

Fabian Gyger



Mikroemulsionen mit flüssigem
Ammoniak und ihre Verwendung
zur Synthese von Nanomaterialien



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Mikroemulsionen mit flüssigem Ammoniak und ihre Verwendung zur Synthese von Nanomaterialien





Mikroemulsionen mit flüssigem Ammoniak und ihre Verwendung zur Synthese von Nanomaterialien

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Fabian Gyger

aus

Oldenburg

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Claus Feldmann

Korreferentin: Prof. Dr. Dagmar Gerthsen

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2013



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2013

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2013

978-3-95404-576-1

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2013

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2013

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

978-3-95404-576-1



Die vorliegende Arbeit wurde von August 2008 bis Juni 2013 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Claus Feldmann angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe dabei die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis in ihrer gültigen Fassung beachtet.





„Reality is frequently inaccurate.”

Douglas Adams, *The Restaurant at the End of the Universe*, 1980.

für Idis



Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Claus Feldmann danke ich für die spannende Aufgabenstellung, für die thematischen Freiheiten, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für das Verständnis und die Unterstützung auch in schwierigen Phasen.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Henriette Gröger, Monika Zellner und Stefan Grabisch für die praktische und moralische Unterstützung bedanken. Ohne Eure Hilfe im Labor wäre ein solch arbeitsintensives Promotionsprojekt nicht möglich gewesen.

Ein großer Dank gilt auch Pascal Bockstaller und Prof. Dr. Dagmar Gerthsen vom Laboratorium für Elektronenmikroskopie am KIT für die Anfertigung der TEM-Analytik und deren Auswertung. Nur durch die vielen hundert Stunden, die weit über das Messen von TEM-Bildern, das Aufnehmen von Elektronenbeugungsdaten oder das Erstellen von Elektronen-Tomogrammen hinaus gehen, war ein Erfolg dieser Arbeit möglich. Durch diese hervorragende Zusammenarbeit konnten die vielfältigen Probleme, die sich bei der Elektronenmikroskopie an sehr kleinen, luftempfindlichen Nanopartikeln ergeben, erfolgreich gelöst werden.

Bedanken möchte ich mich auch bei Alexander Giovannitti, Kai Pahnke, Christian Schöttle und Viktor Rein, die mich während der Promotion als studentische wissenschaftliche Hilfskräfte unterstützt haben.

Ich danke Prof. Udo Weimar, Dr. Nicolae Barsan, André Sackmann und Dr. Michael Hübner für die Durchführung und Auswertung der Sensormessungen.

Bedanken möchte ich mich bei allen Kooperationspartnern: Dr. Henning Lichtenberg und Prof. Dr. Jan-Dierk Grunwaldt (Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, KIT) für die Anfertigung und Auswertung der XANES-Spektren sowie Dr. Jens Möllmer und Prof. Dr. Reiner Staudt (Institut für Nichtklassische Chemie, Universität Leipzig) für Messungen der H₂-Sorption bei 77K.

Allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreis Feldmann möchte ich für die angenehme und konstruktive Atmosphäre bei und neben der Arbeit danken. Insbesondere danke ich all denen, die mir bei Messungen behilflich waren oder diese durchgeführt haben. Der Dank gilt Jan Ungelenk für die Messung des UV/vis-Spektrums, Ana Kuzmanoski für die Anfertigung der Fotolumineszenzspektren, Sara Simonato für die Gassorptionsmessungen und Nicole Klaassen für die Durchführung aller CHNS-Analysen trotz meiner teilweise recht sportlichen Zeitplanung.

Bedanken möchte ich mich auch bei Anette Baust für die Wege durch den Verwaltungsdschungel und bei Jens Treptow für die technische Unterstützung bei Computerproblemen.

Ein Dank gilt auch den „Kellergeistern“, insbesondere Kalam Munshi für die Anfertigung der anspruchsvollen Glasapparaturen, Gabi Leichle, Sybille Böcker, Frank Rieß, Werner Kastner und dem restlichen Team aus der Werkstatt.

Für sorgfältiges Korrekturlesen des Manuskripts danke ich vielmals Dr. Jan Ungelenk, Dr. Silke Wolf und für das sorgfältige Lektorat insbesondere Idis Hartmann.

Sehr verbunden bin ich Jan (Uni!) Ungelenk, der immer ein offenes Ohr für Probleme hatte, die bei und abseits einer Promotion auftreten.

Michael (Werewolf) Wolff, Jan (Uni!) Ungelenk und jüngst auch Lennard (LMB) Brütsch und Jan (Sternenloch) Jung-König danke ich für die Hilfe bei der Verteidigung der Alten und Ehrwürdigen, egal ob dunkel oder strahlend.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern Irmgard und Fritz sowie meinen Brüdern Tobias und Markus für die in jeder denkbaren Weise gewährten Unterstützung bedanken.

Diese Arbeit ist Idis Hartmann gewidmet. Ich danke Dir für Deine Liebe, Dein Vertrauen und Dein Verständnis auch in schwierigen Zeiten.



Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Technik	5
2.1	Mikroemulsionen	5
2.1.1	Grundlegendes zu Mikroemulsionen.....	5
2.1.2	Synthese von Nanopartikeln in Mikroemulsionen.....	10
2.1.3	Nichtwässrige Mikroemulsionen	16
2.2	Flüssigkristalline Phasen.....	17
2.3	Nanoporöse Festkörper	19
3	Analytische Methoden.....	25
3.1	Elektronenmikroskopie	25
3.1.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	27
3.1.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	29
3.1.3	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM)	31
3.1.4	STEM-Tomografie.....	32
3.1.5	Feinbereichsbeugung (SAED).....	33
3.1.6	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	34
3.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	36
3.3	Polarisationsmikroskopie.....	40
3.4	Absorptionsspektroskopie	41
3.4.1	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	42
3.4.2	UV/vis-Spektroskopie	44
3.4.3	Fotolumineszenzspektroskopie	44
3.4.4	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie	46
3.5	Gassorptionsmessung.....	47
3.5.1	Volumetrische Gassorptionsmessung	47
3.5.2	Gravimetrische Gassorptionsmessung.....	49
3.6	CHNS-Verbrennungsanalytik	50

4 Nanoskalige Metalle und Nitride aus Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsionen.....	51
4.1 Motivation zur Realisierung von A/O-Mikroemulsionen.....	51
4.1.1 Chemie des wasserfreien, flüssigen Ammoniaks.....	51
4.1.2 Nanoskalige Metallnitride	54
4.2 Verwirklichung von A/O-Mikroemulsionen.....	55
4.3 Bismut-Nanopartikel.....	59
4.3.1 Stand der Literatur	59
4.3.2 Charakterisierung	60
4.4 Rhenium-Nanopartikel.....	64
4.4.1 Stand der Literatur	64
4.4.2 Charakterisierung	65
4.5 Eisen-Nanopartikel.....	69
4.5.1 Stand der Literatur	69
4.5.2 Charakterisierung	69
4.6 Kobaltnitrid-Nanopartikel	71
4.6.1 Stand der Literatur	71
4.6.2 Charakterisierung	72
4.7 Galliumnitrid-Nanopartikel.....	75
4.7.1 Motivation: Quantenpunkte	75
4.7.2 Stand der Literatur	78
4.7.3 Synthese und Charakterisierung	79
4.7.4 Quanteneffekte	85
4.8 Zusammenfassung	88
 5 Poröse Metallnitride aus Ammoniak-flüssigkristallinen-Phasen.....	 89
5.1 Stand der Literatur	89
5.2 Flüssigkristalline Phase mit flüssigem Ammoniak	90
5.3 Nanoporöses Siliziumnitrid	92
5.4 Nanoporöses Titannitrid	99
5.5 Nanoporöses Vanadiumnitrid	104
5.6 Poröse Metall@Siliziumnitrid-Nanokomposite	107
5.6.1 Stand der Literatur	107
5.6.2 Poröse Pd@Si ₃ N ₄ -Nanokomposite.....	109
5.6.3 Poröse Pt@Si ₃ N ₄ -Nanokomposite	112



5.7	Gassorptionsmessungen	117
5.8	Zusammenfassung	119
6	Palladium-Zinndioxid-Nanokomposite zur Sensorik reduktiver Gase.....	121
6.1	Sensoren auf Basis von Metalloxiden.....	122
6.2	Synthese und Charakterisierung	125
6.3	Sensorverhalten	132
6.4	Wasserstoffsorption der Nanokomposite.....	139
7	Experimentelle Methoden	141
7.1	Spezielle Arbeitstechniken.....	141
7.2	Synthese und Aufreinigung der Edukte.....	144
7.3	Eigene Synthesevorschriften	145
7.4	Verwendete Chemikalien.....	148
8	Zusammenfassung	151
9	Ausblick.....	153
A	Anhang	155
A.1	Literaturverzeichnis	155
A.2	Abbildungsverzeichnis.....	165
A.3	Tabellenverzeichnis	174
A.4	Symbole und Abkürzungen	176
A.5	Publikationsverzeichnis	180
A.6	Konferenzen und Tagungen.....	181
A.7	Lebenslauf	182



1 Einleitung

Das globale Marktvolumen für Nanomaterialien wird von der Europäischen Kommission auf einen Wert von jährlich rund 20 Milliarden Euro geschätzt.^[1] Die Bezeichnung „Nano“ (von griech. *nános* = Zwerg) bezieht sich dabei auf die Größe der Materialien von weniger als 100 nm. Durch die geringe Größe und das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis können selbst bei bekannten Festkörpern neuartige Eigenschaften auftreten. Daraus ergeben sich für Nanomaterialien vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, z. B. in der Katalyse, für dünne Schichten oder in der Medizin.

„Dem Anwenden muss das Erkennen vorausgehen.“ Diesem Leitspruch der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften entsprechend, muss auch in der Nanotechnologie die Grundlagenforschung einer anwendungsorientierten Forschung vorausgehen. Neue Nanomaterialien mit neuen Effekten müssen erst entdeckt werden, bevor diese für eine Anwendung genutzt werden können. Für eine gezielte Verbesserung und Weiterentwicklung solcher Anwendungen ist häufig ein Verständnis der beobachteten Phänomene notwendig. Im Fokus der grundlagenorientierten, nanotechnologischen Forschung steht also die Synthese und Charakterisierung neuer Nanomaterialien. Auch die Beobachtung und das Verständnis von Größeneffekten bilden ein Kernfeld dieses Forschungsgebietes. Durch ein hohes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis können sich thermodynamische Eigenschaften, wie z. B. die Wärmeleitfähigkeit oder der Schmelzpunkt eines Festkörpers, stark vom Volumenmaterial unterscheiden. Größenquantisierungseffekte, also Effekte aufgrund der gequantelten Energie, können bei Nanomaterialien zu neuen optischen, magnetischen oder elektronischen Eigenschaften führen.

Eine typische Synthesemethode für Nanopartikel ist die Mikroemulsionsmethode, mit der unterschiedlichste Materialien mit einer geringen Größenverteilung synthetisiert werden können. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Verwendung von Tensiden, welche die Partikel schon während der Synthese stabilisieren. Da diese Methode einen hohen Lösungsmittel- und Materialaufwand erfordert, ist der Einsatz meist auf die Synthese kleinerer Mengen begrenzt. Aufgrund der hervorragenden Zugangsmög-



lichkeit zu neuen Nanomaterialien wird die Mikroemulsionsmethode jedoch häufig in der grundlagenorientierten Forschung verwendet.

Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit wurden über 2900 fachwissenschaftliche Artikel veröffentlicht, die sich mit der Synthese von Nanomaterialien in Mikroemulsionen beschäftigen.^[2] Dabei wurde fast ausnahmslos Wasser als polare Phase verwendet. Lediglich zwei dieser Artikel beschrieben eine Synthese von Nanopartikeln in einer nicht-wässrigen Mikroemulsion.^[3-4] Wasser ist in der Lage, so viele anorganische Salze zu lösen wie kein anderes Lösungsmittel. Durch die Verwendung von Wasser werden die Synthesemöglichkeiten jedoch auf solche Edukte und Produkte beschränkt, die unempfindlich gegen Hydrolyse und Oxidation sind.

Als Alternative zu Wasser wurde in dieser Arbeit wasserfreier, flüssiger Ammoniak verwendet (vgl. Kapitel 4.2), da dieser zum einem wasser-ähnliche Eigenschaften besitzt und zum anderen einzigartige synthetische Möglichkeiten, wie z. B. die Synthese von unedlen Metallen oder Metallnitriden, bietet (vgl. Kapitel 4.1.1). Die Schwierigkeit der Realisierung einer solchen Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsion liegt dabei in der Wahl geeigneter Tenside. In der Literatur finden sich ausschließlich nicht erfolgreiche Versuche, Tenside zu verwenden, die üblicherweise in wässrigen Systemen angewendet werden.^[5] In dieser Arbeit wurde daher die Suche nach geeigneten Tensiden umfassender durchgeführt und nicht nur die Gemeinsamkeiten zwischen Wasser und Ammoniak, sondern auch deren Unterschiede in die Kriterien der Suche einbezogen.

Über die Realisierung einer solchen neuartigen Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsion hinaus widmet sich diese Arbeit auch der Verwendung dieser Mikroemulsion zur allgemeinen Synthese hydrolyseempfindlicher Nanopartikel. Neben nanoskaligen Metallen (vgl. Kapitel 4.3, 4.4, 4.5) liegt dabei ein Hauptaugenmerk auf nanoskaligen Metallnitriden (vgl. Kapitel 4.6, 4.7), die kolloidchemisch bislang schwer zugänglich sind.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Synthese von nanoporösen Nitriden in einer Ammoniak-flüssigkristallinen-Phase (Kapitel 5). Unter dem Begriff „nanoporöse Festkörper“ werden alle Materialien zusammengefasst, die Poren zwischen 1–100 nm besitzen. Solche Materialien haben ähnlich wie Nanopartikel ein sehr großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, häufig in Verbindung mit einer hohen mechanischen und



thermischen Stabilität. Aufgrund der Porenverteilung und der großen Oberfläche kommen für nanoporöse Materialien vor allem Anwendungen in der Katalyse^[6], bei der Trennung und Speicherung von Gasen^[7], in der Sensorik oder als Elektrodenmaterial für Brennstoffzellen oder Batterien^[8-9] in Betracht. Eine mögliche Synthesemethode solcher poröser Festkörper ist ein Templatmechanismus mittels einer flüssigkristallinen Phase.

Diese Arbeit widmet sich daher auch der Fragestellung, ob die Tensidaggregation in flüssigem Ammoniak von einer Ammoniak-in-Öl-Mikroemulsion auf die Ausbildung einer nichtwässrigen flüssigkristallinen Phase ausgedehnt werden kann. Ziel ist dabei die Entwicklung einer allgemeinen Synthesemethode von porösen Metallnitriden.



2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Mikroemulsionen

2.1.1 Grundlegendes zu Mikroemulsionen

Eine Emulsion ist eine tropfenförmige Verteilung einer Flüssigkeit (dispergierte Phase) in einer anderen Flüssigkeit (Dispersionsphase), die miteinander nicht mischbar sind.^[10] In den meisten Fällen handelt es sich bei den Phasen um unpolare Kohlenwasserstoffe (Öl-Phase) und Wasser (Wasser-Phase). Diese Systeme werden aufgrund der Verhältnisse der beiden Komponenten benannt; liegt also Wasser im Überschuss vor, wird das System als Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion) oder auch als „normale Emulsion“ bezeichnet. Analog dazu nennt man eine Emulsion mit einem Öl als Dispersionsphase Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion) oder „inverse Emulsion“. Der Zustand der Emulsion ist ohne die Zugabe eines Tensids nicht stabil, da sich die Tröpfchen, die sog. Mizellen, wieder vereinigen (Koaleszenz) und sich die Emulsion wieder entmischt. Fügt man diesem „ungeschützten“ Zweikomponentensystem ein Tensid hinzu, lässt sich sein Zustand kinetisch stabilisieren und die Entmischung verzögern. Ein Tensid ist dabei ein grenzflächenaktiver Stoff mit einem hydrophoben Kohlenwasserstoffrest und einer hydrophilen Kopfgruppe. Aufgrund dieser Eigenschaft bezeichnet man diese Stoffe auch als Amphiphile. Die hydrophile Gruppe kann ionisch (anionisch, kationisch, zwitterionisch) oder auch nichtionisch sein.^[11] Durch die Anlagerung dieser Tenside an der Grenzfläche ist die Koaleszenz sterisch gehindert und wird damit verzögert, jedoch findet auch in diesen Systemen durch Energieeintrag (z. B. durch Wärme) eine Entmischung statt. Die Tröpfchengröße in solchen Emulsionen liegt typischerweise über 1 µm und die Tröpfchen sind mit dem Lichtmikroskop erkennbar. Daher stammt der Begriff Makroemulsion für dieses Dreikomponentensystem.

Der Begriff der Mikroemulsion wurde von *Schulman* eingeführt und bezieht sich auf ein Mehrkomponentensystem aus einer hydrophilen, einer hydrophoben und einer amphiphilen Komponente, welches thermodynamisch stabil, optisch transparent und isotrop ist und sich durch ein reversibles Temperaturverhalten auszeichnet.^[12-13] Im Allgemeinen wird