

Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsionen und deren Verwendung**

Fabian Gyger, Pascal Bockstaller, Dagmar Gerthsen und Claus Feldmann*

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Mikroemulsionstechniken gehören mit rund 1000 Publikationen pro Jahr zu den am weitesten verbreiteten Synthesestrategien für hochwertige Nanopartikel.^[1] Eine Mikroemulsion stellt allgemein ein thermodynamisch stabiles System mit tensidstabilisierten Tröpfchen dar, welche als „Nanoreaktoren“ genutzt werden können. Sie erlauben eine breite Variabilität hinsichtlich Zusammensetzung (z. B. Metalle, Oxide, Sulfide), Größe (typischerweise 1–50 nm) und Form (z. B. Kugeln, Hohlkugeln, Janus-artige Formen, Kern-Schale-Strukturen).^[1,2] Zur Synthese von Nanopartikeln sind Wasser-in-Öl(W/O)-Mikroemulsionen – auch inverse Mikroemulsionen genannt – unter Verwendung von Wasser als polarer dispergierter Phase und einem Alkan (z. B. Hexan, Octan) als unpolare Dispersionsphase am weitesten verbreitet.^[1,2] Allerdings ist die Nanopartikelsynthese für wässrige polare Phasen naturgemäß auf Verbindungen beschränkt, die durch Wasser weder hydrolysiert noch oxidiert werden. Nichtwässrige Lösungsmittel werden hingegen selten als polare Phase eingesetzt (z. B. Methanol, Ethylenglycol, Dimethylformamid, ionische Flüssigkeiten).^[3] Zudem können solche nichtwässrigen Mikroemulsionssysteme nur geringe Mengen an polarer Phase aufnehmen und sind für die Synthese von Nanopartikeln daher meist nicht geeignet. Als weitere Einschränkung kann die Anwesenheit zumindest geringer Mengen an Wasser häufig nicht ausgeschlossen werden.^[3] Die Nutzung nichtwässriger Mikroemulsionen für die Nanopartikelsynthese bleibt daher bislang sehr eingeschränkt.^[4]

Flüssiger Ammoniak ist als wasserähnliches Lösungsmittel wohl bekannt und zur Darstellung reaktiver Festkörper (z. B. unedle Metalle, Cluster, Zintl-Phasen, Metallnitride) sowie für bestimmte biomolekulare Reaktionen weit verbreitet.^[5] Die Verfügbarkeit von flüssigem Ammoniak als polarer Phase in Form von Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsionen könnte daher einen breiten Zugang zu reaktiven Nano-

materialien wasserfrei und unter Redoxbedingungen eröffnen, die auf anderen Wegen schwerlich realisiert werden können. Nachfolgend berichten wir über die ersten Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsionen (bezeichnet als A/O-Mikroemulsion). Neben der Herstellung der A/O-Mikroemulsion zeigen wir deren Nutzen anhand der vier Beispiele Bi⁰, Re⁰, CoN und GaN, um das Potential der Strategie für nanoskalige, reaktive Metalle und Metallnitride zu verdeutlichen.

Um eine Mikroemulsion mit flüssigem Ammoniak als polarer Phase zu erhalten, wurde *n*-Heptan als kontinuierliche Ölphase gewählt. Heptan ist mit flüssigem Ammoniak nicht mischbar und weist einen Festpunkt (–91 °C) auf, der deutlich unter dem Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks (–33 °C) liegt (Abbildung 1). Geeignete Amphiphile wurden

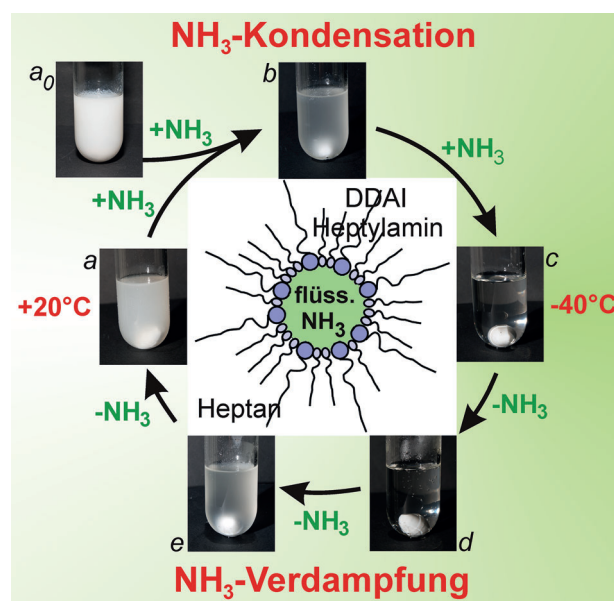


Abbildung 1. Mikroemulsionssystem Heptan/DDAI/Heptylamin nach Kondensation von NH₃ (a–c) und nach Verdampfen von NH₃ (c–e); (a₀) zeigt das Ausgangssystem vor der ersten Kondensation von NH₃ bei Raumtemperatur; (c) zeigt die stabile, vollständig transparente Ammoniak-in-Öl-(A/O)-Mikroemulsion bei –40 °C.

entsprechend den Konzepten des Hydrophilie-Lipophilie-Gleichgewichts (HLB; hydrophilic-lipophilic balance), der Theorie gemischter Filme und der Löslichkeitstheorie, wie kürzlich von Paul und Moulik, zusammengefasst, ausgewählt.^[6] So erfordert ein gemischter Film die Kombination eines geeigneten Tensids und Cotensids, die beide sowohl in hydrophilem flüssigem Ammoniak als auch in hydrophobem Heptan eine geringe Löslichkeit aufweisen. Wir haben hier

[*] Dr. F. Gyger, Prof. Dr. C. Feldmann
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: claus.feldmann@kit.edu

Dipl.-Phys. P. Bockstaller, Prof. Dr. D. Gerthsen
Laboratorium für Elektronenmikroskopie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 7, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für Einzelförderungen sowie dem DFG-Zentrum für funktionelle Nanostrukturen (CFN) am KIT für apparative Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Synthesen und analytische Charakterisierungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201305289> zu finden.

zunächst konventionelle einschwänzige, quartäre Ammoniumsalze wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) getestet. Diese Tenside stellten sich als ausreichend inert heraus, stimmten aber in keinem Fall mit der HLB überein, sodass die Emulgierung mit flüssigem Ammoniak unzureichend war und Trübung oder Phasentrennung auftrat.

Um den lipophilen Charakter des Tensidschwanzes zu erhöhen und damit die Bildung einer Mikroemulsion zu unterstützen, wurden als nächstes doppelschwänzige Tenside getestet. Hier konnte eine Emulgierung von flüssigem Ammoniak in *n*-Heptan mit Dimethyldioctylammoniumbromid oder -iodid (DDAB, DDAI) als kationischem Tensid unter Bildung einer trüben Makroemulsion erreicht werden. Beide Tenside, DDAB wie DDAI, sind dabei sowohl in flüssigem Ammoniak wie in Heptan schwerlöslich. Übereinstimmend mit der Theorie der gemischten Filme muss die Ladungsdichte des kationischen Tensids durch Zugabe eines nicht-ionischen Cotensids abgemildert werden. Hierfür stellten sich Hexylamin oder Heptylamin als geeignet heraus. Die resultierende *A/O*-Mikroemulsion ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Von Bedeutung ist an dieser Stelle die Tatsache, dass eine vollständig transparente *A/O*-Mikroemulsion nur für das gewählte Tensid-Cotensid-System und nur nach Kondensation von flüssigem Ammoniak (0.1–0.5 mL, siehe Hintergrundinformationen) beobachtet wurde. Das Vorliegen eines vollständig transparenten Systems in Gegenwart von flüssigem Ammoniak sowie die erneute Trübung nach Verdampfen des Ammoniaks sind dabei vollständig reversibel (Abbildung 1). Als indirektes, aber charakteristisches Merkmal bestätigt die reversible optische Transparenz des Systems das Vorliegen einer thermodynamisch stabilen *A/O*-Mikroemulsion.

Für konventionelle wasserbasierte Mikroemulsionen ist nach Pileni die Größe des „Wasserpools“ ein entscheidender Unterschied zwischen einer micellaren Lösung und einer Mikroemulsion.^[7] Für ionische Tenside liegt dabei eine Mikroemulsion nur für Wasser-zu-Tensid-Verhältnisse von $\omega_{\text{H}_2\text{O}} \geq 15$ vor ($\omega_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Tensid}]$). Nur dann übersteigt die Zahl der Wassermoleküle die Zahl der Moleküle, die zur Hydratisierung der geladenen Tensidköpfe und deren Gegenionen benötigt wird. „Freies“ Wasser bzw. ein „Wasserpool“ für die Durchführung von Reaktionen in der Mikroemulsion liegen somit nur für $\omega_{\text{H}_2\text{O}} \geq 15$ vor.^[8] Die hier verwendeten *A/O*-Mikroemulsionen weisen ein Ammoniak-zu-Tensid-Verhältnis (ω_{NH_3}) von $\omega_{\text{NH}_3} = 22$ ($\omega_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3]/[\text{Tensid}]$) auf, was mit dem Vorliegen von „freiem“ Ammoniak übereinstimmt und eine Beschreibung als Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsion erlaubt (Hintergrundinformationen, Tabelle S1). Weitere charakteristische Eigenschaften bestätigen das Vorliegen einer Mikroemulsion. So korreliert die maximale Aufnahme an flüssigem Ammoniak wie erwartet auch mit dem Tensid-zu-Cotensid-Verhältnis (Tabelle S1).^[6] Ein weiteres charakteristisches Merkmal inverser Mikroemulsionen ist die Möglichkeit, Metallsalze in den polaren Tröpfchen zu lösen. Als anschauliches Beispiel wurde hier KMnO_4 als einfaches Salz gewählt, das mit dem Auge leicht an seiner intensiv roten Farbe zu erkennen ist. Die resultierende homogene Flüssigphase mit „freiem“ Ammoniak als einziger

Komponente, die KMnO_4 lösen kann, belegt erneut das Vorliegen einer *A/O*-Mikroemulsion (Abbildung S1).

Als nächsten Schritt haben wir als Konzeptstudie die Verwendbarkeit der *A/O*-Mikroemulsion für die Synthese von Nanopartikeln am Beispiel von Bi^0 , Re^0 , Co^0 und Ga^0 untersucht. Da Bi^0 -Nanopartikel bereits über wasserbasierte Mikroemulsionen hergestellt wurden,^[9] bietet deren Synthese in *A/O*-Mikroemulsionen einen guten Startpunkt. Nach Synthese und sorgfältiger Aufarbeitung erhält man die Bi^0 -Nanopartikel als feines schwarzes Pulver, das sich leicht in Chloroform redispergieren lässt. TEM- und HRTEM-Abbildungen zeigen sphärische Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von $6.6(\pm 1.2)$ nm (Abbildung 2 sowie Abbildungen S3 und S5). Die beobachteten Gitterabstände (3.2 \AA)

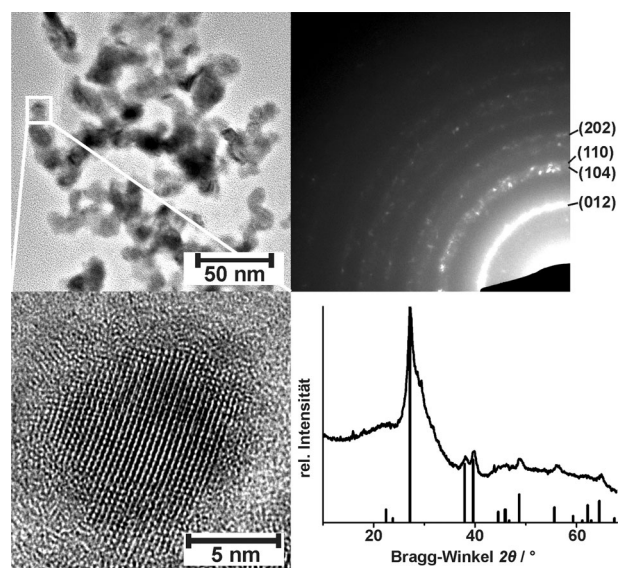


Abbildung 2. TEM, HRTEM, SAED und XRD der Bi^0 -Nanopartikel aus *A/O*-Mikroemulsionen (Referenz: Bi/ICCD-Nr. 44-1246).

belegen die Kristallinität und Zusammensetzung einzelner Nanopartikel (Bi^0 : $[012]$ mit 3.28 \AA). Für eine statistisch relevante Zahl an Nanopartikeln erharteten Pulverdiffraktometrie (XRD) und Elektronenbeugung (SAED) die Zusammensetzung und Kristallinität (Abbildung 2). Die beobachteten Gitterparameter (XRD: $a = 4.52$, $c = 11.92 \text{ \AA}$; SAED: $a = 4.53$, $c = 11.88 \text{ \AA}$) stehen in guter Übereinstimmung mit rhomboedrischem Bismut ($a = 4.55$, $c = 11.86 \text{ \AA}$), wobei Verbreiterung und geringe Intensität der Bragg-Reflexe auf Größe und Verspannung der Nanopartikel zurückzuführen sind. Zusätzlich belegen energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) die Zusammensetzung der erhaltenen Bi^0 -Nanopartikel (Abbildungen S4 und S6).

Nachdem die Verwendbarkeit der *A/O*-Mikroemulsion anhand der Bi^0 -Nanopartikel prinzipiell nachgewiesen ist, haben wir Re^0 -Nanopartikel als ambitionierteres Beispiel gewählt. Interessanterweise liegen bislang nur wenige Arbeiten zur Synthese von nanoskaligem Re^0 vor. Diese beziehen sich auf die Reduktion von K_2ReCl_6 oder KReO_4 mit Hydrazin oder cyclischen Triphosphazenen.^[10] Weiterhin sind

Re⁰-Nanopartikel durch thermische Zersetzung von [Re₂(CO)₁₀] in ionischen Flüssigkeiten zugänglich.^[11] Im Hinblick auf die enorme katalytische Aktivität (z. B. Fischer-Tropsch-Prozess, Hydrogenolysen, Elektrokatalyse)^[12] ist der limitierte Zugang zu Re⁰-Nanopartikeln überraschend und kann auf deren hohe Reaktivität zurückgeführt werden. Über A/O-Mikroemulsionen erhält man partiell facettierte Re⁰-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 2.2-(±0.3) nm (Abbildung 3 sowie Abbildungen S2, S3 und S7).

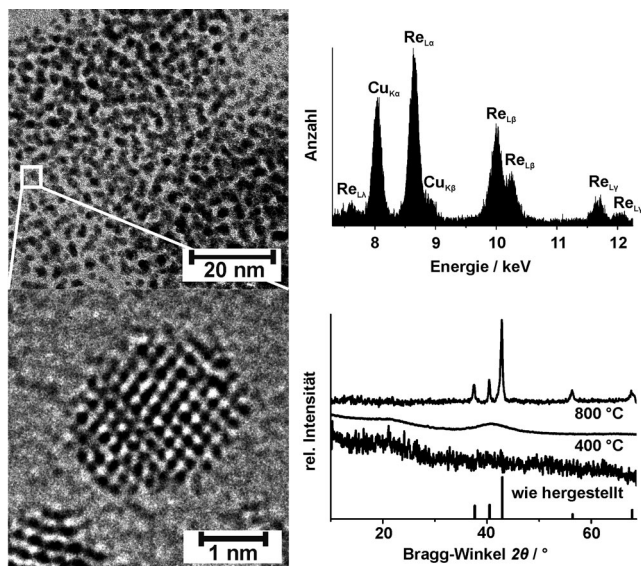


Abbildung 3. TEM, HRTEM, EDXS (auf Kupfernetz) und XRD der Re⁰-Nanopartikel aus A/O-Mikroemulsionen und XRD gesinteter Partikel (400 °C, 800 °C; Referenz: Re/ICCD-Nr. 5-702).

Eine Fourier-Transformation der auf HRTEM-Abbildungen erkennbaren Gitterabstände (2.1 und 2.2 Å) zeigt das Vorliegen von hexagonalem Rhenium ((101) mit 2.11 Å; (002) mit 2.23 Å) (Abbildung 3). Nach dem Sintern belegen die beobachteten Bragg-Reflexe die Phasenreinheit des Rheniums. Auch EDXS und FT-IR bestätigen die Reinheit der erhaltenen Re⁰-Nanopartikel (Abbildung 3 sowie Abbildungen S4 und S8), wobei mit EDXS nur Rhenium und lediglich vernachlässigbare Sauerstoffspuren detektiert werden.

Bei Metallnitriden ist die direkte Ammonolyse von Metallverbindungen typischerweise durch die geringe Azidität der Amid- (NH₂⁻) und Imid-Intermediate (NH²⁻) erschwert.^[13] So ist typischerweise ein Sintern bei erhöhter Temperatur (≥ 200 °C) für die vollständige Ammonolyse und Bildung kristalliner Metallnitride notwendig. Für Nanopartikel sind derartige Sinterprozesse wegen der erheblichen Partikelagglomeration nachteilig. Werden Oxide ammonolytisch, lassen sich Oxidverunreinigungen in der Regel nicht vermeiden. Diese Einschränkungen veranlassen uns, exemplarisch die Synthese von CoN- und GaN-Nanopartikeln über A/O-Mikroemulsionen zu testen. Nanoskaliges CoN ist bislang nur über Hochtemperaturammonolyse (≥ 300 °C) von NiCo₂O₄, Co₃O₄ oder Co(NH₃)₆(NO₃)₃ zugänglich.^[14] Qualitativ hochwertige CoN-Nanopartikel gelten aber als vielver-

sprechend für Hochkapazitätsanoden in Lithiumionenbatterien oder als hochaktiver Katalysator für Hydrodenitrogenierungen, NO-Zersetzung und Festoxidbrennstoffzellen.^[14,15] Nanoskaliges GaN als Halbleiter mit großem Bandabstand (3.3–3.5 eV) wird sowohl wegen seiner Quanteneffekte als auch für optoelektronische Anwendungen intensiv diskutiert.^[13] Nanokristalline GaN-Pulver sind dabei durch Nitridierung des Metalls, Ammonolyse von Oxiden oder durch thermische Zersetzung molekularer, stickstoffreicher Vorstufen erhältlich.^[13,16] Hierauf aufbauend wird eine weitere Verbesserung im Hinblick auf sauerstoff- und defektfreie, nicht gesinterte und nicht agglomerierte GaN-Nanopartikel mit definierter Größe und Oberflächenausstattung als wünschenswert diskutiert.^[13a,b]

Die Bildung von CoN-Nanopartikeln in A/O-Mikroemulsionen kann mit dem Auge durch den Farbwechsel von blauem Co(NH₂)₂ zu schwarzem CoN verfolgt werden und zeigt das Voranschreiten der Ammonolyse (Abbildung S9). Das resultierende CoN besitzt eine sphärische Form und einen mittleren Durchmesser von 2.3(±0.3) nm (Abbildung 4

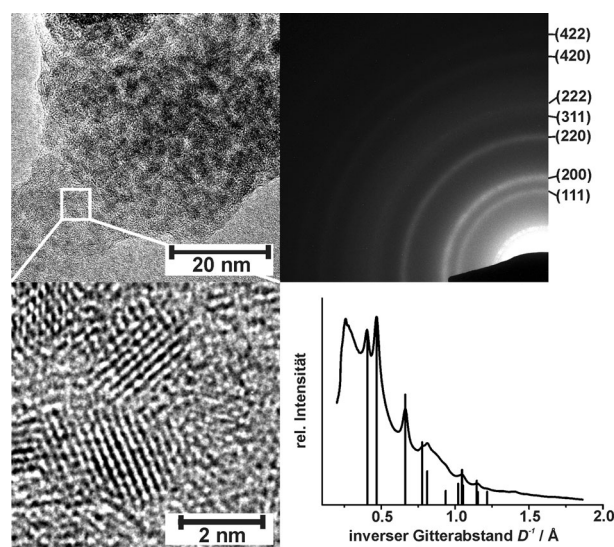


Abbildung 4. TEM, HRTEM, SAED sowie Diffraktogramm (berechnete Intensität aus SAED-Bildern aufgetragen gegen inverse Gitterabstände) der erhaltenen CoN-Nanopartikel aus A/O-Mikroemulsionen (Referenz: CoN mit NaCl-Strukturtyp: $a = 4.27$ Å).^[17]

sowie Abbildungen S3 und S10). Die beobachteten Gitterabstände (2.1 Å) belegen die Kristallinität der erhaltenen Nanopartikel mit einer Struktur im NaCl-Typ (CoN_{NaCl}: (200) mit 2.14 Å).^[17] Dieser Befund wird durch SAED bestätigt (Abbildung 4). Hier können alle Reflexe mit CoN im NaCl-Typ und einem Gitterparameter von 4.26 Å indiziert werden (CoN_{NaCl}: $a = 4.27$ Å).^[17] Berücksichtigt man die Tatsache, dass ein gewisses Sintern bislang zur Kristallisation von CoN notwendig war,^[13–15] ist die Bildung von kristallinem CoN unmittelbar aus der A/O-Mikroemulsion überraschend. Die Zusammensetzung der CoN-Nanopartikel ist weiterhin durch FT-IR und EDXS belegt (Abbildungen S4, S11 und Tabelle S2). Das Co:N-Verhältnis kann zu 1.0:1.1 ermittelt werden.

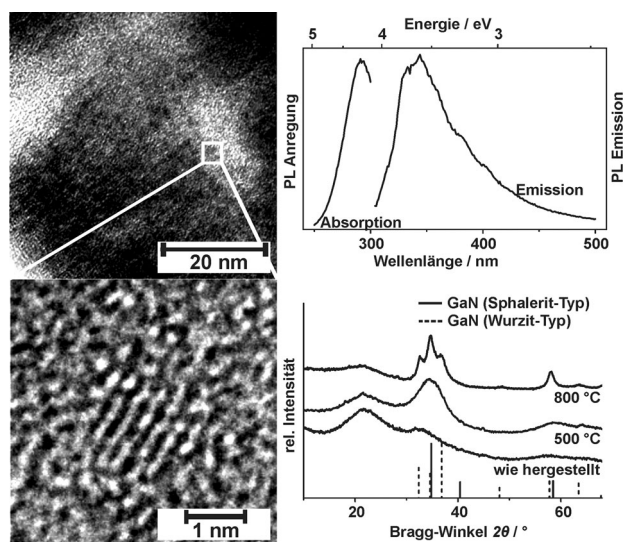


Abbildung 5. TEM, HRTEM, PL und XRD der erhaltenen β -GaN-Nanopartikel aus A/O-Mikroemulsionen sowie XRD der gesinterten Partikel (500 °C, 800 °C; Referenz: β -GaN/Sphalerit-Typ/ICCD-Nr. 1088-2364, α -GaN/Wurzit-Typ/ICCD-Nr. 50-792).

Die über A/O-Mikroemulsionen erhaltenen GaN-Nanopartikel weisen einen mittleren Durchmesser von 3.2 (± 0.5) nm auf (Abbildung 5 sowie Abbildungen S3 und S12). Analog zu CoN zeigen HRTEM-Abbildungen kristalline Partikel, obwohl die Synthese bei -40°C durchgeführt wurde. Die beobachteten Gitterabstände von 2.6 Å stimmen mit β -GaN im Sphalerit-Typ überein (β -GaN: (111) mit 2.60 Å).^[18] Die Zusammensetzung des GaN wird durch FT-IR-Spektren bestätigt, welche keine nennenswerten N-H- oder O-H-Schwingungen, aber eine für kristallines GaN postulierte breite Absorption bei 600 cm^{-1} zeigen (Abbildung S4).^[19] EDXS belegt zudem ein Ga:N-Verhältnis von 1.0:1.0 (Abbildung S13, Tabelle S3). Auch über XRD ist β -GaN durch breite, aber charakteristische Bragg-Reflexe nachweisbar (Abbildung 5). Die charakteristischen Bragg-Reflexe werden nach dem Sintern der Nanopartikel deutlich schärfer. Während bei 800 °C der intensivste Bragg-Reflex nach wie vor kubischem β -GaN zuzuordnen ist, treten jetzt zusätzliche Reflexe von α -GaN im Wurzit-Typ auf. Die Kristallinität der frisch synthetisierten β -GaN-Nanopartikel wird schließlich durch Photolumineszenzspektroskopie (PL) bewiesen. Trotz Synthese bei -40°C sind die charakteristische Anregung ($\lambda_{\text{max}} = 290\text{ nm}$) und Emission ($\lambda_{\text{max}} = 336\text{ nm}$) eindeutig erkennbar (Abbildung 5). Im Vergleich zum β -GaN-Volumenmaterial^[13,16] zeigt die Blauverschiebung der Anregung um etwa 1 eV die erwartete Größenquantisierung der β -GaN-Nanopartikel. Zudem sind die Absorptions- und Emissionsbanden trotz Synthese bei -40°C ähnlich oder sogar schmaler als bei GaN-Nanopartikeln, die bei Temperaturen $\geq 200^\circ\text{C}$ gesintert wurden.^[13,16] Dies zeigt die ähnliche und sogar geringere Defektkonzentration (z.B. Gitterdefekte, Oxidsubstitution) des erhaltenen β -GaN. Zusammengenommen kann die Bildung von kristallinem CoN und GaN der hohen molaren Konzentration an NH_3 und der Abwesenheit von Wasser in flüssigem Ammoniak zugeschrieben werden.

Zusammenfassend wird erstmals eine Ammoniak-in-Öl(A/O)-Mikroemulsion vorgestellt. Mit Heptan als polarer Phase, DDAB/DDAI als kationischem Tensid und Hexyl-/Heptylamin als Cotensid erhält man eine thermodynamisch stabile Mikroemulsion, die reproduzierbar und ebenso einfach wie eine konventionelle W/O-Mikroemulsion verwendet werden kann – mit Ausnahme der für flüssigen Ammoniak notwendigen geringen Temperatur von -40°C . Als Konzeptstudie wird die Synthese von Bi^0 -, Re^0 -, CoN- und GaN-Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern von 1–8 nm vorgestellt. Überraschenderweise sind unmittelbar kristalline Nanopartikel ohne weitere thermische Behandlung zugänglich. Basierend auf den einzigartigen Lösungsmiteigenschaften des flüssigen Ammoniaks können somit Nanomaterialien synthetisiert werden, die sehr empfindlich gegen Hydrolyse und/oder Oxidation sind. Perspektivisch erlauben die hier vorgestellten A/O-Mikroemulsionen den Einstieg zu einer Vielzahl an reaktiven Nanomaterialien (z.B. unedle Metalle, Zintl-Phasen, Metallnitride) sowie eine Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften (z.B. Größenquantisierungseffekte) und potentiellen Anwendungen (z.B. Katalyse, Hochleistungsbatterien, Solarzellen).

Experimentelles

Ammoniak-in-Öl(A/O)-Mikroemulsion wurden durch Lösen von 0.50 g (1.25 mmol) Dimethyldioctylammoniumiodid (DDAI, siehe Hintergrundinformationen bzgl. Synthese) als Tensid und 3.34 g (22.5 mmol) Heptylamin als Cotensid in 15 mL Heptan als unpolarer Ölphase erhalten. Die resultierende trübe Emulsion wurde nachfolgend auf -40°C gekühlt, und es wurden 0.5 mL Ammoniak einkondensiert, worauf die Emulsion unter Bildung einer Mikroemulsion vollständig aufklart.

Bi^0 -Nanopartikel wurden durch Lösen von 8.3 mg (0.22 mmol) NaBH_4 als erstem Ausgangsmaterial synthetisiert, wobei die A/O-Mikroemulsion zunächst vollständig transparent blieb. Nachfolgend wurden 41.7 mg (0.07 mmol) BiI_3 zugegeben, wonach sich die Mikroemulsion in wenigen Minuten tief schwarz färbt. Nach 30 min wurde NH_3 durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur verdampft. Die A/O-Mikroemulsion wurde dann durch Zugabe von 15 mL Acetonitril destabilisiert. Hiernach wurden die Nanopartikel durch Zentrifugieren abgetrennt und dreimal durch Redispergieren/Zentrifugieren in/aus Chloroform gewaschen.

Re^0 -Nanopartikel wurden analog zu den Bi^0 -Nanopartikeln hergestellt. So wurden zunächst 11 mg (0.29 mmol) NaBH_4 in der A/O-Mikroemulsion gelöst. Danach wurden 44 mg (0.078 mmol) ReI_3 zugegeben, wobei sich die farblose A/O-Mikroemulsion unmittelbar durch Bildung von Re^0 tief schwarz färbte. Nach dem Destabilisieren wurde das erhaltene Re^0 einmal durch Redispergieren/Zentrifugieren in/aus einem 1:1-Gemisch von Chloroform und Acetonitril, gefolgt von dreimaligem Redispergieren/Zentrifugieren in/aus reinem Chloroform gewaschen.

CoN-Nanopartikel wurden durch sequentielle Zugabe von 36.7 mg (0.67 mmol) frisch hergestelltem KNH_2 (Synthese gemäß Hintergrundinformationen) und 105 mg (0.34 mmol) CoI_2 zur A/O-Mikroemulsion hergestellt. Nach Zugabe des CoI_2 wurde die A/O-Mikroemulsion zunächst opaleszent und dann durch Bildung von Cobaltamid, $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$, langsam blau (Abbildung S9). Um NH_3 zu verdampfen, ließ man die Suspension nach 1 h auf Raumtemperatur erwärmen. Nachfolgend wurde die Suspension bis zum Refluxieren des Heptans (98°C) erhitzt. Innerhalb einer Stunde färbte sich die Suspension unter Gasentwicklung dann tief schwarz (siehe Hintergrundinformationen). Nach dem Destabilisieren wurde das erhaltene CoN einmal durch Redispergieren/Zentrifugieren in/aus Acetonitril

und dann dreimalig durch Redispergieren/Zentrifugieren in/aus Ethanol gereinigt. Ethanol war als polares Lösungsmittel notwendig, um überschüssiges KNH_2 zu entfernen.

GaN-Nanopartikel wurden durch Lösen von 46.2 mg (0.32 mmol) NH_4I in der A/O-Mikroemulsion und nachfolgende Zugabe von 50 mg (0.32 mmol) frisch hergestelltem $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ (Synthese gemäß Lit. [20]) hergestellt. Nach 30 min ließ man die A/O-Mikroemulsion auf Raumtemperatur erwärmen. Nach dem Destabilisieren wurde das erhaltene GaN einmal durch Redispergieren/Zentrifugieren in/aus Acetonitril und dann dreimalig durch Redispergieren/Zentrifugieren in/aus Ethanol gereinigt. Ethanol war als polares Lösungsmittel notwendig, um nicht umgesetztes $\text{NaGa}(\text{NH}_2)_4$ zu entfernen.

Eingegangen am 19. Juni 2013,
veränderte Fassung am 5. August 2013
Online veröffentlicht am 25. September 2013

Stichwörter: Flüssiger Ammoniak · Metall · Metallnitrid · Mikroemulsion · Nanopartikel

- [1] a) A. K. Ganguli, A. Ganguly, S. Vaidya, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 474; b) S. P. Moulik, A. K. Rakshit, I. Capek in *Microemulsions* (Hrsg.: C. Stubenrauch), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 180; c) M. P. Pileni, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 145.
- [2] a) H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1402; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1362; b) J. Eastoe, M. J. Hollamby, L. Hudson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 128, 5; c) Y. N. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1823.
- [3] a) N. M. Correa, J. J. Silber, R. E. Ritter, N. E. Levinger, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 4569; b) W. Kunz, T. Zemb, A. Harrar, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, 17, 205; c) F. Gao, C. C. Co in *Microemulsions* (Hrsg.: C. Stubenrauch), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, S. 211.
- [4] a) D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Möller, K. Nakagawa, S. Kitagawa, J. Groll, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 410; b) P. Setua, R. Pramanik, S. Sarkar, C. Ghatak, S. K. Das, N. Sarkar, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 7557; c) P. Setua, A. Chakraborty, D. Seth, M. U. Bhatta, P. V. Satyam, N. Sarkar, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3901; d) G. N. Karanikolos, P. Alexandridis, G. Itskos, A. Petrou, T. J. Mountziaris, *Langmuir* **2004**, 20, 550; e) V. Chhabra, M. Lal, A. N. Maitra, P. Ayyub, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 2689.
- [5] a) S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3630; b) J. J. Lagowski, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2007**, 37, 115; c) P. Ji, J. Atherthon, M. I. Page, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 5732.
- [6] B. K. Paul, S. P. Moulik, *J. Dispersion Sci. Technol.* **1997**, 18, 301.
- [7] M. P. Pileni, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6961.
- [8] A. Maitra, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5122.
- [9] a) R. J. de Olivera, P. Brown, G. B. Correia, S. E. Rogers, R. Heenan, I. Grillo, A. Galembeck, J. Eastoe, *Langmuir* **2011**, 27, 9277; b) C. Stubenrauch, T. Wielpuetz, T. Sottmann, C. Roychowdhury, F. C. Di Salvo, *Colloids Surf. A* **2008**, 317, 328; c) L. Balan, R. Schneider, D. Billaud, Y. Fort, J. Ghanbaja, *Nanotechnology* **2004**, 15, 940; d) E. E. Foos, R. M. Stroud, A. D. Berry, A. W. Snow, J. P. Armistead, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7114.
- [10] a) C. D. Valenzuela, M. L. Valenzuela, S. Caceres, C. O'Dwyer, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 1566; b) M. R. Mucalo, C. R. Bullen, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 239, 71.
- [11] a) Y. Y. Chong, W. Y. Chow, W. Y. Fan, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 369, 164; b) C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3849; c) G. H. Lee, S. H. Huh, S. H. Kim, B. J. Choi, *J. Korean Phys. Soc.* **2003**, 42, 835.
- [12] a) U. G. Hong, H. W. Park, J. Lee, S. Y. Hwang, J. Yi, I. K. Song, *Appl. Catal. A* **2012**, 415–416, 141; b) M. Chia, Y. J. Pagan-Torres, D. Hibbitts, Q. H. Tan, H. N. Pham, A. K. Datye, M. Neurock, R. J. Davis, J. A. Dumesic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12675; c) R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3982; d) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12480; e) J. Greeley, M. Mavrikakis, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 810.
- [13] a) L. Xu, S. Li, Y. Zhang, Y. Zhai, *Nanoscale* **2012**, 4, 4900; b) C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today* **2011**, 6, 366; c) E. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P. F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, W. Bronger, R. Knip, P. Kroll, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 987.
- [14] a) B. Das, M. V. Reddy, B. V. R. Chowdari, *Nanoscale* **2013**, 5, 1961; b) R. S. Ningthoujam, R. N. Panda, N. S. Gajbhiye, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, 134, 377; c) Y. Shi, R. Zhang, D. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 2436.
- [15] a) V. Mazumder, Y. Lee, S. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1224; b) Z. Yao, A. Zhu, C. T. Au, C. Shi, *Catal. Lett.* **2009**, 130, 63.
- [16] a) B. Schwenzer, J. Hu, D. E. Morse, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2278; b) Y. Chen, N. Jyoti, J. Kim, *Appl. Phys. A* **2011**, 102, 517; c) R. Deshmukh, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 18534; d) G. Pan, M. E. Kordesch, P. G. Van Patten, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3915–3917; e) A. Manz, A. Birkner, M. Kolbe, R. A. Fischer, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 569.
- [17] O. Schmitz-Dumont, N. Kron, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 231.
- [18] A. P. Purdy, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1648.
- [19] W.-S. Jung, *Mater. Lett.* **2002**, 57, 110.
- [20] H. Jacobs, B. Nöcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 381.