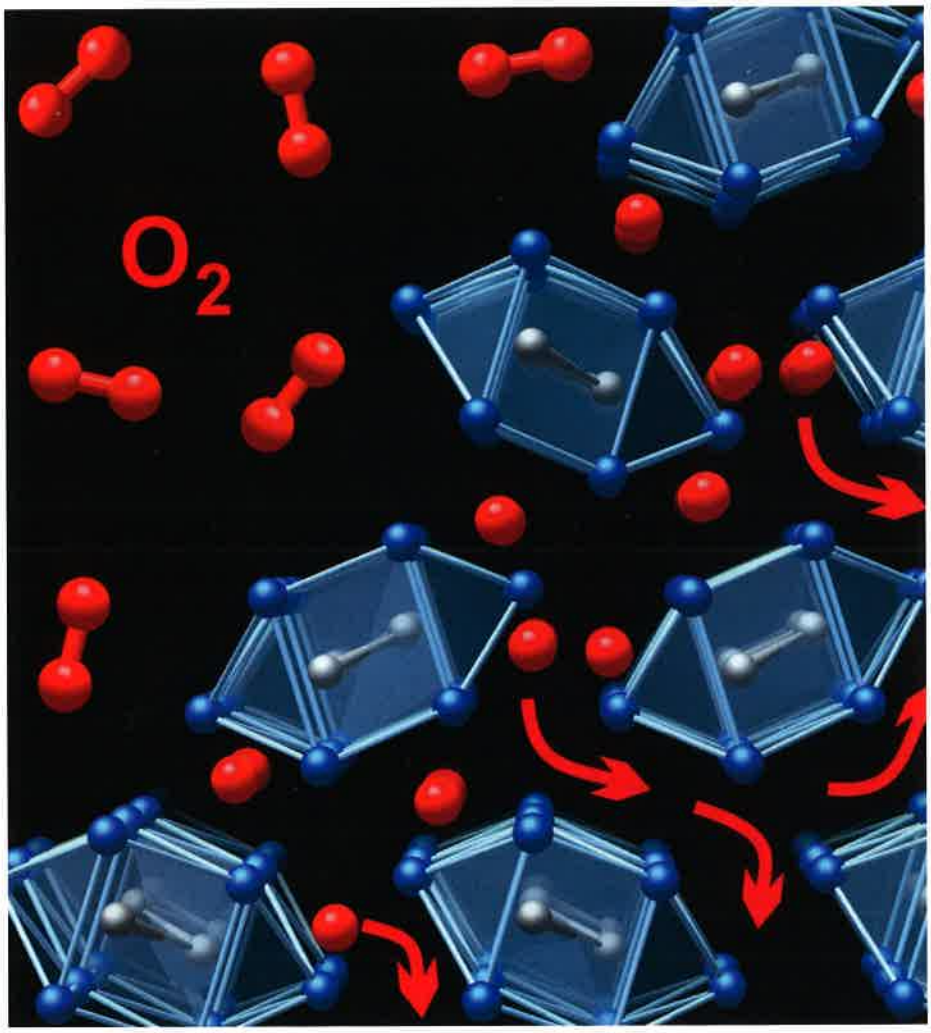

Abb. 3: Schematische Darstellung des Einbaus und der Diffusion der Oxidionen (rot) in nano-Bi_3Ir (Bi blau, Ir grau).

Fazit

Die vorgestellten Niedertemperatursynthesen zeichnen sich nicht nur durch die offensichtlichen ökonomischen und ökologischen Vorteile aus, sondern eröffnen auch einen neuen Zugang zu Nanopartikeln, neuartigen Materialien und metastabilen Phasen. Somit sind sie sowohl für die Industrie als auch für die akademische Forschung von Interesse.

Literatur

[1] Wasserscheid P. und Welton, T.: Ionic Liquids in Synthesis, Wiley-VCH, 2007

[2] Ahmed E. und Ruck M.: Angewandte Chemie 124, 314–316 (2012)

[3] Janiak C.: Zeitschrift für Naturforschung 68b, 1059–1089 (2013)

[4] Schütte K. *et al.*: Nanoscale 6, 3116-3126 (2014)

[5] Guloy A. M. *et al.*: Nature 443, 320–323 (2006)

[6] Ahmed E. *et al.*: Angewandte Chemie 124, 8230–8233 (2012)

[7] Groh M. F. *et al.*: Zeitschrift für Naturforschung 68b, 1108–1122 (2013)

[8] Figlarz M. *et al.*: U.S. Patent 4539041 (1985)

[9] Ruck M. und Heise M.: GIT Labor-Fachzeitschrift, 246–247 (2013)

[10] Heise M. *et al.*: Angewandte Chemie 126, DOI: 10.1002/ange.201402244 (2014)

Autoren

M.Sc. Matthias Friedrich Groh, M.Sc. Martin Heise, Prof. Dr. Michael Ruck, Technische Universität Dresden

KONTAKT

Prof. Dr. Michael Ruck
Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
Technische Universität Dresden
Tel.: 0351/463-33244
Fax: 0351/463-37287
michael.ruck@tu-dresden.de

Weitere Beiträge zum Thema Mikrowellensynthese: http://bit.ly/Mikrowelle

Mehr Informationen zu Nanopartikeln: http://bit.ly/Nanopartikel