

Stabilisatorfreie langzeitstabile Metall-Nanopartikel und Metall-Metallocid-Nanokomposite durch physikalische Gasphasenabscheidung**

Kai Richter, Alexander Birkner und Anja-Verena Mudring*

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) haben in den letzten Jahren eine beachtliche Aufmerksamkeit erhalten. Ihre speziellen Eigenschaften – oftmals vernachlässigbarer Dampfdruck, breiter Flüssigkeitsbereich, gute thermische Stabilität, merkliche elektrische Leitfähigkeit und ein weites elektrochemisches Fenster – sind für eine Vielzahl von Anwendungen vorteilhaft.^[1] Als Salze sind ILs aus einzelnen Kationen und Anionen aufgebaut, wodurch sich ihre Eigenschaften über einen weiten Bereich variieren lassen, d.h., sie können für eine bestimmte Anwendung durch die Wahl des Kations und Anions bzw. durch die Ionenkombination maßgeschneidert werden. In den letzten Jahren ist der Einsatz von ILs vornehmlich für die organische Synthese und Katalyse untersucht worden,^[2] in deutlich geringerem Maße hingegen für Anwendungen in der Synthese von anorganischen Materialien.^[3]

Das Auftreten von Metallnanopartikeln in ILs wurde erstmals im Zusammenhang mit der Bildung von Palladium-Nanopartikeln aus Pd^{II}-Vorstufen im Verlauf einer Heck-Reaktion beschrieben.^[4] In der Folge berichteten insbesondere Dupont und Mitarbeiter über die Herstellung von Übergangsmetallnanopartikeln in ILs durch thermische Zersetzung einer metallorganischen Vorstufe oder durch Reduktion einer Metallvorstufe mit Wasserstoff ohne den Zusatz von Stabilisatoren.^[5] Nanopartikel (NPs) sind sowohl thermodynamisch wie kinetisch instabil gegenüber dem Volumenmaterial. Daher ist eine Form der Stabilisierung nötig, um die Agglomeration und das Zusammenwachsen der Partikel zu verhindern. Es ist vorgeschlagen worden, dass ILs Nanopartikel sowohl sterisch wie elektrostatisch stabilisieren können, und der Begriff der „elektrosterischen Stabilisie-

rung“ wurde in diesem Zusammenhang geprägt.^[6] Unglücklicherweise wird in den meisten Fällen mit der Zeit eine Partikelaggregation von Nanopartikeln in ILs beobachtet. Um langzeitstabile Nanopartikel zu erhalten, wurden zusätzliche Stabilisatoren wie Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidon) (PVP),^[7] IL-analoge Copolymeren,^[8] IL-Polymeren^[9] und Thiolfunktionalisierte ILs entwickelt.^[10]

Da Metallnanopartikel alleine oder als Metall-Metallocid-Komposite von großer Bedeutung in einer Vielzahl von Bereichen sind, haben wir versucht, diese ohne Zusatz weiterer Stoffe in ionischen Flüssigkeiten herzustellen. Gold-Nanopartikel werden beispielsweise häufig in der Biologie und Medizin verwendet; Anwendungen umfassen hier die Plasmonenresonanz-Markierung und -Bildgebung, die optische und elektrochemische Sensorik, die Diagnostik sowie den Wirkstoff-, DNA- und Gen-Transport zur Behandlung von Krankheiten wie Krebs, Alzheimer, AIDS, Hepatitis, Tuberkulose, Arthritis und Diabetes.^[11] Au-^[12] und Cu-Nanopartikel^[13] finden Verwendung als effiziente Katalysatoren für die Alkohol-Oxidation^[14] und die Wassergasreaktion sowie auch als Komponente von leitfähigen Filmen,^[15] Schmiermitteln^[16] und Nanofluiden.^[17] Zahlreiche Methoden sind zur Herstellung von Münzmetall-Nanopartikeln eingesetzt worden, darunter die Verwendung inverser Micellen,^[18] die Reduktion von Kupfersalzen in Wasser mit Hydrazin^[19] oder in Wasser-in-Öl-Emulsionen mit NaBH₄,^[20] die thermische Zersetzung von metallorganischen Vorstufen,^[21] Ultraschall-Synthese,^[22] Gamma-Radiolyse,^[23] die Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren als Template,^[24] Elektroplasma-Synthese,^[25] gepulste Drahtentladungen,^[26] Synthese in Mikroemulsionen aus Wasser in überkritischem CO₂,^[27] Photochemie,^[28] Mikrowellenbestrahlung,^[29] Laser-Ablation^[30] und viele mehr. Auch die Metalldampf-Synthese wurde verwendet.^[31] Wegen ihrer großen Neigung zur Oxidation^[32] sind reine Kupfermetallpartikel nur schwer zu erhalten, und es existieren nur wenige Berichte über die Synthese oxidfreier Cu-Nanopartikel in wässriger Lösung.^[33]

Trägerfixierte Kupfer-Nanopartikel werden als hochaktive Heterogenkatalysatoren in der Methanolsynthese bei moderaten Drücken und Temperaturen eingesetzt. Cu/ZnO-Nanokomposite sind zum Prototyp avanciert und haben große Aufmerksamkeit erfahren.^[34] Zur Synthese von Cu/ZnO-Nanokompositen fanden mehrere Methoden Verwendung, darunter metallorganische und mechanochemische Syntheserouten.^[35] Es wurde kürzlich über die Synthese von Cu@ZnO-Kern-Schale-Nanokompositen mit der SMAD-Technik (solvated metal atom dispersion) berichtet.^[37] Bei dieser Technik, die im Ursprung von Klabunde und Mitar-

[*] M. Sc. K. Richter, Prof. Dr. A.-V. Mudring
FRSC, Anorganische Chemie I – Festkörperchemie und Materialien
Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-32-14951
E-Mail: anja.mudring@rub.de
Homepage: <http://www.anjamudring.de>

Dr. A. Birkner
Physikalische Chemie I, Fakultät für Chemie und Biochemie
Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum (Deutschland)

[**] Für finanzielle Unterstützung durch die DFG im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkung in der heterogenen Katalyse“ und ein Promotionsstipendium für K.R. wird gedankt. A.V.M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Dozentenstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200901562> zu finden.

beitern entwickelt wurde,^[38] werden Substratdämpfe mit einem Cosolvans oder Stabilisator wie 2-Butanon auf einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Target kondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildet sich die gewünschte Verbindung. Wir berichten hier über eine ähnliche Route basierend auf der physikalischen Dampfabscheidung, wie sie ursprünglich von Timms, Skell, Klabunde und Green für die Synthese niedervalenter Hauptgruppenhalogenide und Übergangsmetall-Aren-Komplexe bzw. von Ozin, Burdett und Turner für die Matrixcryochemie entwickelt wurde.^[39] Im Unterschied zu diesen Techniken verwenden wir jedoch keine konventionellen, flüchtigen organischen Lösungsmittel (VOCs) oder stabilisierende Agentien mit merklichem Dampfdruck, sondern alleine ionische Flüssigkeiten mit einem verschwindend geringen Dampfdruck. Dadurch ist es nicht länger nötig, die flüchtigen Komponenten bei tiefen Temperaturen einzufrieren, vielmehr kann bei Umgebungs-temperatur unter Vakuum gearbeitet werden. Über die physikalische Gasphasenabscheidung durch Sputtern eines Metalltargets auf ILs wurde kürzlich berichtet,^[40] allerdings führen hier die üblicherweise hohen Drücke oftmals zur Bildung eines Metallfilms auf der Oberfläche der IL. Entsprechend wurde diese Technik zur Herstellung von Mond-Teleskopern eingesetzt.^[41] Ein großer Nachteil dieser Methode ist, dass die Partikel mit vergleichsweise hoher Energie auf die IL-Oberfläche auftreffen und dabei zerstört werden können.

Wir haben die physikalische Gasphasenabscheidung durch Metallverdampfung von Kupfer und Gold unter Hochvakuum bei Umgebungstemperatur des Substrats untersucht. In einem typischen Experiment zur Herstellung von Kupfer-Nanopartikeln in ionischer Flüssigkeit wurden 80 mg reines Kupfer auf die Oberfläche von 40 mL einer IL wie $[C_4mim][PF_6]$ (C_4mim = 1-Butyl-3-methylimidazolium) bei einem Druck von 10^{-6} Torr verdampft. Während der Verdampfung nimmt die zunächst transparent-farblose Lösung eine rotbraune Farbe an, was die Bildung eines Kupfer-Kolloids andeutet (Abbildung 1d). Die Abbildungen 1a und b zeigen TEM-Aufnahmen (Transmissionselektronenmikroskopie) der Partikel direkt in der ionischen Flüssigkeit. Man erkennt sphärische Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm (Abbildung 1c), die zu Domänen ähnlich einer zweidimensionalen hexagonalen Kugelpackung geordnet sind. Interessanterweise beträgt der Partikelabstand in diesen Domänen überall etwa 20 Å. Wir gehen davon aus, dass sich eine elektrostatische „Schutzhülle“ um die einzelnen Kupferpartikel bildet. Die Kolloide sind sehr stabil, und wir konnten über Monate weder eine Farbveränderung noch ein Ausfallen von Kupfer beobachten.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm (PXRD) des rotbraunen Pulvers, das nach Ausfällen der Partikel durch Verdünnen mit wasserfreiem Acetonitril und Zentrifugieren bei 2000 rpm erhalten wurde, bestätigt durch die Anwesenheit der Reflexe für kubisch-flächenzentriertes Kupfer bei $2\theta = 43.32^\circ$ (111), 50.49° (200) und 74.04° (220) die Identität der Probe, die Kristallinität der Partikel und die Abwesenheit von kristallinen Verunreinigungen (siehe auch Hintergrundinformationen).

Um die optischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen (Abbildung 1e). Das Ab-

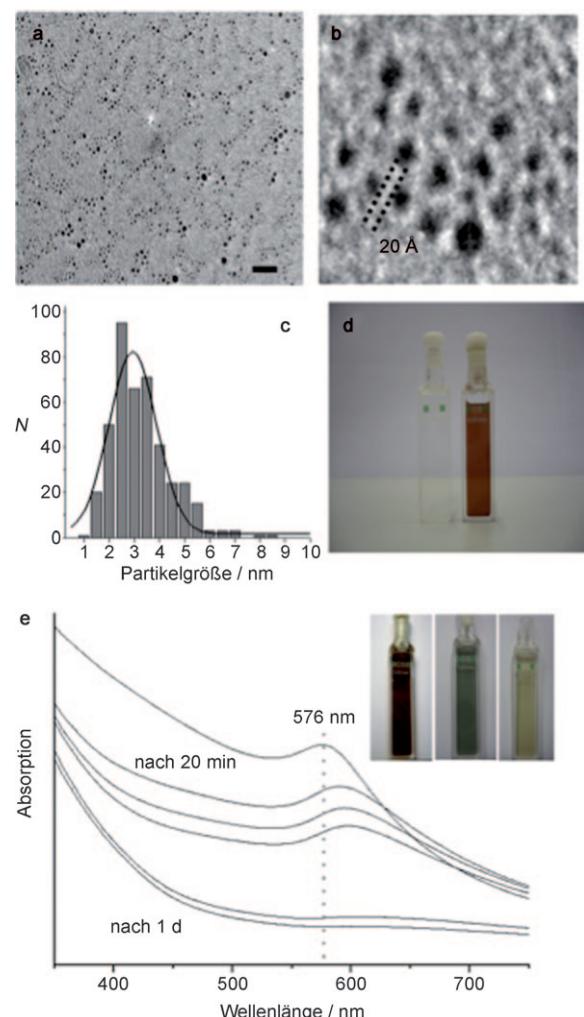


Abbildung 1. a,b) TEM-Aufnahmen der Kupfer-Nanopartikel in der IL $[C_4mim][PF_6]$. Maßstab: 40 nm. c) Partikelgrößenverteilung der Kupfer-Nanopartikel. d) Photographien von reinem $[C_4mim][PF_6]$ (links) und von $[C_4mim][PF_6]$ nach Kupfer-Abscheidung (rechts). e) UV/Vis-Spektren der Kupfer-Kolloide in $[C_4mim][PF_6]$. Einschub: Farbänderung bei Oxidation der Kupferpartikel an der Luft.

sorptionsmaximum bei 576 nm wird durch die Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) der Kupfer-Nanopartikel hervorgerufen. Die genaue Lage des Maximums hängt von der Umgebung der Partikel und der Polarität des Lösungsmittels ab. Das SPR-Signal kann nach der Mie-Theorie auf Basis des BHMIE-Algorithmus^[42,43] unter der Annahme sphärischer Partikel mit Durchmesser 3 nm und einer Partikelgrößenverteilung von 20 % simuliert werden.

Das Oxidationsverhalten der Partikel an der Luft wurde nach Öffnen der Küvette untersucht. Während des Oxidationsvorgangs verschiebt sich die SPR zu größeren Wellenlängen, und die Probe ändert langsam ihre Farbe von rotbraun nach grün (Einschub in Abbildung 1e). Nach 20 min war das Maximum nach 600 nm verschoben, danach konnte keine weitere Änderung beobachtet werden. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei der Verdampfung von Kupfer in die IL $[C_4mim][Tf_2N]$ (Tf_2N = Bis(trifluorsulfonyl)amid) (Synthese von Cu@ZnO-Kompositen, siehe unten) erhalten.

Um den Einfluss der IL auf die Partikelbildung genauer untersuchen zu können, haben wir statt Kupfer Gold verwendet, da dieses chemisch edler und damit einfacher zu handhaben ist. Hierzu wurde Gold in die ILs $[C_4mim][BF_4]$, $[C_4mim][Tf_2N]$, $[C_4mpyr][Tf_2N]$ ($C_4mpyr = N$ -Butyl- N -methylpyrrolidinium), $[C_4mim][DCA]$ ($DCA =$ Dicyanamid) und $[P66614][DCA]$ ($P66614 =$ Trishexyltetradecylphosphonium) verdampft. Wie auch für Kupfer beobachtet, wurden im Falle der ILs $[C_4mim][BF_4]$ und $[C_4mim][Tf_2N]$ langzeitstabile Kolloide erhalten. Für $[C_4mim][Tf_2N]$ zeigen die TEM-Aufnahmen 4 nm große, sphärische Partikel mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung (siehe Hintergrundinformationen). PXRD wie auch UV/Vis-Spektroskopie bestätigen die Bildung von Gold-Nanopartikeln dieser geringen Größe. Die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie lassen darauf schließen, dass zunächst kleinere Partikel gebildet werden, die anschließend reifen (siehe Hintergrundinformationen).

Wird das Imidazolium-Kation gegen Pyrrolidinium ausgetauscht, wie in $[C_4mpyr][Tf_2N]$, so werden deutlich größere Partikel beobachtet, die nach einigen Tagen auszufallen beginnen. Absorptionspektrum, TEM-Aufnahmen und PXRD-Daten weisen auf Partikelgrößen von 20–40 nm hin. Diese Beobachtung legt nahe, dass das Imidazolium-Kation für die Partikelstabilisierung entscheidend sein könnte. Das aromatische Ringsystem sowie das acide 2-C-Proton könnten eine direkte Wechselwirkung mit dem Metallpartikel eingehen, und eine zweite Ionenschicht bestehend aus dem Geogenion würde eine elektrostatisch stabilisierte Schale bilden. Kürzlich konnte durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) eine solche Doppelschichtstruktur bei ultradünnen $[C_2mim][Tf_2N]$ -Filmen nachgewiesen werden.^[44]

Um unsere Hypothese zu prüfen, haben wir andere ILs mit $[C_4mim]$ als Kation und BF_4^- wie auch DCA als Anion eingesetzt. Im Falle von $[C_4mim][BF_4^-]$ bildeten sich langzeitstabile Kolloide, allerdings waren die Partikel nach dem Reifungsprozess etwas größer (≈ 7 nm) als in $[C_4mim][Tf_2N]$. Bei der Synthese in $[C_4mim][DCA]$ bildeten sich zunächst kleine Partikel (≈ 10 nm), die mit der Zeit größer wurden (40–79 nm), und nach drei Tagen war die Goldabscheidung aus der IL nahezu vollständig. Die Partikelgröße ließ sich nicht mit dem Molekülvolumen des IL-Anions korrelieren, wie es für die Bildung von Silber-Nanopartikeln durch Reduktion von Silber-Vorstufen mit Wasserstoff vorgeschlagen wurde.^[45] Dass die Nanopartikelbildung und -stabilisierung deutlich komplexer ist, zeigt sich, wenn die stark hydrophobe IL $[P66614][DCA]$ eingesetzt wird. Hier bildet sich während der Verdampfung sofort ein metallischer Film auf der Oberfläche der IL. Dieser Film bricht nach einiger Zeit auf, und relative große Partikel (≈ 50 nm) entstehen, die schnell ausfallen.

Wir nehmen an, dass die Bildung und die Partikelgrößenverteilung der Metallpartikel sowohl von den physikalischen wie den chemischen Eigenschaften der verwendeten IL abhängt. Das Übergangsmetall verdampft mono- oder diatomar in die Gasphase und bildet zunächst eine dünne Schicht auf der Oberfläche der IL (Abbildung 2). Die Annahme, dass sich zunächst eine dünne Metallschicht bildet, wird durch die Beobachtung gestützt, dass hohe Verdampfungsgeschwindigkeiten zur Bildung einer reflektierenden

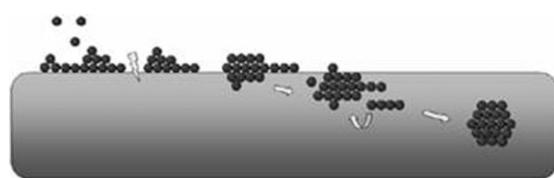


Abbildung 2. Postulierter Mechanismus der Nanopartikelbildung.

Metalloberfläche auf der IL führen. Diese dünne Schicht bricht dann, und Metallfragmente diffundieren in die IL, woraufhin sich Nanopartikel bilden, die durch alternierende Kation-Anion-Schichten der IL um das Partikel geschützt werden. Die erhaltene Partikelgröße stellt das energetische Optimum für die betreffenden Metallaggregate in der gewählten IL dar.

Die Vielseitigkeit der Methode wird dadurch bestätigt, dass nicht nur Metallkolloide, sondern auch Cu/ZnO-Nanokompositmaterialien als langzeitstabile Suspensionen in ILs wie $[C_4mim][Tf_2N]$ erhalten werden können. Um solche Hybridmaterialien zu erhalten, wurde „Nano-Zinkoxid“ (NanoTec, Nanophase, bzw. Puratronic, AlfaAesa) mittels Ultraschall in der IL dispergiert. Dann wurde die Zinkoxid-Dispersion in die Vakuumkammer des Verdampfersystems gebracht und Kupfer wie oben beschrieben hinein verdampft. Während der Verdampfung nahm die zunächst transparent-farblose Dispersion eine braune Farbe an. Das erhaltene Produkt wurde dann unter Inertbedingungen in einen Schlenk-Kolben überführt.

Die TEM-Aufnahmen des Reaktionsprodukts in der IL zeigen, dass die Zinkoxid-Nanopartikel mit Goldteilchen belegt sind. Der Großteil der Kupferpartikel befindet sich auf oder nahe der Oberfläche des Zinkoxid-Substrats. Nur wenige freistehende Partikel sind in der IL zu beobachten. Die Befunde werden durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bestätigt: Die EDX-Emissionspektren, die direkt in der Nähe der Zinkoxid-Partikel gemessen wurden, zeigen neben Zink und Sauerstoff-Signalen intensive Kupfer-Signale. In Bereichen, die weiter vom Zinkoxid entfernt sind, werden ausschließlich Signale detektiert, die von Elementen stammen, die der IL zugeordnet werden können (siehe Hintergrundinformationen).

Das Cu/ZnO-Kompositmaterial wurde durch Zentrifugieren von der IL getrennt. Beim anschließenden Waschen mit polaren und unpolaren Lösungsmitteln (Acetonitril, Dichlormethan) wird das Kupfer teilweise von der Zinkoxid-oberfläche gelöst, aggregiert in der Waschlösung und fällt aus (siehe Hintergrundinformationen). Um den Kontakt zwischen Zinkoxid und Kupfer zu verbessern, wurde das in der IL befindliche Kompositmaterial nach dem Verdampfungsprozess mit Mikrowellen bestrahlt oder im Ultraschallbad behandelt. Mit beiden Verfahren gelingt es, die Kupferpartikel auf der Zinkoxid-Oberfläche zu fixieren. Abbildung 3 zeigt TEM-Aufnahmen der von der IL getrennten und gewaschenen Kompositpartikel. Im Falle der Mikrowellenbehandlung (Abbildung 3a) sind die Kupferpartikel auf der ZnO-Oberfläche im Mittel 3.5 nm groß. Dies entspricht ungefähr der Größe, wie sie auch für reine Kupferpartikel in der betreffenden IL gefunden wird (Abbildung 1c). Nach Ultra-

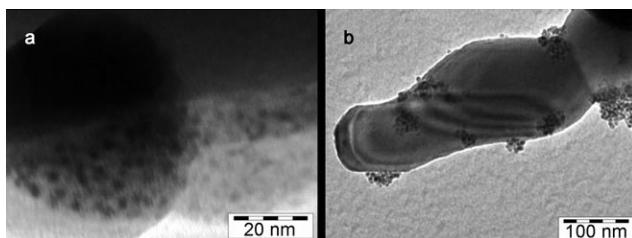


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen der Cu/ZnO-Komposite nach Behandlung mit a) Mikrowellenstrahlung und b) Ultraschall.

schallbehandlung werden größere Aggregate beobachtet (Abbildung 3 b), und die Bedeckung der ZnO-Oberfläche ist weniger gleichmäßig als im Fall der Mikrowellenbehandlung. Wir nehmen an, dass die hohen Heizraten bei der Mikrowellenbestrahlung ein Teilschmelzen der Kupferoberfläche verursachen und die Partikel mit der ZnO-Oberfläche legieren. Dieser Vorgang ist schneller als die Partikelkoaleszenz und die Ostwald-Reifung, wie sie im Falle der Ultraschallbehandlung der Probe beobachtet wird. Die EDX-Spektren aller aufgereinigten Cu/ZnO-Proben zeigen ausschließlich Signale, die den charakteristischen Emissionslinien von Zinkoxid und Kupfer zuzuordnen sind (siehe Hintergrundinformationen).

Die physikalische Gasphasenabscheidung von Metallen in ionische Flüssigkeiten unter Hochvakuum bietet einen einfachen und schnellen Weg, um langzeitstabile Nanopartikel-Suspensionen zu erhalten. Wir konnten zeigen, dass keine weiteren Stabilisatoren als das Lösungsmittel selbst nötig sind, um die Partikel in Lösung zu halten. Der Vorteil des Einsatzes von ILs ist zweifach: Zum ersten Mal lässt sich ein Einfrieren oder starkes Kühlen des Lösungsmittels während der Synthese vermeiden, da das verwendete Lösungsmittel selbst über einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck verfügt. Dies kann vollkommen neue Möglichkeiten für die anorganische Synthesechemie eröffnen. Zum zweiten reicht die ionische Flüssigkeit (das Lösungsmittel) aufgrund ihrer Beschaffenheit alleine aus, um die Partikel in Lösung zu halten. Unsere derzeitigen Studien befassen sich mit der Art der Stabilisierung der Metallpartikel in der IL und der Erweiterung der Synthesemethode auf fluoridische und oxidierte Nanopartikelmaterialien^[46] und Metalllegierungen.

Experimentelles

Materialien: Cu (99.9995 %) und Au (99,99 %) wurden bei smart-elements.com (Wien, Österreich) bezogen. ZnO wurde von Nanophase (NanoTec) und AlfaAesar (Puratronic) bezogen und bei 400 °C 6 h im Vakuum getrocknet. Die ILs [C₄mim][BF₄]⁻, [C₆mim][PF₆]⁻, [C₄mim][Tf₂N]⁻ und [C₄mpyr][Tf₂N]⁻ wurden von IoliTec (Denzlingen, Deutschland) bezogen und vor Verwendung bei 80 °C 2 d im Vakuum getrocknet. Die übrigen ILs wurden wie folgt hergestellt:

[P66614][DCA]: Ein Lösungsmittelgemisch aus 150 mL Aceton und 150 mL Wasser wurde mit Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumchlorid (50 g, 0,0963 mol) und Natriumdicyanamid (10,3 g, 0,116 mol) versetzt. Die Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Acetons unter Vakuum wurde der Rückstand mit Dichlormethan (4 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden intensiv mit entionisiertem Wasser (10 ×

15 mL) gewaschen, um jegliche Rückstände an Dicyanamid zu entfernen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde eine klare Flüssigkeit mit niedriger Viskosität erhalten. Ausbeute: 95,2 %, 50,41 g. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,89 (m, 12 H), 1,25 (m, 32 H), 1,47 (m, 16 H), 2,10 ppm (m, 8 H).

[C₄mim][DCA]: 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid (50 g, 0,286 mol) wurde bei 80 °C in einem mit Argon gespülten Dreihalskolben aufgeschmolzen. Anschließend wurde Natriumdicyanamid (28,00 g, 0,315 mol) hinzugegeben. Die Mischung wurde über Nacht bei 80 °C unter Argon gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Produktphase mit 100 mL Dichlormethan versetzt und die organische Phase mit einer kleinen Menge an entionisiertem Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde schließlich verdampft und eine niederviskose, farblose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 92,8 %, 54,48 g. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0,88 (t, 3 H), 1,32 (m, 2 H), 1,84 (m, 2 H), 4,02 (s, 3 H), 4,24 (t, 2 H), 7,46 (s, 1 H), 7,51 (s, 1 H), 9,36 ppm (s, 1 H).

Herstellung der Cu- und Au-Nanopartikel: Die Cu- und Au-Nanopartikel wurden mit einem SMAD-Versuchsaufbau (TVP 800, TorrovaP, Kanada) wie in Lit. [37] beschrieben hergestellt. In einem typischen Experiment wurden 40 mL der IL in den Glaskolben des Reaktors gefüllt und 80 mg des gewünschten Metalls in einen Wolframcontainer zur Verdampfung gegeben. Der Versuchsaufbau wurden mit einer Oldiffusionspumpe bis 10⁻⁶ Torr evakuiert; die IL wurde unter diesen Bedingungen 4 h lang ent gast. Dann wurde der Glaskolben in Rotation versetzt. Sobald sich ein homogener Film der IL auf dem Kolben gebildet hatte, wurde das Metall im dynamischen Vakuum in die IL verdampft. Nach Beendigung der Verdampfung wurde die Reaktionslösung mit einem Siphon in einen Schlenkenkolben unter Argon überführt und weiter analysiert.

Herstellung der Cu/ZnO-Komposite: Vor dem Verdampfungsprozess wurden 100 mg Zinkoxid in 40 mL IL im Ultraschallbad dispersiert. Diese Dispersion wurde dann in den Reaktionskolben des SMAD-Aufbaus gegeben, und das Metall wurde wie oben beschrieben verdampft. Zur Fixierung der Kupferpartikel auf der Zinkoxid-Oberfläche wurde das Kolloid 30 min im Ultraschallbad behandelt. Ein anderer Teil der Probe wurde in einer Labormikrowelle (CEM Discover) bei 300 Watt Leistung 10 min erhitzt. Zur Abtrennung von der IL wurde die kolloidalen Lösungen zunächst zentrifugiert und dann die Partikel mit Acetonitril gewaschen.

Apparaturen: TEM: Hitachi H-8100 mit LaB₆-Kathode, Beschleunigungsspannung 200 kV. EDX: Oxford Link mit Si(Li)-Kristall und ultradüninem ATW2-Fenster. Für Messungen an Materialien direkt in der IL wurde die Substanz auf ein Goldnetz geträufelt und die überschüssige Flüssigkeit mit einem Papiertaschentuch aufgesaugt. Für reine Pulverproben wurde das Material in Dichlormethan dispersiert und auf das Goldnetz gegeben. Das Lösungsmittel wurde vor der Messung verdampft. PXRD: Guinier-Kamera Huber G670 mit Image-Plate und Mo_{Kα}-Strahlung. Für die Messung wurden die Pulverproben in 0,5 mm Lindemann-Kapillaren gegeben. UV/Vis-Spektren: Varian Cary 5000, Messung unter Argon (außer Oxidationsstudien).

Eingegangen am 22. März 2009,
veränderte Fassung am 10. August 2009
Online veröffentlicht am 28. Februar 2010

Stichwörter: Gold · Ionische Flüssigkeiten · Kupfer · Nanopartikel · Physikalische Gasphasenabscheidung

[1] Aktuelle Übersicht: N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123.

[2] *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

- [3] A. Taubert, *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 183; M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988.
- [4] R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2001**, 1544.
- [5] J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Reixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228; C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738; G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263; L. M. Rossi, G. Machado, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Catal. Lett.* **2004**, *92*, 149; G. S. Fonseca, J. D. Scholten, J. Dupont, *Synlett* **2004**, *9*, 1525; E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734; C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4588; M. A. Gelesky, A. P. Umpierre, G. Machado, R. R. B. Correia, W. C. Magno, J. Morais, G. Ebeling, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4588; G. S. Fonseca, E. T. Silveira, M. A. Gelesky, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 847; P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
- [6] L. Starkey Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5758; N. D. Clement, K. J. Cavell, C. Jones, J. C. Elsevier, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1277.
- [7] X.-D. Mu, J.-Q. Meng, Z.-C. Li, Y. Kou, *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 151.
- [8] X.-D. Mu, J.-Q. Meng, Z.-C. Li, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694.
- [9] D. Zhao, Z. Fei, W. H. Ang, P. L. Dyson, *Small* **2006**, *2*, 879.
- [10] H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026; R. Tatumi, H. Fujihara, *Chem. Commun.* **2005**, 83.
- [11] E. Boisselier, D. Astruc, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1759.
- [12] Aktuelle Übersicht: E. Falletta, C. Della Pina, *Chim. Ind.* **2009**, *91*, 108.
- [13] J. Han, Y. Liu, R. Guo, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1112.
- [14] N. Hoover, B. Auten, B. D. Chandler, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 8606; Y. Niu, R. Crooks, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3463; S. Vučkojević, O. Trapp, J. Grunwaldt, C. Kiener, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8192; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7978; N. Barrabes, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J. L. G. Pierro, J. E. Sueras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Appl. Catal. B* **2006**, *62*, 77; T. Ressler, B. L. Kniep, I. Kasatkin, R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4704.
- [15] H. Tani, K. Oshita, US Patent Specification No. 5,588,983, **1996**; S. Tarasov, A. Kolubaev, S. Belyaev, M. Lerner, F. Tepper, *Wear* **2002**, *252*, 63.
- [16] Y. Xuan, Q. Li, *Int. J. Heat Fluid Flow* **2000**, *21*, 58.
- [17] J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, L. J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 718.
- [18] M. P. Pilani, I. Lisiecki, *Colloids Surf. A* **1993**, *80*, 63.
- [19] H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Xu, W. Ji, P. S. Oh, S. H. Tang, *Langmuir* **1997**, *13*, 172; H. Zhu, C. Zhang, Y. Yin, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 3079.
- [20] L. M. Qi, J. M. Ma, J. L. Shen, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *186*, 498.
- [21] Y. H. Kim, Y. S. Kang, W. J. Lee, B. G. Jo, J. H. Jeong, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *445*, 231.
- [22] N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1446; I. Haas, S. Shanmugam, A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16947.
- [23] S. S. Joshi, S. F. Patil, V. Iyer, S. Mahumuni, *Nanostruct. Mater.* **1998**, *10*, 1135.
- [24] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4559.
- [25] F. Tepper, *Int. J. Powder Metall.* **1999**, *35*, 39.
- [26] K. Murai, Y. Watanabe, Y. Saito, T. Kakayama, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui, K. B. Shim, K. Niihara, *J. Ceram. Pros. Res.* **2007**, *8*, 114.
- [27] C. M. Wai, H. Ohde, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **2001**, *32*, 253.
- [28] S. Giuffrida, G. G. Condorelli, L. L. Costanzo, I. L. Fragala, G. Ventimiglia, G. Vecchio, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1260.
- [29] H. T. Zhu, C. Y. Zhang, Y. S. Yin, *J. Cryst. Growth* **2004**, *270*, 722.
- [30] M. S. Yeh, Y. S. Yang, Y. P. Lee, H. F. Lee, Y. H. Yeh, C. S. Yeh, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6851.
- [31] A. A. Ponce, K. J. Klabunde, *J. Mol. Catal. A* **2005**, 225, 1.
- [32] X. Xiinyu, S. Sixiu, Z. Weimin, Y. Zhilei, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 463.
- [33] Y. Jian-guang, Z. Yuang-lin, T. Okamoto, R. Ichino, M. Okido, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7638; D. Mott, J. Galkowski, L. Wang, J. Luo, C.-J. Zhong, *Langmuir* **2007**, *23*, 5740.
- [34] J. B. Hansen in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, New York, **1997**; K. Klier, *Adv. Catal.* **1982**, *31*, 243; K. C. Waugh, *Catal. Today* **1992**, *15*, 51; T. Shishido, Y. Yamamoto, H. Morioka, K. Takehira, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *268*, 185; F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2190; J. R. Rostrup-Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 283.
- [35] J. Hamrock, M.-K. Schröter, A. Birkner, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4217; M. Cokoja, H. Parala, M.-K. Schröter, A. Birkner, M. W. E. van den Berg, K. V. Clementiev, W. Grüner, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2420; L. Lu, A. Wohlfart, H. Parala, A. Birkner, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2003**, *40*; M.-K. Schröter, L. Khodeir, M. W. E. van den Berg, T. Hikov, M. Cokoja, S. Miao, W. Grüner, M. Muhler, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2006**, 2498.
- [36] D. Grandjean, H. L. Castricum, J. C. van den Heuvel, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16892; H. Castricum, H. B. Bakker, E. K. van der Linden, E. K. Poels, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7928; H. L. Castricum, H. Bakker, E. K. Poels, *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, *304*, 418; L. Huang, G. J. Kramer, W. Wieldraaijer, D. S. Brands, E. K. Poels, H. L. Castricum, H. Bakker, *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 55.
- [37] S. B. Kalidindi, B. R. Jagirdar, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4042.
- [38] K. J. Klabunde, P. L. Timms, P. S. Skell, S. Ittel, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 59; S. I. Stoeva, K. J. Klabunde, C. M. Sorenson, I. Dragieva, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2305; A. B. Smetana, K. J. Klabunde, C. M. Sorenson, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *284*, 521; A. A. Ponce, A. B. Smetana, S. Stoeva, K. J. Klabunde, C. M. Sorenson in *Nanostructured and Advanced Materials*, Vol. 204 (Hrsg.: A. Vaseashta, D. Dimova-Malinovska, J. M. Marshall), Springer, Dordrecht, **2005**, S. 309.
- [39] P. L. Timms, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 273; „Metal Vapor Synthesis of Transition Metal Compounds“: E. Schmidt, K. J. Klabunde in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: I. King, R. Bruce), Wiley, Chichester, **1994**; U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 126.
- [40] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, H. Tomonori, T. Kaori, N. Nobuo, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 243117.
- [41] E. F. Borra, O. Seddiki, R. Angel, D. Eisenstein, P. Hickson, K. R. Seddon, S. P. Worden, *Nature* **2007**, *447*, 979.
- [42] C. F. Bohren, D. R. Huffmann, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH, Weinheim, **1983**.
- [43] Zur Berechnung der SPR-Signale bei gegebener Partikelgröße wurde das Programm MiePlot v.4 verwendet. Das Programm ist erhältlich unter: www.philiplaven.com/mieplot.htm.
- [44] T. Cremer, M. Kilian, J. M. Gottfried, N. Paape, P. Wasserscheid, F. Maier, H.-P. Steinrück, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2185.
- [45] E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 14.
- [46] N. von Prondzinski, J. Cybinska, A.-V. Mudring, *Chem. Commun.*, eingereicht.