

Hochschule Merseburg

University of Applied Sciences



Masterarbeit

zur Erlangung des Grades Master of Engineering (M. Eng)

Herstellung und Charakterisierung von Kupfer-Nanopartikeln für katalytische Anwendungen

vorgelegt von

Franca Drexler



1. Prüfer: Herr Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Neumann
2. Prüfer: Herr Dr. Jürgen Koppe (MOL Katalysatortechnik GmbH)

Abgabedatum: 11.04.2022

I.	<u>Inhalt</u>	
II.	Abbildungsverzeichnis.....	II
III.	Tabellenverzeichnis.....	IV
IV.	Formelverzeichnis.....	V
V.	Symbolverzeichnis.....	VII
1.	Einleitung und Ziel der Arbeit.....	1
2.	Theoretische Grundlagen zu Nanopartikeln auf Metall-Basis.....	2
2.1.	Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln.....	2
2.2.	Anwendungsgebiete von Metall-Nanopartikeln.....	7
2.3.	Herstellung von Metall-Nanopartikeln.....	11
2.3.1.	Überblick über Herstellungsverfahren.....	11
2.3.2.	Chemische Reduktion von Kupfersalzen.....	13
2.4.	Vorstellung der Analysemethoden.....	16
2.4.1.	Rasterelektronenmikroskopie kombiniert mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse.....	17
2.4.2.	Röntgendiffraktometrie zur Identifikation der pulverförmigen Feststoffe.....	18
2.4.3.	Dynamische Lichtstreuung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung.....	21
2.4.4.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit dem BET-Verfahren.....	23
2.4.5.	UV-Vis-Spektroskopie zur quantitativen Analyse wässriger Lösungen.....	23
3.	Durchführung und Ergebnisse der Synthesen und Analysen.....	25
3.1.	Die Synthese von Kupfer-Nanopartikeln aus Kupfersulfat.....	25
3.2.	Charakterisierung der Reaktionsprodukte.....	28
3.2.1.	Optische und chemische Charakterisierung der Reaktionsprodukte.....	28
3.2.2.	Ergebnisse der EDX-Analysen und Auswertung der REM-Aufnahmen.....	29
3.2.3.	Identifizierung der kristallinen Feststoffe mittels Röntgendiffraktometrie.....	34
3.2.4.	Bestimmung der Partikelgröße mit dynamischer Lichtstreuung.....	39
3.2.5.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Feststoffe.....	40
3.3.	Untersuchung der katalytischen Aktivität der Kupfer-Nanopartikel.....	41
4.	Auswertung und Diskussion der Ergebnisse.....	44
4.1.	Diskussion der Syntheserouten.....	44
4.2.	Diskussion der Analyseergebnisse.....	48
4.2.1.	Elementare Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.....	48
4.2.2.	Größenverteilung der Partikel.....	53
4.3.	Katalytische Aktivität der Reaktionsprodukte.....	57
5.	Zusammenfassung und Fazit.....	58
VI.	Anhang.....	IX
VII.	Literaturverzeichnis.....	XVII
VIII.	Eidesstattliche Erklärung.....	XXI

II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht wichtiger Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln	2
Abbildung 2: Formen der Oberflächenempfindlichkeit, beschrieben durch den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Umsatzrate (turnover frequency, TOF).....	4
Abbildung 3: Elektronenverteilung im Kupferatom	5
Abbildung 4: Übersicht wichtiger technischer Anwendungsgebiete von Kupfer- bzw. Kupferoxid-Nanopartikeln	7
Abbildung 5: Teilschritte bei der Herstellung von Nanopartikeln	11
Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Röntgen-Diffraktometers nach Bragg-Brentano-Anordnung.....	18
<i>Abbildung 7: Ausschnitt aus Diffraktogramm in Excel von der Probe "Cu-Asc-03-Syn-F" mit Doppelpeak und $K\alpha_2$-Korrektur zur Bestimmung der Halbhöhenpeakbreite (HHPB).....</i>	<i>20</i>
Abbildung 8: Änderung des Intensitätsmusters bei der dynamischen Lichtstreuung bei größeren (oben) und kleineren (unten) Partikeln	21
Abbildung 9: Spektrum von sichtbarem Licht mit Markierung des Absorptionsmaximums von Methylblau bei 665 nm	23
Abbildung 10: Reaktionsgemisch direkt nach Hydrazin-Zugabe	26
Abbildung 11: Reaktionsgemisch nach Synthese	26
Abbildung 12: gewaschener und getrockneter Niederschlag	26
Abbildung 13: Reaktionsgemisch nach 1 h Heizen	27
Abbildung 14: Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen	27
Abbildung 15: Feststoffe aus den Synthesen „Cu-Hyd-01“, „Cu-Hyd-02“, „Cu-Hyd-03“ und „Cu-Asc-03“ (v.l.n.r.).....	28
Abbildung 16: Feststoff-Proben mit Ammoniak-Lösung (v.l.n.r.): „Cu-Hyd-01“, „Cu-Hyd-02“, „Cu-Asc-03“, Kupfer-Span als Referenz	29
Abbildung 17: EDX-Spektrum der Probe "Cu-Hyd-01-Syn-F"	30
Abbildung 18: REM-Aufnahme der Probe "Cu-Hyd-01-Syn-F" mit 20k-facher Vergrößerung.	30
Abbildung 19: EDX-Spektrum der Probe "Cu-Hyd-02-Syn-F"	31
Abbildung 20: REM-Aufnahme mit 20k-facher Vergrößerung der Probe „Cu-Hyd-02-Syn-F“	31
Abbildung 21: EDX-Spektrum der Probe "Cu-Hyd-03-Syn-F"	32
Abbildung 22: REM-Aufnahme der Probe „Cu-Hyd-03-Syn-F“ mit 19.9k-facher Vergrößerung	32
Abbildung 23: EDX-Spektrum der Probe "Cu-Asc-03-Syn-F".....	33
Abbildung 24: REM-Aufnahme der Probe "Cu-Asc-03-Syn-F" mit 23.3k-facher Vergrößerung	33

Abbildung 25: XRD-Reflexe aufgetragen über 2θ für alle Feststoff-Proben aus der Synthese mit Hydrazin mit Zuordnung von Kupfer (Cu), Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)-oxid (CuO)	35
Abbildung 26: XRD-Reflexe aufgetragen über 2θ für die Proben „Cu-Hyd-02-Syn-F“, „Cu-Hyd-03-Syn-F“ und „Cu-Asc-03-Syn-F“ mit Zuordnung von Kupfer (Cu), Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)-oxid (CuO)	36
Abbildung 27: links: Feststoff-Probe "Cu-Asc-03-Syn-F" in Ammoniak-Lösung (ca. 10%); rechts: Kupfer-Span in Ammoniak-Lösung	36
Abbildung 28: XRD-Reflexe aufgetragen über 2θ für die Probe „Cu-Asc-03-Syn-F“ im Original (orange) und gewaschen in Ammoniak-Lösung (blau).....	37
Abbildung 29: XRD-Reflexe aufgetragen über 2θ für die Probe „Cu-Asc-03-Syn-F“ im Original (orange) und getempert für 1 h bei 400°C (schwarz)	38
Abbildung 30: Ausschnitt aus Diffraktogramm von "Cu-Asc-03-Syn-F" mit Cu(111)-Reflex; eingezeichnet: Halbhöhenpeakbreite.....	38
Abbildung 31: Absorption einer MB-Lösung ($c=2.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) mit 27 mg Probe (Cu-Hyd-03-Syn-F) im Wellenlängenbereich 500-750 nm nach der Zugabe von 180 μl Wasserstoffperoxid	41
Abbildung 32: relative MB-Konzentration aufgetragen über der Zeit; mit Zugabe von Feststoff „Cu-Hyd-03-Syn-F“ und Wasserstoffperoxid einzeln und in Kombination.....	42
Abbildung 33: Teilschritte bei der Herstellung von Nanopartikeln	44
Abbildung 34: Ausschnitt aus Diffraktogramm der Proben "Cu-Hyd-02-Syn-F", "Cu-Hyd-03-Syn-F" und "Cu-Asc-03-Syn-F" (vgl. Abb. 26).....	48
Abbildung 35: Element-Zusammensetzung der Feststoffe aus Synthesen "Hyd-02", "Hyd-03" und "Asc-03".....	50
Abbildung 36: gemessene Partikelgrößen [nm] sämtlicher Proben, aufgetragen gegen den P.I. (P.I.>0.3 \rightarrow breite Verteilung, P.I.>0.5 \rightarrow sehr breite Verteilung)	53
Abbildung 37: REM-Aufnahme der Kupfer-NP (a)mit Verwendung von Natriumtartrat (b) von Probe „Cu-Hyd-03-Syn-F“ ohne Stabilisator	55
Abbildung 38: (a) TEM-Aufnahme aus Vorlage; (b) REM-Aufnahme von "Cu-Asc-03-Syn-F"	55
Abbildung 39: Zusammenfassung und Übersicht der Ergebnisse.....	58

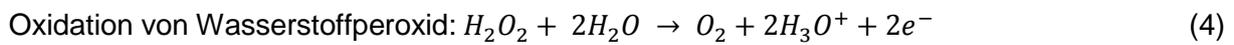
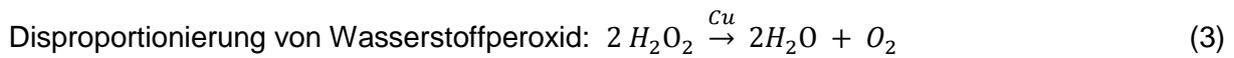
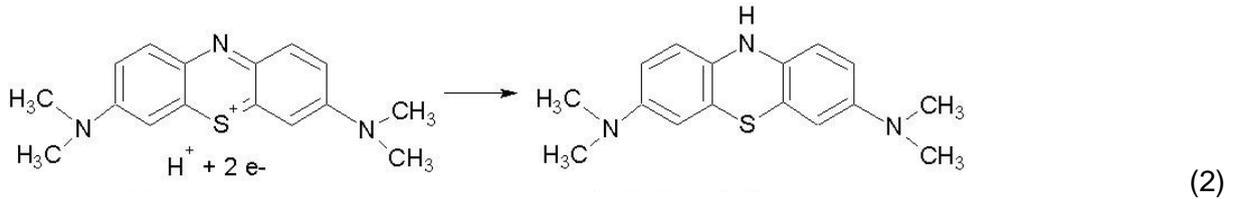
III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Lage der Reflexe für Kupfer	19
Tabelle 2: Allgemeiner Ablauf der NP-Synthese; Mengenangaben für Edukte und Reaktionsparameter für zwei verschiedene Syntheserouten	25
Tabelle 3: Übersicht der Synthesedurchläufe und den entsprechenden Probenbezeichnungen	27
Tabelle 4: Ergebnisse der EDX-Analyse von Probe "Cu-Hyd-01-Syn-F"	30
Tabelle 5: Ergebnisse der EDX-Analyse von Probe "Cu-Hyd-02-Syn-F"	31
Tabelle 6: Ergebnisse der EDX-Analyse von Probe „Cu-Hyd-03-Syn-F“	32
Tabelle 7: Ergebnisse der EDX-Analyse von Probe "Cu-Asc-03-Syn-F"	33
Tabelle 8: Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung.....	39
Tabelle 9: Theoretische Fläche der adsorbierten MB-Moleküle und zur Verfügung stehende Oberfläche des Feststoffes "Cu-Hyd-03-Syn-F".....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 10: Kupfer-zu-Sauerstoff-Verhältnis in reinen Kupferoxiden und in den Proben	51
Tabelle 11: Übersicht der Kristallit- und Partikelgrößen der Proben.....	56

IV. Formelverzeichnis

Einstein-Stokes-Gleichung: $D = \frac{k_B \cdot T}{3\pi\eta d_p}$ (1)

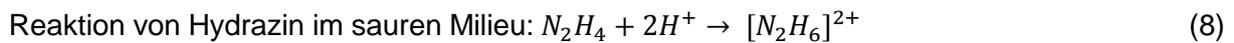
Reduktion von Methyleneblau zu Leukomethyleneblau



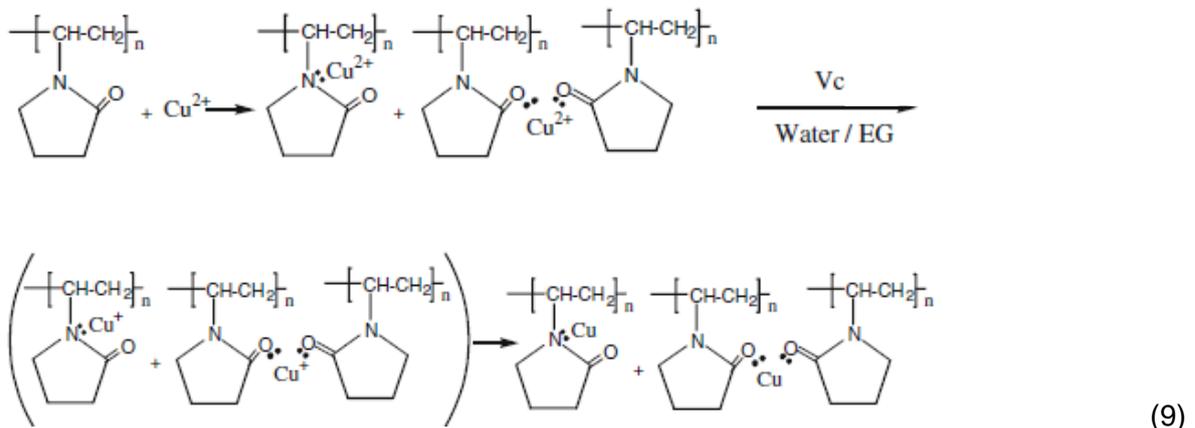
Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Radikalbildung



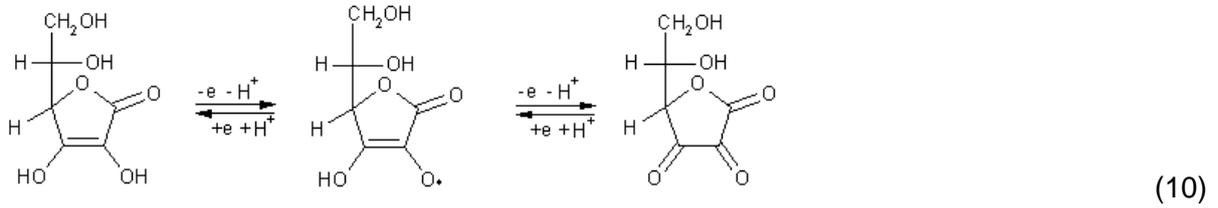
Disproportionierung von Hydrazin zu Stickstoff und Ammoniak:



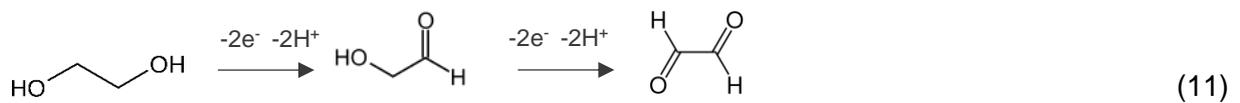
Mechanismus der Anlagerung, Reduktion und Stabilisierung von Kupfer-Ionen an PVP-Molekülen:



Oxidation von Ascorbinsäure über die Bildung eines Semidehydroascorbinsäure-Radikals bis zur Dehydroascorbinsäure:



Oxidation von EG zu Glycolaldehyd und zu Glyoxal:



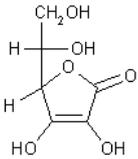
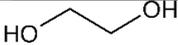
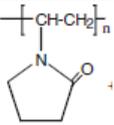
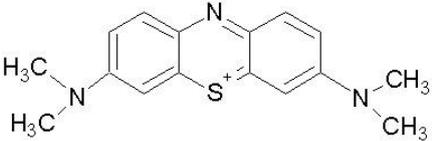
Scherrer-Formel: $L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ (12)

Umrechnung in Bogenmaß: $\beta = \frac{\pi}{180^\circ} * HHPB [^\circ]$ (13)

Lambert-Beer-Gesetz: $E = \epsilon_\lambda * c(X) * d$ (14)

Umrechnung Transmission in Extinktion: $E = -\lg T$ (15)

V. Symbolverzeichnis

Name der Verbindung	Chemische Formel
Kupfer	Cu
Kupfersulfat	CuSO ₄
Hydrazin	N ₂ H ₄
Hydrazinium-Ion	[N ₂ H ₆] ²⁺
Ammoniak	NH ₃
Ammoniumchlorid	NH ₄ Cl
Ascorbinsäure	C ₆ H ₈ O ₆ <div style="text-align: center;">  </div>
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂ <div style="text-align: center;">  </div>
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂
Wasser	H ₂ O
Wasserstoff	H ₂
Sauerstoff	O ₂
Hydronium-Ion	H ₃ O ⁺
Hydroxid-Ion	OH ⁻
Wasserstoff-Ion	H ⁺
Polyvinylpyrrolidon	[C ₆ H ₉ NO] _n <div style="text-align: center;">  </div>
Methylenblau	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S <div style="text-align: center;">  </div>

Physikalische Größe	Formel	Einheit
Diffusionskoeffizient	D	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Boltzmann-Konstante	k_B	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$
Temperatur	T	K
Transmissionsgrad	T	-
Dynamische Viskosität	η	Pa s
Partikeldurchmesser	d_p	m
Kristallitdicke	L	Å
Formfaktor	K	-
Wellenlänge	λ	Å bzw. nm
Halbhöhenpeakbreite	β HHPB	[Bogenmaß] °
Diffraktionswinkel	θ	°
Extinktion/ Absorbanz	E	-
Absorbanz	A	
Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient	ϵ_λ	$\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
Konzentration	c	mol/l

Abkürzung	Bedeutung
NP	Nanopartikel
MB	Methylenblau
EG	Ethylenglykol

1. Einleitung und Ziel der Arbeit

Nanopartikel (NP) finden in vielen technischen Bereichen Anwendung, weil sie, im Vergleich zu einer massiven Struktur, besondere Eigenschaften aufweisen [1]. Beispielsweise können Nanomaterialien aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche und der erhöhten Aktivität für die Katalyse von chemischen Reaktionen eingesetzt werden. Ein Beispiel für die Anwendung von metallischen Nanopartikeln für katalysierte Prozesse ist der Einsatz von Platin-NP bei der Elektrolyse von Wasser, wobei die Partikel auf porösen Trägerstoffen, wie z.B. Nafion, aufgebracht werden und die kathodische Bildung von Wasserstoff katalysieren [2]. Diese Reaktion kann weiterhin durch Kupfer als Ko-Katalysator beschleunigt werden. Kupfer wird ebenfalls für die Synthese von Methan aus Kohlendioxid und Wasser eingesetzt und stellt somit ein wichtiges Material für die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen dar [1].

Diese Arbeit umfasst grundlegende Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von NP. Das Ziel des praktischen Teils ist die Herstellung von Kupfer-NP mit einer hohen Reinheit sowie einer einheitlichen Größenverteilung und Form. Zuerst werden in *Kapitel 2- Theoretische Grundlagen zu Nanopartikeln auf Metall-Basis* besondere Eigenschaften von sehr kleinen Teilchen und daraus resultierende Anwendungsgebiete, sowie eine Auswahl an Herstellungsverfahren und Analysemethoden behandelt. Dazu werden zwei verschiedene Syntheserouten zuerst theoretisch aufgearbeitet und in *Kapitel 3- Durchführung und Ergebnisse der Synthesen und Analysen* wird die praktische Umsetzung beschrieben. Ausgangspunkt ist die Reaktion von Kupfersulfat mit Hydrazin als Reduktionsmittel in ammoniak-alkalischer Lösung. Zum Vergleich werden außerdem Ascorbinsäure und Ethylenglykol als reduzierend wirkende Reaktanten verwendet. Die jeweiligen Reaktionsprodukte werden mithilfe unterschiedlicher Analysemethoden charakterisiert. Zur Bestimmung der Partikelgröße wird die dynamische Lichtstreuung (DLS) eingesetzt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgt mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) und Röntgendiffraktometrie (XRD). Um die Reaktionsprodukte hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität zu prüfen, wird der Abbau von Methylblau in einer wässrigen Lösung durch Wasserstoffperoxid und Kupfer photometrisch erfasst und ausgewertet. In *Kapitel 4- Auswertung und Diskussion der Ergebnisse* wird diskutiert, inwiefern die Zielvorgabe erfüllt ist, welche Syntheseparameter optimiert werden könnten und inwiefern die verschiedenen Analysemethoden für die Charakterisierung des betrachteten Stoffsystems anwendbar sind.

2. Theoretische Grundlagen zu Nanopartikeln auf Metall-Basis

In diesem Kapitel werden Merkmale und die sich daraus ergebenden Besonderheiten von Metall-Nanopartikeln im Allgemeinen und insbesondere von Kupfer-Nanopartikeln beschrieben. Um die Bedeutung dieser Materialien für technische Prozesse zu verdeutlichen, erfolgt anschließend ein Überblick über verschiedene Anwendungsbereiche. Dabei wird im Speziellen eingegangen auf die historische Entwicklung von Kupfer-NP-Anwendungen und aktuelle Forschungsschwerpunkte auf dem Gebiet. Ein weiterer Fokus liegt auf der Herstellung von Metall-NP. Nach einer kurzen Erläuterung verschiedener Herstellungsmethoden wird die Entstehung von Metallpartikeln durch eine nasschemische Synthese theoretisch aufgearbeitet und anschließend werden zwei ausgewählte Syntheserouten für die Herstellung von Kupfer-NP konkret beschrieben. Die verwendeten Analysemethoden zur Charakterisierung von NP sowie die Funktionsweise der entsprechenden Messgeräte werden erläutert.

2.1. Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln

Wichtige Merkmale von Nanopartikeln, die deren Eignung für katalytische Prozesse bestimmen, sind Größe, Oberflächenstruktur und Zusammensetzung. Um diese Merkmale gezielt modifizieren zu können, sind genaue Kenntnisse von intrinsischen Eigenschaften, wie z.B. dem Aufbau des Metall-Gitters, erforderlich. In diesem Kapitel werden die äußeren Merkmale von NP mit deren intrinsischen Eigenschaften in einen Zusammenhang gebracht und die Auswirkungen auf katalytische Eigenschaften erklärt. In Abbildung 1 sind diese Aspekte zusammengefasst.

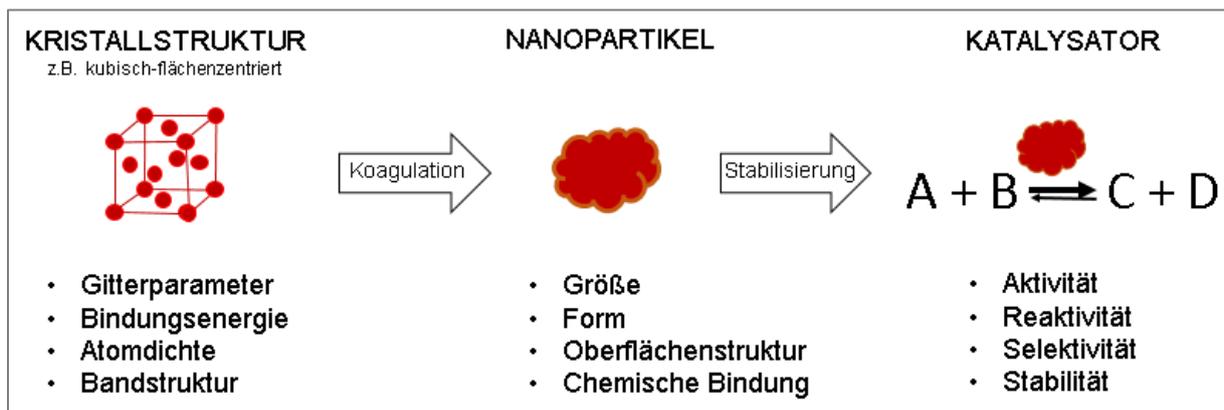


Abbildung 1: Übersicht wichtiger Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln

Als Nanopartikel werden Partikel bezeichnet, die eine Größe von 1 nm bis 100 nm haben [3]. Diese können in unterschiedlichen Formen vorliegen, beispielsweise als Kugel, Ellipsoid oder Stäbchen. Die Partikel sind so klein, dass sie im flüssigen Medium dispergiert als Kolloide vorliegen. Sie sinken nicht zu Boden, sondern bewegen sich diffus in der Flüssigkeit entsprechend der Brown'schen Molekularbewegung. Die Bewegung der Teilchen wird durch die Einstein-Stokes-Gleichung (Gl. 1) beschrieben.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3\pi\eta d_p} \quad (1)$$

Der Diffusionskoeffizient D lässt sich demnach aus dem Durchmesser der kolloidalen Partikel d_p , der Viskosität η der Flüssigkeit, der Temperatur T und der Boltzmann-Konstante berechnen ($k_B = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) [4]. Das Partikelwachstum ist eine Folge der Zusammenstöße kolloidaler Teilchen aufgrund ihrer Eigenbewegung. Dieser Vorgang wird auch als Koagulation bezeichnet.

Oft sind kolloiddisperse Systeme instabil auf längere Zeit und somit anfällig für sog. Alterungsprozesse. Ein Fortschreiten des Kristallisationsprozesses oder auch eine Umkristallisation kann erfolgen, wenn der Niederschlag über einen längeren Zeitraum in der Mutterlauge behalten wird. Die Modifikation der Kristalle kann sich ändern, da energiereiche Strukturen instabil sind und in stabilere, energieärmere Zustände übergehen und zuerst abgeschieden werden. Weiterhin können unter Abspaltung von Wasser auch Kondensationsreaktionen stattfinden [5].

Eine wichtige Eigenschaft von NP ist die große spezifische Oberfläche von 100-1000 m²/g, auf der katalytische Prozesse stattfinden können [5]. Aus der vergrößerten Oberfläche resultiert eine höhere Oberflächenenergie bezogen auf die Gesamtenergie. Dieser energiereiche Zustand ist jedoch instabil und darum sind NP reaktiver als massive Strukturen und tendieren dazu, mit anderen Teilchen in Wechselwirkung zu treten. So finden an NP bevorzugt Adsorptions-, aber auch Agglomerationsprozesse statt. Im Falle einer Agglomeration lagern sich mehrere Partikel zusammen, um die Gesamtoberfläche zu verkleinern und somit einen energieärmeren und stabileren Zustand anzunehmen [3]. Durch Immobilisierung auf einem Trägermaterial oder Abschirmung der Partikel kann Agglomeration verhindert werden.

Bereits in den 1960er Jahren hat MICHEL BOUDART an dem Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Katalyse geforscht. Je kleiner ein Partikel ist, desto mehr Einfluss haben Oberflächenstrukturen wie Terrassen, Stufen, Ad-Atome und Löcher [6], [7]. Die Partikelgröße kann Auswirkungen auf die Umsatzrate (engl.: turnover frequency, TOF) bei einer chemischen Reaktion haben.

Bei Reaktionen mit positiver Oberflächenempfindlichkeit steigt die Umsatzrate mit sinkendem Partikeldurchmesser des Katalysators, während bei Reaktionen mit negativer Oberflächenempfindlichkeit die Umsatzrate mit sinkendem Partikeldurchmesser abnimmt. Im Falle einer Mischform gibt es eine ideale Partikelgröße, bei der die Umsatzrate maximal ist. Diese drei Formen sind in Abbildung 2 (nach [8]) dargestellt. Des Weiteren gibt es auch oberflächenunempfindliche Reaktionen, bei der die Umsatzrate nicht von der Partikelgröße abhängt.

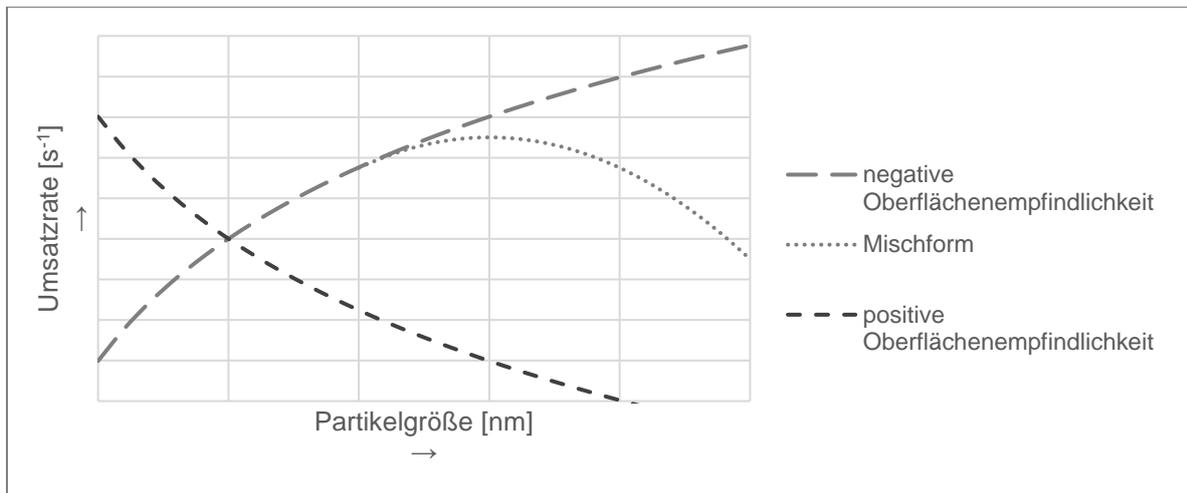


Abbildung 2: Formen der Oberflächenempfindlichkeit, beschrieben durch den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Umsatzrate (turnover frequency, TOF)

Somit ist bei der Herstellung von Metall-Nanomaterialien für katalytische Anwendungen eine möglichst exakte Kontrolle der Partikelgröße wichtig, um die maximal Umsatzrate zu erreichen. Beispiele für oberflächenempfindliche Reaktionen sind die Ammoniaksynthese an Eisen und die Cyclohexanhydrogenolyse an Platin [7].

Weiterhin werden durch die extrem geringe Größe von NP deren elektronische Eigenschaften verändert. Bei Metallen befinden sich die Atome auf festen Gitterplätzen. Die Valenzelektronen sind delokalisiert, also im Bulk-Material frei beweglich und verantwortlich für die elektrische Leitfähigkeit und für die Art und Stärke der Wechselwirkungen, die das Metall mit anderen Atomen bzw. Molekülen aufbauen kann. Die Größe der Partikel bedingt das Ausmaß der Delokalisierung von Elektronen und beeinflusst somit direkt die Reaktivität, aber auch die Stabilität der Teilchen [8]. Kupfer ist als Katalysator-Material gut geeignet aufgrund der Elektronenkonfiguration und der relativ großen Elektronenaustrittsarbeit.

Wie in Abbildung 3 zu sehen, befindet sich in der äußersten Elektronenschale ein Elektron, welches praktisch frei im Metall beweglich ist [9]. Dieses Elektron ermöglicht Wechselwirkungen mit anderen elektronenreichen Strukturen, die sich in der Nähe des Metalls befinden.

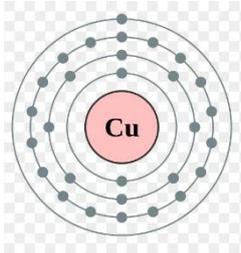


Abbildung 3: Elektronenverteilung im Kupferatom

Die Verschiebung von Elektronen von einem adsorbierten Molekül zum Adsorbens wird nach der Theorie von DOWDEN begünstigt, wenn die Elektronenaustrittsarbeit des Adsorbens hoch ist [10]. Kupfer hat mit 4.4 - 5.1 eV eine vergleichsweise hohe Elektronenaustrittsarbeit¹, daher wird ein Elektronenübergang von einem Adsorpt zum Kupfer und somit eine Chemisorption begünstigt. Dies gilt insbesondere bei aromatischen Verbindungen aufgrund der π -Elektronen und bei Wasserstoff, welches als Proton gebunden wird und das Valenzelektron an die Metalloberfläche überträgt [ebd.].

Die Oxide von Kupfer weisen ebenfalls Eigenschaften auf, die gezielt für katalytische Prozesse genutzt werden können. Rotes Kupfer(I)-oxid bildet sich auf einer Kupferoberfläche, sobald diese in Kontakt mit Luft kommt, kann aber auch gezielt durch Erhitzen von metallischem Kupfer hergestellt werden. Eine Besonderheit von Kupferverbindungen ist deren charakteristische Färbung. Einige Stoffe und deren Farbe sind im Anhang A2 aufgelistet. Sowohl Kupfer(I)-oxid („Cuprit“) als auch schwarzes Kupfer(II)-oxid („Tenorit“) sind Halbleiter mit einer Bandlücke von 2 eV bzw. 1.2 eV [11], [12]. Oft werden gezielt Cu/Cu₂O-Katalysatoren eingesetzt, weil die katalytischen Eigenschaften von Kupfer zusammen mit den Halbleitereigenschaften von Kupfer(I)-oxid vor allem bei photochemischen Reaktionen besonders wirksam sind. Die Bandlücke kann durch die Größe des Partikels beeinflusst werden aufgrund des Größenquantisierungseffektes. Bei Halbleiterpartikeln mit einer Größe von wenigen Nanometern wird die Wellenfunktion der Elektronen beeinflusst, wodurch die Größe der Bandlücke zunimmt mit abnehmendem Teilchenradius [8]. Die Elektronenaustrittsarbeit von Kupfer(I)-oxid beträgt ca. 4.9 eV und somit wird ebenso wie bei metallischem Kupfer eine Chemisorption begünstigt [12].

¹ $E_{eA}(\text{Ca})=2.2 \text{ eV}$; $E_{eA}(\text{Mn})=3.8-4.1 \text{ eV}$; $E_{eA}(\text{Pt})=5.6-5.8 \text{ eV}$ [10]

Die erhöhte Reaktivität als wichtige Eigenschaft von NP ist nicht nur ein Resultat der Partikelgröße, sondern auch der Kristallstruktur. Sowohl die Partikeloberfläche als auch die Stabilität des Materials wird von der Kristallstruktur vorgegeben. Die drei wichtigsten Gittertypen von Metallen sind kubisch-flächenzentriert (siehe Abb. 1), kubisch-raumzentriert und hexagonal [13]. Kupfer beispielsweise kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit dichtester Packung, dies ist eine der stabilsten Strukturen [11]. Metall-NP können als einzelne Kristallite oder als Kristallit-Agglomerate vorliegen [8]. Bei kristallinen Partikeln steigt die Festigkeit, je kleiner die Korngröße wird, weil mit kleinerem Gesamtvolumen auch die Anzahl der Korngrenzen sinkt, an denen Versetzungen stattfinden können. Die höhere Festigkeit bedingt jedoch auch einen höheren Energiegehalt der Teilchen und macht diese somit korrosionsanfälliger [14]. Die Struktur der Oberfläche und somit die Art und Anzahl von Oberflächenatomen und Defekten wird ebenfalls durch das Kristallgitter vorgegeben. Dies hat Auswirkungen auf die Reaktivität des Partikels und auf die Selektivität bezogen auf mögliche Adsorptionspartner [8]. Gesteuert werden kann die Form und Größe der Partikel mithilfe geeigneter Stabilisierungsreagenzien.

Es kann also zusammengefasst werden, dass intrinsische Eigenschaften von NP, wie z.B. die Gitterstruktur, die Atomdichte und die Bindungsenergie, aber auch die Partikelgröße und -form und daraus resultierende Oberflächenmerkmale maßgeblichen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften Aktivität, Stabilität, Reaktivität und Selektivität haben. Dieser Einfluss spielt vor allem bei der Verwendung von NP als Katalysatormaterialien eine wichtige Rolle. Die Bedeutung von Nanomaterialien für katalytische Anwendungen wird im nächsten Kapitel genauer erklärt.

Kupfer-NP werden für chemische Reaktionen verwendet, bei denen Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder einem Kohlenstoffatom und einem Heteroatom gebildet werden sollen, oft neben Palladium als Katalysator. Ein Beispiel dafür ist die Kopplung von Arylhalogeniden mit Acrylaten. Diese Reaktionen werden auch als HECK-Reaktionen bezeichnet, benannt nach RICHARD F. HECK, und wurden 1972 entwickelt [15]. Ein weiteres Beispiel ist die Synthese von Polyarylen aus aromatischen Halogeniden, welche nach FRITZ ULLMANN benannt und um 1902 entwickelt wurde [16]. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Umwandlung von Alkoholen zu Aldehyden. Dabei wird auf der Cu-Oberfläche sowohl der Alkohol als auch Sauerstoff chemisorbiert und somit die Oxygenierung der Wasserstoffatome mit anschließender Abspaltung einer OH-Gruppe katalysiert [17]. In Kombination mit Ceriumoxid wird Kupfer für die Oxidation von Kohlenmonoxid, beispielsweise in Abgasfiltern von Fahrzeugen, eingesetzt [1]. Ein Modell dieser Reaktion wird in Abbildung 4 gezeigt.

Bereits seit 1926 werden Kupfer und Kupfer(I)-oxid in Gleichrichtern verbaut. Kupfer(I)-oxid wurde aufgrund der Halbleitereigenschaften zunehmend interessant für die Anfertigung von Nanomaterialien in der Mikroelektronik. Seit den 1990er Jahren werden Nanoverbundstoffe aus Kupfer/ Kupfer(I)-oxid mittels elektrochemischer Abscheidung aus alkalischer Lösung hergestellt [14].

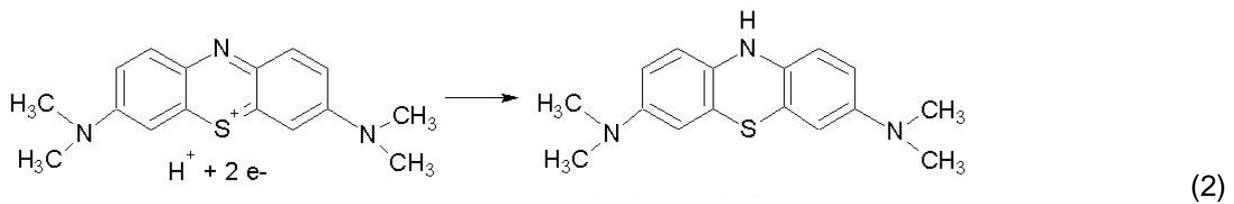
Weiterhin wird feinverteiltes Kupfer eingesetzt, um durch Physisorption von u.a. Alkanethiolen selbstorganisierende Monoschichten (engl.: self-assembled monolayers) auf Oberflächen auszubilden, die dieser wiederum besondere Eigenschaften verleihen, wie z.B. die Fähigkeit, Wasser oder auch Öle abzuweisen [17]. Bei der Umwandlung von Solarenergie spielen vor allem Kupferoxide eine wichtige Rolle. Aufgrund ihrer Bandlücke bei 1.2 eV (CuO) und bei 2 eV (Cu₂O) können sie als Absorbermaterialien in Solarmodulen verwendet werden. Im Gegensatz zu anderen als Halbleiterelemente eingesetzten Verbindungen, wie z.B. Silizium-Volumenkristallen, sind Kupferoxide kostengünstiger und einfacher in der Entsorgung [18] [19]. In der Medizin- und Lebensmitteltechnik werden Kupfer-NP eingesetzt aufgrund der antibakteriellen Eigenschaften des Elementes [20].

Kupfer bzw. Kupferoxid wird in zahlreichen photochemischen Reaktionen als Ko-Katalysator eingesetzt, um die Aktivität des Katalysators zu erhöhen [1]. Beispielsweise werden bei der Wasserstoffherstellung aus Wasser mit Solarenergie Cu/Cu₂O eingesetzt, um die Aktivität von Titandioxid als Photokatalysator zu erhöhen. Für die photochemische Umwandlung von Kohlendioxid und Wasser zu Methan oder anderen synthetischen Kraftstoffen wird Kupfer zusammen mit Platin und Titan in z.T. komplexen Nanostrukturen verarbeitet [ebd.].

Katalytische Prozesse gehören zu den wichtigsten Anwendungsgebieten von Nanopartikeln. Im Allgemeinen wird unterschieden zwischen der homogenen Katalyse, bei der der Katalysator und die reagierenden Stoffe in der gleichen Phase vorliegen, und der heterogenen Katalyse, bei der meist an einem festen Katalysator Reaktionen in der Gas- oder Flüssigphase stattfinden. Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie für eine chemische Reaktion herab, ohne selber daran teilzunehmen und liegen somit nach der Reaktion unverändert vor. Der Vorteil von heterogenen Katalysatoren, die meist als feste Körper oder Partikel auf Trägersubstanzen immobilisiert werden, ist die einfache Rückgewinnung und die Stabilität, jedoch werden für heterogene Katalysen z.T. sehr hohe Temperaturen benötigt. Homogene Katalysatoren, wie z.B. chemische Komplex-Verbindungen, weisen eine höhere Selektivität und Aktivität auf, lassen sich jedoch nur schwer aus dem Reaktionsgemisch abtrennen und recyceln. Katalysatoren in der Größe von NP können eine Kombination aus homogener und heterogener Katalyse ermöglichen, da die extrem kleinen Partikel besonders reaktiv und somit effektiv sind, aber trotzdem einfacher abzutrennen sind als chemische Komplexe [8]. Eine weitere Besonderheit dabei ist, dass die Reaktivität, die Selektivität und die Aktivität über die Dimensionierung der NP sehr präzise gesteuert werden können, wie bereits in *Kapitel 2.1.* erläutert.

Ein weiteres Beispiel für eine mit Kupfer katalysierte Reaktion ist der Abbau von Methyleneblau mit Wasserstoffperoxid [21]. Diese Reaktion dient als Nachweis der katalytischen Aktivität der kupferhaltigen Proben aus den Syntheseversuchen, darum wird im Folgenden der Mechanismus genauer erläutert. Methyleneblau ist eine aromatische Verbindung, die in oxidierter Form (MB^+) eine wässrige Lösung kräftig blau färbt. Durch Reduktion wird das farblose Leukomethyleneblau (HMB) gebildet, siehe Gleichung (2). Die Entfärbung einer Methyleneblau-Lösung ist demnach entweder die Folge einer Reduktionsreaktion oder der Destruktion der Moleküle durch Radikale. Wasserstoffperoxid disproportioniert in wässriger Lösung und kann dabei sowohl als Oxidations- als auch als Reduktionsmittel fungieren (Gl.(39)). Die Disproportionierungsreaktion kann durch Eisen(II) [22], Manganoxid [21] oder Kupfer [23] katalysiert werden. Zum einen können sich an metallischem Kupfer, aufgrund von Wechselwirkungen freier Elektronenpaare mit den Elektronen im Metall, Wassermoleküle und Wasserstoffperoxid anlagern und reagieren, wie in Gl. (4) gezeigt. Dadurch werden Wasserstoff-Ionen und Elektronen für die Reduktion von Methyleneblau bereitgestellt. Wesentlich effektiver ist der radikalische Abbau von Methyleneblau durch OH-Radikale. Durch Metall-Ionen können Radikale gebildet werden, siehe Gleichungen (5)a-c, die die MB^+ -Moleküle irreversibel zerstören und eine Entfärbung der Ausgangslösung verursachen.

Reduktion von MB⁺ zu HMB [24]:



Disproportionierung von Wasserstoffperoxid [23]:



Oxidation von Wasserstoffperoxid [25]:



Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Radikalbildung (nach [22]):



Allgemein kann die Abbaurate von Methyleneblau in direkte Verbindung mit der katalytischen Aktivität eines Kupfer-Substrates gebracht werden. Je schneller eine Verringerung der Methyleneblaukonzentration abläuft und je niedriger die Endkonzentration ist, desto aktiver ist das Material bzw. desto größer ist die Oberfläche. Dabei sind auch Reaktionshemmungen infolge von blockierten Zentren zu beachten. Das stöchiometrische Verhältnis von Wasserstoffperoxid und Substrat spielt dabei eine wichtige Rolle [21]. Mithilfe von Absorptionsmessungen im Vis-Bereich kann die Konzentration und somit der Abbau von Methyleneblau untersucht werden. Die Methode der UV-Vis-Spektroskopie wird in *Kapitel 2.4.* genauer erklärt und die Durchführung der Messungen wird in *Kapitel 3.3.* beschrieben.

Seit langer Zeit haben sich verschiedene Anwendungen von Nanopartikeln etabliert. Infolge einer zunehmenden Digitalisierung, aber auch der Nutzung erneuerbarer Energien, bekommen Nanomaterialien vor allem in der Mikroelektronik und für photokatalytische Prozesse eine immer größere Bedeutung. Schwerpunkt aktueller Forschung ist die Herstellung von möglichst genau definierten und reproduzierbaren Strukturen, z.B. ultrafeinen Dünnschichten oder Gittern, um die Materialeigenschaften möglichst exakt an die anwendungsspezifischen Anforderungen anzupassen [8]. Im folgenden Kapitel werden verschiedene Herstellungsmethoden von Nanomaterialien, mit dem Schwerpunkt Nanopartikel, beschrieben.

2.3. Herstellung von Metall-Nanopartikeln

Je nach Anwendungsbereich gibt es verschiedene Methoden, NP herzustellen. In diesem Kapitel wird zuerst ein grober Überblick über Herstellungsmethoden allgemein gegeben. Die Prozesse Kristallbildung, Kristallwachstum und Kristallagglomeration werden im Detail beschrieben und anschließend wird ein Verfahren zur Herstellung von Kupfer-NP, welches im Experiment auch praktisch untersucht worden ist, theoretisch aufgearbeitet.

2.3.1. Überblick über Herstellungsverfahren

Es gibt viele verschiedene Methoden, Metall-NP herzustellen. Je nach Zustand der Ausgangsstoffe wird zwischen „Bottom-Up“- oder „Top-Down“-Methode unterschieden. Bei der „Bottom-up“-Methode liegt der Ausgangsstoff in atomarer Form vor und es erfolgt eine Synthese zu einem Material im Nanometer-Bereich. Dahingegen wird bei der „Top-Down“-Methode ein massiver Feststoff in seine Einzelteile zerlegt und daraus werden Partikel der gewünschten Größe synthetisiert [1]. Der allgemeine Ablauf einer solchen Synthese ist in Abbildung 5 dargestellt.

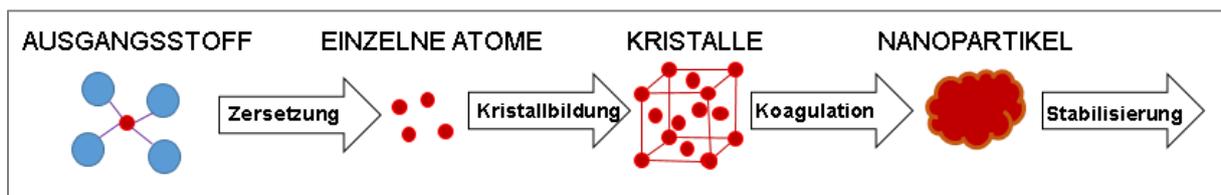


Abbildung 5: Teilschritte bei der Herstellung von Nanopartikeln

Der erste Teilschritt ist die Zersetzung eines Ausgangsstoffes. Unter geeigneten Bedingungen findet darauffolgend die Kristallbildung statt. Dabei ordnen sich Atome in Gitterstrukturen an und es entstehen erste Keimzellen. Das Kristallwachstum erfolgt durch den fortlaufenden Einbau von Atomen in das Kristallgitter bzw. durch Koagulation von Keimzellen untereinander. Somit bilden sich kolloidale Kristalle, die zu immer größeren Partikeln koagulieren. Die Zusammenlagerung der Partikel zu größeren Gebilden wird Agglomeration genannt. Oft ist dieser Prozess jedoch unerwünscht, darum gibt es verschiedene Methoden zur Stabilisierung von NP [26].

Das Prinzip der Top-Down-Methode kann mit verschiedenen Verfahren umgesetzt werden. Einige der wichtigsten sind elektrochemische, photochemische, sonochemische, thermische und chemische Verfahren, sowie Kombinationen aus den eben genannten [1]. Als Beispiele für chemische Reaktionen gibt es die Reduktion, die Hydrolyse, die Kondensation und die Oxidation [1].

Die Reaktionsprodukte können entweder als einzelne Nanopartikel, Schichten bzw. Filme, Gitterstrukturen oder 3D-Strukturen (engl.: „self-assemblies“) vorliegen. Um diese Erscheinungsformen zu erhalten, werden bei der Herstellung Stabilisatoren bzw. Templates eingesetzt. Diese Stabilisatoren können sogenannte Dispersionshilfsmittel sein, die sich an Fest-Flüssig-Grenzflächen anlagern und dadurch auf den Partikeln eine Monoschicht bilden. Ähnlich einer Membran wird damit der direkte Kontakt zwischen den Partikeln untereinander und eine weitere Agglomeration verhindert. Um Nanomaterialien in Flüssigkeiten zu stabilisieren, können polymere Tenside, wie z.B. Naphthalensulfonat, Polyvinylpyrrolidon (PVP) und Polyvinylalkohol (PVA), oder anorganische Verbindungen, wie beispielsweise Phosphate, Carboxylate und Natriumtartrat eingesetzt werden. Zur Anordnung von Strukturen auf Feststoffen können beispielsweise poröse Trägerstoffe, wie Block-Copolymere, Aluminium- oder Kohlenstoffcluster oder Zeolithe eingesetzt werden [1], [3], [8], [27].

Für erste Anwendungen als Halbleitermaterialien wurden NP-Dünnschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung oder elektrochemischer Abscheidung hergestellt [28]. Im Laufe der Zeit haben sich moderne Methoden, wie beispielsweise die „Reverse-Micell“-Methode oder die Synthese und Stabilisierung in ionischen Flüssigkeiten, etabliert [8]. Diese ermöglichen eine wesentlich präzisere Kontrolle von Form und Größe der Partikel. Das Prinzip dieser Verfahren ist die Anlagerung von Mizellen bzw. Ionen um die Partikel, sodass diese nicht weiter agglomerieren können. Kupfer-NP können beispielsweise aus *Cu-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat* ($Cu(AOT)_2$) durch Hydrazin reduziert und durch Wassertropfen im Mizellenbildner Na(AOT) stabilisiert werden [ebd.].

Anforderungen an Nanopartikel für technische Anwendungen sind eine spezifische Größe im Bereich 1-10 nm, eine genau definierte Zusammensetzung und Struktur der Partikeloberfläche, gut reproduzierbare Eigenschaften und sie sollten sowohl gut aus einer Dispersion zu isolieren als auch wieder zu dispergieren sein. Die Herstellung von NP mit einer definierten Oberflächenstruktur ist ein Schwerpunkt aktueller Forschungsarbeiten [8].

2.3.2. Chemische Reduktion von Kupfersalzen

Ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von Kupfer ist die Reduktion von Kupfersalzen. Es gibt mehrere mögliche Kombinationen von Ausgangsstoffen. Typische Reduktionsmittel für Kupfersalze sind u.a. Hydrazin, Ascorbinsäure, Glukose oder Natriumborhydrid [1]. Das Ziel ist die Bereitstellung von Elektronen für die Reaktion von Cu^{2+} -Ionen zu elementarem $\text{Cu}^{(0)}$ nach Gleichung (6).



Im Folgenden wird die Reduktion von Kupfersulfat zum einen mit Hydrazin in wässriger Lösung nach [29] und zum anderen mit einer Kombination von Ascorbinsäure und Ethylenglykol nach [27] genauer betrachtet, um die theoretischen Hintergründe der im Experiment durchgeführten Synthesen zu erläutern. Die Hydrazin-Route und die Ascorbinsäure-Route wurden ausgewählt, weil die Ausgangsstoffe gut verfügbar und die Reaktionsbedingungen vergleichsweise einfach umzusetzen sind. Die Abläufe beider Routen sind ähnlich und darum hinsichtlich der Reaktionsprodukte vergleichbar. Eine Auflistung der Chemikalien sowie der Gefahrenkennzeichnungen sind im Anhang A1 zu finden.

Die Synthese von Kupfer-NP mit Hydrazin erfolgt gemäß der Vorlage [29]. Hydrazin bzw. Hydrazin-Hydrat ist ein starkes Reduktionsmittel und eignet sich gut für die Reduktion von Cu^{2+} -Ionen. Diese werden von Kupfersulfat bereitgestellt. Die Disproportionierung von Hydrazin unter Elektronenabgabe erfolgt nach Gleichung (7) [11]:

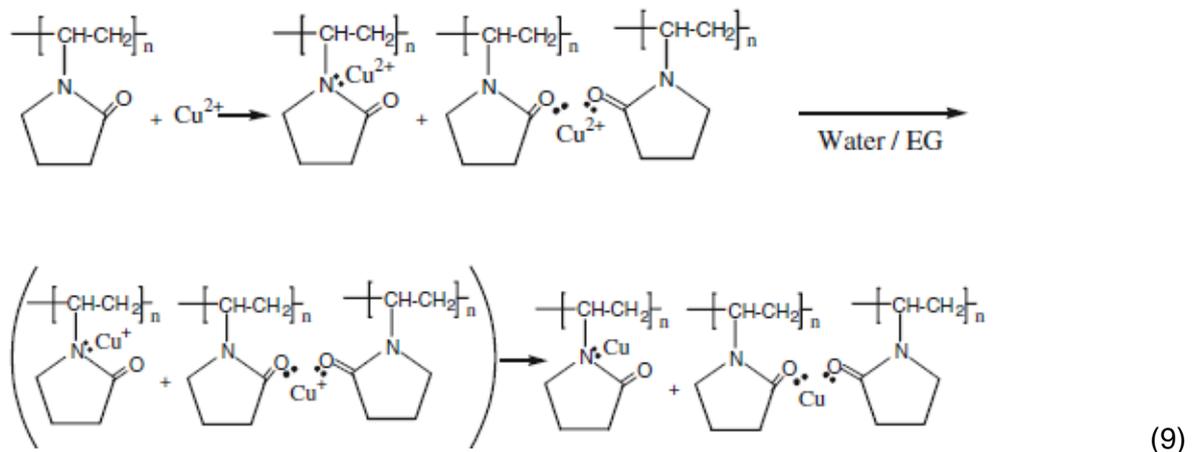


Es ist jedoch zu beachten, dass dabei im Allgemeinen vorrangig Kupfer(I)-oxid gebildet wird. Die Reduktion zu metallischem Kupfer erfolgt nur in kleinen Anteilen und dann meist mit einer stark oxidierten Oberfläche, da Hydrazin auch als Oxidationsmittel agieren kann. Eine Bildung von Cu_2O kann verhindert werden, indem die Reaktion in einem schwach sauren Milieu stattfindet, siehe Gleichung (8) [ebd.]:



Unter diesen Bedingungen ist jedoch auch die Aktivität des Hydrazins als Reduktionsmittel geschwächt, da es, anstatt zu disproportionieren, als schwache Base reagiert und Protonen aufnimmt. Darum wird als Medium eine schwache Base gewählt und die Oxidation von Kupfer zu Kupferoxid wird durch die Anwesenheit von Komplexbildnern verhindert. Ammoniak in wässriger Lösung eignet sich als Ausgangsstoff, weil mit dieser Base ein geeigneter pH-Wert im Bereich 11-12 eingestellt werden kann und weil es ein wichtiger Komplexbildner für Cu^{2+} -Ionen ist [20], [29].

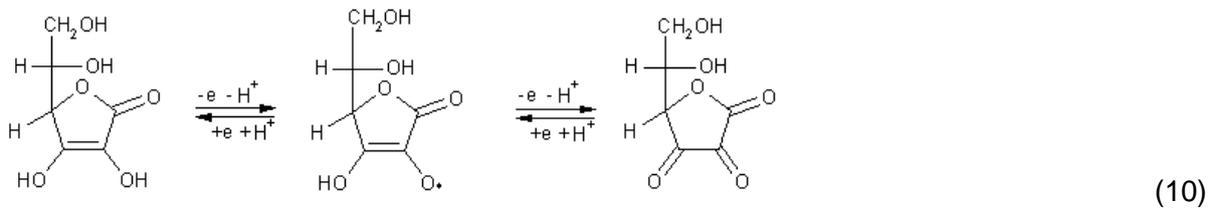
Die Reaktion wird beschleunigt durch eine Erhöhung der Temperatur, jedoch wird dadurch zunehmend Ammoniak abgebaut. Darum ist der Einsatz von zusätzlichen Komplexbildnern, wie beispielsweise Citraten oder Tartraten, sinnvoll. Diese fungieren gleichzeitig als Stabilisatoren für bereits gebildete NP. Bei zu hoher Konzentration der Stabilisatoren werden jedoch die Ionen zu stark stabilisiert und abgeschirmt, was eine geringere Kupfer-NP-Ausbeute zur Folge hat. Zum Schutz der NP vor Oxidation können neben organischen Komplexbildnern auch ionische bzw. nichtionische Tenside eingesetzt werden. Als dafür relevante Substanzen sind das anionische Natriumdodecylsulfat und das nicht-ionische Polyvinylpyrrolidon zu nennen. Diese Tenside schützen die Partikel vor Oxidation und Agglomeration und können eine gewisse Kontrolle der Partikelform gewährleisten. In Gleichung (9) ist der Mechanismus der Anlagerung, Reduktion (beispielhaft mit Ethylenglykol) und Stabilisierung von Kupfer-Ionen an PVP-Molekülen über koordinative Bindungen an freien Elektronenpaaren des Polymers dargestellt [30].



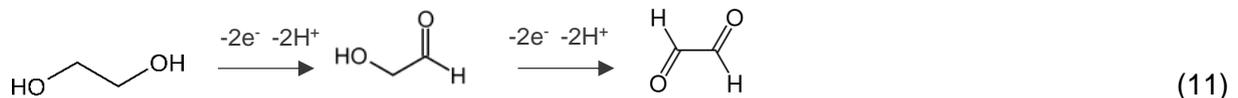
Auch die Konzentrationen der Ausgangsstoffe sind entscheidend für den effektiven Umsatz von Cu^{2+} zu Cu . Eine zu hohe Kupfersulfat-Konzentration führt zur Bildung eines Kupfer-Spiegels an der Gefäßwand und zu Agglomeration. Wird zu viel Hydrazin eingesetzt, ist eine direkte Oxidation von Cu und Cu^{+1} kaum zu verhindern. Bei einem zu geringen Einsatz von Reduktionsmittel bleiben nicht umgesetzte Cu^{2+} -Ionen in der Reaktionslösung zurück [20].

Zum Vergleich wird Kupfersulfat anhand der Vorlage [16] durch Ascorbinsäure und Ethylenglykol (EG) reduziert. EG dient dabei sowohl als Medium, in dem die Reaktion stattfindet, als auch direkt als Reduktionsmittel, wodurch die Menge an eigentlichem Reduktionsmittel, in diesem Fall Ascorbinsäure, verringert werden kann [27].

Für die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu hat der Einsatz von Ascorbinsäure den Vorteil, dass diese nicht nur reduzierend wirkt, sondern auch die Oxidation von kolloidalem Kupfer verhindert. Zur Stabilisierung und zur Größenkontrolle der Partikel kann auch bei dieser Syntheseroute PVP verwendet werden. In Gleichung (10) ist die Oxidation von Ascorbinsäure über die Bildung eines Semidehydroascorbinsäure-Radikals bis zur Dehydroascorbinsäure unter Abgabe von zwei Elektronen je Molekül dargestellt [31].



Ähnlich erfolgt die Oxidation von EG zu Glycolaldehyd und zu Glyoxal [32].



Ob die Reduktion zu metallischem Kupfer erfolgreich war, kann zum einen durch eine Rotfärbung des Reaktionsgemisches festgestellt werden. Zum anderen gibt es zahlreiche Analysemethoden, mit denen NP untersucht werden können. Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über gängige Analysemethoden gegeben und die im praktischen Teil dieser Arbeit angewandten genauer erläutert.

2.4. Vorstellung der Analysemethoden

Wichtige Eigenschaften von Nanopartikeln, die zur Charakterisierung benötigt werden, sind Größe, Form und Zusammensetzung. Manche Methoden werden seit den 1980er Jahren erfolgreich angewandt. Vor allem zu nennen die Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Rastertunnelmikroskopie (RTM) [14]. Hinzugekommen sind moderne Verfahren, darunter IR- und UV-Vis-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), verschiedene Röntgenstreu-Verfahren (WAXS/ SAXS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [8] und Rasterelektronenmikroskopie (REM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX). Einige davon wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung der Syntheseprodukte verwendet.

- Das Erscheinungsbild bzw. die Form sowie die Elementzusammensetzung der Feststoffteilchen wurden mithilfe der Kombination aus REM und EDX aufgeklärt.
- Die Identifikation der chemischen Verbindungen und die Ermittlung der Größe der Kristallite in den Feststoffen erfolgten mittels XRD.
- Die Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgröße bzw. der Partikelgrößenverteilung, sowohl der Feststoffe als auch der flüssigen Produktgemische, erfolgte mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS).
- Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche wurde das BET-Verfahren angewandt.
- Zusätzlich wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie die Konzentration von Methylenblau in wässriger Lösung bestimmt, um sowohl die katalytische Aktivität also auch die Adsorption am Feststoff zu analysieren.

Der wissenschaftliche Hintergrund sämtlicher Methoden wird im Folgenden erklärt und zudem werden die Vorbereitung der jeweiligen Proben und die Durchführung der Messungen mit dem entsprechenden Analysengerät beschrieben.

2.4.1. Rasterelektronenmikroskopie kombiniert mit energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) werden Oberflächen durch den Transport von Elektronen dargestellt. Die Probe befindet sich in einer evakuierten Säule und wird mit einem Strahl beschleunigter, gebündelter Elektronen rasterförmig abgetastet. Die Elektronen werden zwischen einer beheizten Kathode und einer Anode beschleunigt durch das Anlegen einer Spannung von 1 bis 50 kV. Je nach Höhe der Beschleunigungsspannung beträgt die Eindringtiefe des Elektronenstrahls wenige μm bis etwa 20 μm . Generell kann mit dem REM eine große Tiefenschärfe der Bildaufnahmen erreicht werden, welche durch Streu-Effekte an der Probe und die Empfangsfläche der reflektierten Elektronen begrenzt wird. Für die Bilderzeugung werden sowohl Sekundär- als auch Rückstreu-Elektronen verwendet. Die Sekundärelektronen stammen aus oberflächennahen Bereichen und sind niederenergetischer als die Rückstreu-Elektronen aus tieferen Bereichen der bestrahlten Probe [33]. Durch die Anregung mit beschleunigten Elektronen entstehen im Inneren des Materials Röntgenstrahlen, die mit Hilfe eines energiedispersiven Spektrometers analysiert werden können. Bei der EDX wird die Fluoreszenzstrahlung, die von der Probe ausgeht, detektiert und verarbeitet. Röntgenfluoreszenz entsteht durch das Nachrücken eines Elektrons in eine niedrigere Elektronenschale, nachdem aus ebendieser ein Elektron durch die eintreffende Strahlung herausgeschlagen wurde. Ein Halbleiter registriert die Fluoreszenzquanten, welche anschließend entsprechend ihrer Energie sortiert werden. Anhand der Energie-Peaks können die einzelnen Elemente in einer Probe anhand des Spektrums zugeordnet werden [34].

Mit einem Rasterelektronen-Mikroskop vom Typ *VEGA3* der Firma *Tesca* wurden Bildaufnahmen der Feststoffproben gemacht. Dabei wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und mit verschiedenen Vergrößerungen von 500x bis 20 000x gearbeitet. Für die EDX-Analysen wurde ein entsprechendes Analysengerät vom Typ *Ametek* der Firma *Edax* verwendet. Gemessen wurde in Vakuum bei einer Hochspannung von 30 kV. Die pulverförmigen Proben sind auf metallische Probenhalter mit einer kohlenstoffhaltigen Klebmasse durch leichtes Andrücken befestigt worden.

2.4.2. Röntgendiffraktometrie zur Identifikation der pulverförmigen Feststoffe

Bei der Röntgendiffraktometrie (X-Ray-Diffraction, XRD) wird eine Probe Röntgenstrahlung ausgesetzt. Durch Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit den Elektronen im Material entsteht eine Streustrahlung, welche von einem Detektor in einem bestimmten Winkel erfasst wird. Im Falle einer kristallinen Struktur findet eine kohärente Streuung statt, darum wird der Begriff Beugung verwendet [35].

In Abbildung 6 ist der Aufbau eines Diffraktometers nach der sog. Bragg-Brentano-Anordnung schematisch dargestellt [36].

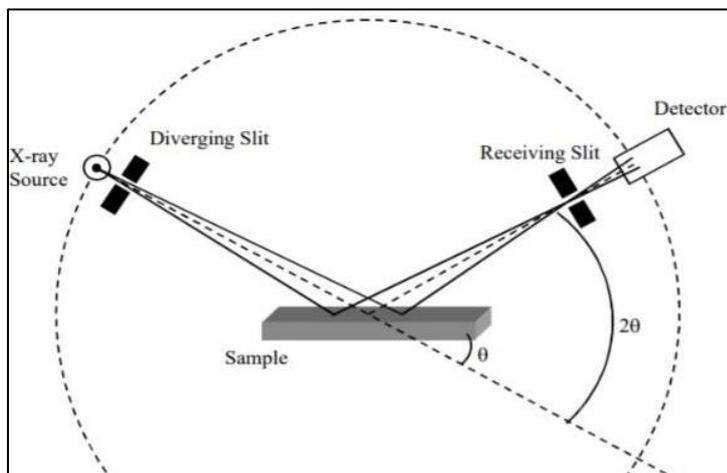


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Röntgen-Diffraktometers nach Bragg-Brentano-Anordnung

Der Mittelpunkt der flach verteilten Probe befindet sich im Zentrum eines Fokussierkreises. Die Position der Strahlungsquelle („X-ray Source“) und die Abstände zwischen dieser Quelle und der Probe („Sample“) bzw. der Probe und dem Detektor („Detector“) bleiben während einer Messung konstant. Der Winkel zwischen der Probenfläche und dem Detektor wird ständig verändert, indem der Detektor auf einer Bahn um das Zentrum bewegt wird und sich der Probenhalter mit halber Geschwindigkeit um seinen eigenen Mittelpunkt dreht. Somit kann die Beugung der Röntgenstrahlung in einem definierten Winkelbereich analysiert werden.

Die verschiedenen Intensitäten der detektierten Strahlung ergeben ein Beugungsmuster, welches für jede Substanz charakteristisch und einzigartig ist. Mittels Abgleich mit einer Datenbank können somit Stoffe identifiziert werden. Bei der Auswertung des Diffraktogramms sind die Reflexlage, -intensität und -breite wichtige Parameter. Die Lage der Reflexe hängt von den Zellparametern, also von dem räumlichen Aufbau der Elementarzelle ab. Die Symmetrie und die Lage der Atome in der Raumgruppe sowie die Elektronenzahl bestimmen die relative Reflexintensität. Bei sehr kleinen Partikeln kann aus der Halbretebreite die Partikelgröße bestimmt werden [35]. Die Vorgehensweise bei der Kristallitgrößenbestimmung wird in diesem Kapitel beschrieben und ist für alle gemessenen Proben durchgeführt worden.

Reines Kupfer hat im Diffraktogramm drei Reflexe. Die Miller-Indices (111), (200) und (220) beschreiben die Netzebenen der kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle. Jeder Netzebene kann ein Beugungsreflex bei einem bestimmten Winkel zugeordnet werden. Der Abgleich mit berechneten Werten aus Datenbanken (z.B. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) ermöglicht die Zuordnung von chemischen Verbindungen zu den Reflexen. Für das Element Kupfer werden folgende Winkel angegeben [27], [29].

Tabelle 1: Lage der Reflexe für Kupfer

Lage des Reflexes	Miller-Indizes
43.3°	111
50.4°	200
74.1°	220

Sowohl Kupfer(I)-oxid als auch Kupfer(II)-oxid können kristallin oder amorph vorliegen [12]. Die kristallinen Oxide können ebenso wie Kupfer anhand der Beugung der Röntgenstrahlen an den Ebenen der Elementarzellen mittels XRD identifiziert werden.

Das für die XRD-Messungen verwendete Pulverdiffraktometer ist ein *Bruker D8 Advance*. Die Feststoffe werden vor einer Messung sehr fein gemörsert und auf einen Probenteller platziert. Gemessen wurde in einem Winkelbereich von 10°-70° mit einer Schrittweite von 0.014° und einer Wellenlänge von 1.54 Å.

Die Berechnung der Größe der Kristallite erfolgt mithilfe der Scherrer-Formel [35], [37].

$$L = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos\theta} \quad (12)$$

Dabei ist L die Kristallitdicke in Å, K der Formfaktor (festgelegt 0.9), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in Å, β die Peakhalbhöhenbreite in Bogenmaß und θ der Diffraktionswinkel (=1.54). Bei der Bestimmung der Halbhöhenbreite muss eine $K\alpha_2$ -Korrektur durchgeführt werden, weil eine Peakverbreiterung infolge der $K\alpha_2$ -Strahlung zu einer Verfälschung des Ergebnisses führt. Die Korrektur erfolgte vereinfacht, wie in Abbildung 7 gezeigt.

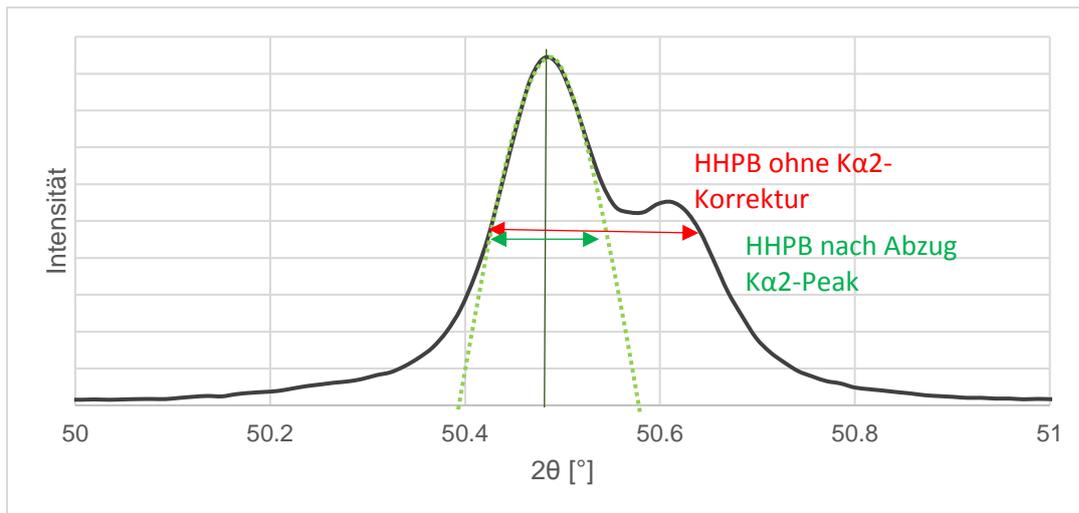


Abbildung 7: Ausschnitt aus Diffraktogramm in Excel von der Probe "Cu-Asc-03-Syn-F" mit Doppelpeak und $K\alpha_2$ -Korrektur zur Bestimmung der Halbhöhenpeakbreite (HHPB)

Die Berechnung der Kristallitgröße erfolgt mathematisch. Zuerst werden Diffraktogramme als Diagramm aus den Originaldaten (txt) erstellt. Anschließend wird eine vereinfachte Untergrundkorrektur vorgenommen, indem der gesamte Graph um den kleinsten Intensitätswert nach unten verschoben wird. Für den zu untersuchenden Reflex wird die Intensität bei halber Peakhöhe ermittelt. Bei dieser Intensität werden die Winkel abgelesen und somit die Halbhöhenpeakbreite (HHPB) berechnet. Dabei ist eine $K\alpha_2$ -Korrektur notwendig. Diese wird durchgeführt mithilfe der Annahme, der Reflex verlaufe symmetrisch (siehe Abbildung 7). Schließlich wird die korrigierte HHPB in die Scherrer-Formel eingesetzt und die Kristallitgröße berechnet [37].

Bsp.: max. Intensität bei $50.48^\circ = 94393$; Intensität bei halber Peakhöhe = 47196.5

$HHPB = 2x(\text{halbe Breite des Peaks nach links})$

Winkel bei halber Peakhöhe: $50.43^\circ \rightarrow HHPB = (50.48^\circ - 50.43^\circ) \times 2 = 0.114^\circ$

Umrechnung in Bogenmaß mit $\beta = \pi/180^\circ * HHPB$ (13)

$$L1 = \frac{0,9 * 1,54}{0,001987 * \cos\left(\frac{50,48}{2}\right)} = 771 \text{ \AA} = 77 \text{ nm}$$

Mit dieser Vorgehensweise sind für alle Proben die Kristallitgrößen der einzelnen Komponenten berechnet worden.

2.4.3. Dynamische Lichtstreuung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Analyse mittels dynamischer Lichtstreuung ist eine spektroskopische Methode zur Bestimmung der Größe und der Größenverteilung dispergierter Partikel in einem Dispersionsmittel. Die Methode basiert auf der Erfassung der Energieänderung von an Partikeln gestreutem Laserlicht in einem bestimmten Winkel in mehreren aufeinanderfolgenden Zeitintervallen. Das Prinzip der zeitlichen Intensitätsfluktuation in Abhängigkeit von der Partikelgröße soll mithilfe der Abbildung 8 verdeutlicht werden [38].

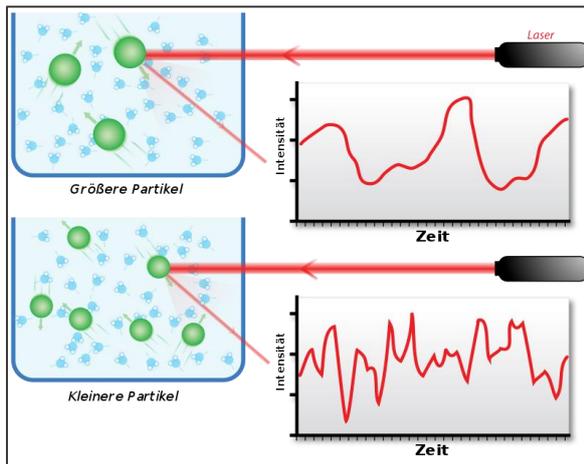


Abbildung 8: Änderung des Intensitätsmusters bei der dynamischen Lichtstreuung bei größeren (oben) und kleineren (unten) Partikeln

Geeignet für eine Messung sind kolloidale Dispersionen mit Partikelgrößen zwischen etwa 1 nm und 1 μm . Diese Partikel sind klein genug, sodass sie in Schwebelage bleiben und der Brown'schen Molekularbewegung folgen, siehe Kapitel 2.1. Die Dispersion wird mit monochromatischem Laserlicht (i.d.R. He-Ne) bestrahlt. Dabei geht von jedem Teilchen eine Kugelwelle von gestreutem Laserlicht aus [39]. Das Streulicht an den einzelnen Partikeln überlagert sich und ergibt am Detektor ein Interferenzmuster, wie in Abbildung 8 gezeigt, welches räumlich (in Abhängigkeit des Streuwinkels) und zeitlich (aufgrund der Bewegung der Teilchen) fluktuiert. Bei kleinen Partikeln ändert sich das Streulicht-Muster schneller als bei größeren, da sich kleine Partikel mit höherer Geschwindigkeit in einer Dispersion fortbewegen.

Mithilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 1) kann der Partikeldurchmesser mathematisch bestimmt werden.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3\pi\eta d_p} \quad (1)$$

Durch die Analyse der Fluktuation des Streulicht-Interferenz-Musters wird der Diffusionskoeffizient D ermittelt, mit dem bei bekannter Temperatur T und Viskosität η die Partikelgröße d_p berechnet werden kann [4].

Anhand mehrerer Intensitätspeaks kann die Partikelgrößenverteilung aufgeklärt werden. Ein wichtiger Parameter ist der Polydispersitätsindex (P.I.). Dieser wird mathematisch mithilfe einer Korrelationsfunktion ermittelt und ermöglicht Aussagen über die Breite einer Verteilung [40]. Bei einem $P.I. > 0.5$ ist die Größenverteilung zu breit für eine verlässliche Analyse.

- $0 \leq P.I. \leq 0.05 \rightarrow$ monodisperse Verteilung
- $0.1 \leq P.I. \leq 0.2 \rightarrow$ enge Verteilung
- $P.I. \approx 0.3 \rightarrow$ breite Verteilung
- $0.5 \leq P.I. \rightarrow$ sehr breite Verteilung

Die Messungen wurden durchgeführt mit dem Gerät *Zetasizer Ultra* der Firma *Malvern Panalytical*. Bei diesem Analysengerät wird die Messdauer automatisch festgelegt. Der Messbereich dieses Gerätes liegt zwischen 0.3 nm und maximal 10 μm . Ausgewählt werden können die Methoden Rückstreuung („back-scattering“), seitliche Streuung („side-scattering“) und Vorwärtsstreuung („forward-scattering“). Das Messen der Rückstreuung bringt den Vorteil, dass keine mehrfache Ablenkung der gestreuten Strahlen durch eine zu hohe Partikelkonzentration auftritt. Das Gerät ist mit Latex-Standardlösungen bekannter Teilchengröße kalibriert worden. Die Kalibrierung und der Vergleich mit einem weiteren Gerät werden im Anhang A4 gezeigt.

Zur Vorbereitung der Messung wird zuerst eine Spatelspitze der zu messenden Feststoffprobe mit dest. Wasser in einer Kunststoffküvette aufgeschlämmt, sodass kleine Teilchen der Probe in Schwebelage bleiben. Im Falle einer flüssigen Probe werden einige Tropfen in die Küvette gegeben und ebenfalls mit dest. Wasser aufgefüllt. Die Küvette wird im Messgerät platziert. Vor der Messung werden im Messprogramm die Temperatur, das Lösemittel und die Messmethode eingestellt. Wichtige Voraussetzungen für die DLS-Messung sind, dass sich die Partikel nicht in der Flüssigkeit lösen, nicht agglomerieren und nicht absinken, sondern in Schwebelage bleiben. Weiterhin darf die Flüssigkeit in der Messküvette keine Gasbläschen enthalten, da diese ebenfalls für eine Streuung des Lichtes sorgen würden.

2.4.4. Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit dem BET-Verfahren

Eine große spezifische Oberfläche (100-1000 m²/g) ist ein wichtiges Merkmal von Nanomaterialien, die auch für katalytische Zwecke eingesetzt werden sollen. Beim BET-Verfahren, benannt nach S. BRUNAUER, P. EMMET und E. TELLER, wird die Probe unter Kühlung mit Stickstoff beladen. Anschließend wird ein Teil des adsorbierten Gases aufgrund einer Druckverminderung wieder desorbiert. Aus den einzelnen Partialdruckänderungen werden Adsorptions-Desorptions-Isothermen erstellt und daraus die spezifische Oberfläche in m²/g berechnet [41]. Die Analyse wurde durchgeführt mit dem BET-Messgerät *autosorb iQ* vom Hersteller *Quantachrome instruments*. Der zu analysierende Feststoff wurde in einem Glasröhrchen im Voraus eingewogen. Vor der Messung muss das Material ausgegast werden, um gebundenes Wasser auszutreiben. Das Ausgasen erfolgt unter Vakuum bei 100°C für 120 min. Nach erneutem Wiegen wurde das Glasröhrchen an der entsprechenden Stelle am Messgerät befestigt und die Messung gestartet.

2.4.5. UV-Vis-Spektroskopie zur quantitativen Analyse wässriger Lösungen

Bei der UV-Vis-Spektroskopie werden in einem Lösemittel gelöste Substanzen mit monochromatischem Licht im Wellenlängenbereich 200 - 400 nm (UV) bzw. 400-800 nm (Vis) bestrahlt. In Abbildung 9 ist das Spektrum des sichtbaren Lichtes zu sehen, sowie die Farben bei den jeweiligen Wellenlängen [42]. Erscheint eine Substanz in einer bestimmten Farbe, dann absorbieren die Moleküle Licht bei der Wellenlänge der Komplementärfarbe. Beispielsweise erscheint Methylenblau in der Farbe Blau, weil es bei einer Wellenlänge von 665 nm ein Absorptionsmaximum hat und diese Wellenlänge wiederum zum orange-roten Licht gehört, der Komplementärfarbe von Blau.

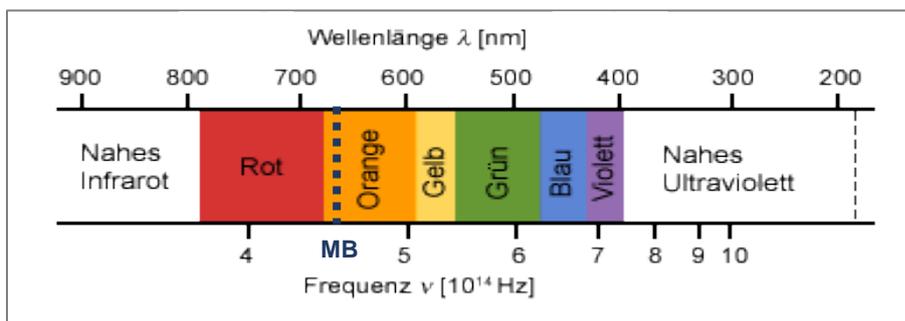


Abbildung 9: Spektrum von sichtbarem Licht mit Markierung des Absorptionsmaximums von Methylenblau bei 665 nm

Durch Absorption der Photonen in den Molekülen entsteht im Spektrum ein Extinktionsmaximum bzw. Transmissionsminimum. Durch die zugeführte Energie der Photonen werden bindende Elektronen aus einem Molekülorbital im Grundzustand in ein antibindendes Molekülorbital angehoben. Auch nicht bindende Elektronen werden energetisch in ein antibindendes Orbital angehoben. Weiterhin kann die eintreffende Strahlung eine Bewegung der Moleküle verursachen. Schwingungen und Rotationen der Teilchen durch Absorption der elektromagnetischen Strahlung bei bestimmten Wellenlängen führen zu einer Verbreiterung der Absorptionsspeaks. Vor allem aromatische Verbindungen absorbieren im UV-Vis-Bereich und können demnach gut nachgewiesen werden [43]. Das Extinktions- bzw. Absorptionsspektrum ergibt sich aus dem Verhältnis der Strahlungsleistung des transmittierten und des einfallenden Lichtes. Zur Berechnung der Extinktion E dient das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz (Gl. 14). Die Extinktion entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Transmission (Gl. 15).

$$E = \varepsilon_{\lambda} * c(X) * d \quad (14)$$

$$E = -\lg T \quad (15)$$

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε_{λ} ist substanzspezifisch, abhängig von der Wellenlänge und wird in $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ angegeben. Der Faktor $c(X)$ ist die Analytkonzentration in $mol \cdot L^{-1}$ und d ist die Schichtdicke des Analyten in cm. Die Extinktion ist direkt proportional zur Konzentration des Analyten, dadurch kann mittels UV-Vis-Messungen neben der Strukturaufklärung auch eine quantitative Analyse durchgeführt werden [44]. Dazu werden Lösungen bekannter Konzentrationen in dem Wellenlängenbereich der maximalen Absorption analysiert und daraus eine Kalibriergerade erstellt. Anhand der Kalibrierfunktion kann von Lösungen unbekannter Konzentration anhand des Absorptionswertes im Maximum die Konzentration berechnet werden. Das Spektrophotometer arbeitet i.d.R. mit monochromatischem Licht und einem Interferometer, um die verschiedenen Wellenlängen einzustellen [44].

Im Rahmen dieser Arbeit fand keine qualitative Analyse statt, sondern ausschließlich quantitative Bestimmungen von wässrigen Methylenblau-Lösungen. Dafür verwendet wurde das Gerät vom Typ *SPECORD 210 Plus* von der Firma *analytik jena*. Als Leerprobe wird vor jeder Messreihe destilliertes Wasser gemessen und vom Gerät gespeichert. Somit werden Lösemitteleffekte bei der Untersuchung des Analyten abgezogen. Es werden Kunststoff-Küvetten mit einer Dicke von 1cm verwendet und bei Umgebungstemperatur (23°C) gearbeitet.

3. Durchführung und Ergebnisse der Synthesen und Analysen

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Kupfer-NP-Synthese beschrieben und anhand einiger Bilder veranschaulicht. Direkt im Anschluss werden die Ergebnisse der Analysen gezeigt.

3.1. Die Synthese von Kupfer-Nanopartikeln aus Kupfersulfat

Es sind zwei verschiedene Syntheserouten gewählt worden. Der Ausgangsstoff ist Kupfersulfat und als Reduktionsmittel für die Cu^{2+} -Ionen wird einmal Hydrazin und einmal Ascorbinsäure mit Ethylenglykol verwendet. Im Folgenden wird der Versuchsaufbau beschrieben sowie der allgemeine Ablauf der Synthese, der bei beiden Varianten äquivalent ist. Die eingesetzten Chemikalien sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Allgemeiner Ablauf der NP-Synthese; Mengenangaben für Edukte und Reaktionsparameter für zwei verschiedene Syntheserouten

Phase der Partikelbildung	Allgemeiner Ablauf	Hydrazin-Route	Ascorbinsäure-Route
	Vorlage Ausgangslösung	Ammoniak-Lösung (25%) 20 ml + 3.9 g Ammoniumchlorid	Ethylenglykol 40 ml
	+		
	Kupfersulfat	6 g	11.8 g
	+		
	Stabilisator	1 g PVP (1 von 2 Synthesen)	3.7 g PVP, gelöst in 10 ml leicht erwärmten dest. Wasser
	+		
	Reduktionsmittel	10 ml Hydrazin-Hydrat (50-60%) + 20 ml dest. Wasser	Ascorbinsäure, 5.7 g
Kristallbildung/ Kristallwachstum	↓		
	Heizen	70°C → für 2 h	70°C → für 1 h
Kristall- agglomeration	↓		
	Abkühlen	auf 30°C mit kaltem Wasserbad	
	↓		
	Aufarbeitung des Produktgemisches	Zentrifugieren bei 3600 rpm für 20 min, Dekantieren der Flüssigkeit, fester Niederschlag wird gewaschen mit dest. Wasser Ethanol Bei 40 °C und >900 mbar Unterdruck für 24 h im Trockenschrank getrocknet	

In einem Dreihals-Rundkolben ist die Ausgangslösung vorgelegt und mit einem Magnetrührer gerührt worden. Anschließend wird Kupfersulfat und ggf. PVP über einen Trichter hinzugefügt. Sowohl die Temperatur vom Wasserbad als auch im Reaktionsgemisch werden mittels entsprechend platzierter Thermometer überwacht. Wenn sich die Feststoffe restlos aufgelöst haben, wird das Reduktionsmittel hinzugegeben. Dies ist im Falle von Hydrazin-Hydrat tropfenweise über einen Tropftrichter erfolgt, wohingegen Ascorbinsäure über einen Pulvertrichter zugegeben worden ist. Danach wird das Wasserbad über eine Heizplatte auf 70°C erwärmt und diese Temperatur über den jeweils erforderlichen Zeitraum (siehe Tab. 2) gehalten. Im Anschluss an die Synthese wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, zentrifugiert und dekantiert. Der feste, körnige Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und anschließend für Analysen verwendet. Die Flüssigkeit wurde in Probengefäßen aufbewahrt und lediglich mit dynamischer Lichtstreuung analysiert.

Im Folgenden werden die Beobachtungen anhand von Bildern beschrieben. Die Ausgangslösung aus Ammoniak und Kupfersulfat ist kräftig dunkelblau. Durch die Zugabe von Hydrazin-Hydrat bildet sich direkt rötlicher Schaum und das Reaktionsgemisch erwärmt sich von 23°C auf ca. 30°C. Die Erwärmung ist eine Folge der hohen Reaktivität von Hydrazin, welches in einer stark exothermen Reaktion direkt nach Kontakt mit den Komponenten im vorgelegten Gemisch reagiert. Wie in Abbildung 10 zu sehen, hat sich nach beendeter Zugabe der Hydrazin-Wasser-Mischung über 20 min die Lösung im Kolben dunkelrot verfärbt und stark eingetrübt.

Nach etwa einer Stunde konnte beobachtet werden, wie sich ein dunkelroter, flockiger Niederschlag von einer klaren, farblosen Lösung trennt (siehe Abbildung 11).



Abbildung 10: Reaktionsgemisch direkt nach Hydrazin-Zugabe



Abbildung 11: Reaktionsgemisch nach Synthese



Abbildung 12: gewaschener und getrockneter Niederschlag

Die Ausgangslösung mit Ethylenglykol und Kupfersulfat ist trüb weiß-grün. PVP ist schwer löslich in dem vorgelegten Gemisch, schwimmt vorerst an der Oberfläche und hat sich im Laufe der Synthese langsam aufgelöst. Nach einer Stunde Erwärmung hat sich ein rötlicher Niederschlag am Gefäßboden abgesetzt, wie in Abbildung 13 zu sehen. Nach dem Abkühlen hat sich die überstehende Flüssigkeit weiter eingetrübt und rot-braun gefärbt.



Abbildung 13: Reaktionsgemisch nach 1 h Heizen



Abbildung 14: Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen

Die Proben sind entsprechend ihrer Aufarbeitung bezeichnet worden. Sämtliche Bezeichnungen beinhalten das Zielprodukt „Cu“, das Reduktionsmittel „Hyd“ oder „Asc“ sowie die Nummer der Durchführung „1/ 2/ 3“. Die gewaschenen und getrockneten Feststoffe erhalten zusätzlich die Kennzeichnung „F“ und flüssige Proben erhalten die Kennzeichnung „L“. In Tabelle 3 sind die Synthesen und die zugehörigen Proben zusammengefasst, welche anschließend charakterisiert werden.

Tabelle 3: Übersicht der Synthesedurchläufe und den entsprechenden Probenbezeichnungen

Reduktionsmittel	Nr.	Weitere Komponenten	T _{Rkt} [°C]	T _{Rkt} [min]	Probenbezeichnung
Hydrazin	01; 03	H ₂ O, NH ₄ Cl	70	120	Cu-Hyd-[Nr.]-Syn-[F/L]
	02	PVP, H ₂ O, NH ₄ Cl			
Ascorbinsäure/ EG	01-03	PVP	70	60	Cu-Asc-[Nr.]-Syn-[F/L]

Bei den Synthesen mit Hydrazin ist jeweils genug festes Reaktionsprodukt für Analysen gebildet worden. Bei der ersten und zweiten Durchführung der Ascorbinsäure-Route ist zu wenig Feststoff gebildet worden, darum wurde die Menge an Edukten erhöht. Für weitere Analysen zur Charakterisierung wurde darum nur das Produkt aus der Synthese „Asc-03“ verwendet. Im nächsten Kapitel werden die Ergebnisse der Probencharakterisierung gezeigt.

3.2. Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Im Folgenden werden jeweils ausgewählte Produkte aus den Synthesen hinsichtlich ihres Erscheinungsbildes und ihrer Löslichkeit in Ammoniak-Lösung untersucht. Die Auswirkungen einer thermischen Behandlung bei 400°C werden überprüft. Weiterhin werden die Ergebnisse der REM-/EDX-Analyse, die Diffraktogramme inklusive der Identifikation der kristallinen Verbindungen und die mittels DLS ermittelten Partikelgrößen gezeigt. Das Kapitel wird abgeschlossen mit den Resultaten der Methyleneblau-Abbau-Versuche.

3.2.1. Optische und chemische Charakterisierung der Reaktionsprodukte

Anhand der Farbe und Beschaffenheit der Feststoffe kann bereits abgeschätzt werden, ob es sich um Kupfer bzw. ein Kupfer-Oxid handelt. In Abbildung 15 sind die feinkörnigen Reaktionsprodukte aus den Synthesen „Cu-Hyd-01“, „Cu-Hyd-02“, „Cu-Hyd-03“ und „Cu-Asc-03“ zu sehen. Es wird ersichtlich, dass bis auf die Probe „Cu-Hyd-01-Syn-F“ sämtliche Feststoffe rötlich sind, demnach könnte es sich bei der Mehrheit der Syntheseprodukte um Kupfer oder Kupfer(I)-Oxid handeln. Die schwarze Färbung der einen Probe könnte ein Zeichen dafür sein, dass vorrangig Kupfer(II)-oxid gebildet wurde.



Abbildung 15: Feststoffe aus den Synthesen „Cu-Hyd-01“, „Cu-Hyd-02“, „Cu-Hyd-03“ und „Cu-Asc-03“ (v.l.n.r.)

Um zu prüfen, ob in den Proben Kupferoxide, -hydroxide oder nicht umgesetzte Kupfer-Ionen vorliegen, sind diese mit Ammoniak-Lösung gewaschen worden. Kupfer(II)-Ionen bilden mit Ammoniak einen blauen Tetraamminkupfer(II)-hydroxid-Komplex. Zu je einer Spatelspitze der Probe im Becherglas sind 20 ml 28%-ige Ammoniaklösung hinzugegeben worden. Nach kurzem Schwenken des Gefäßes färbt sich die Lösung dunkelblau, wie in Abbildung 16 zu sehen, in allen Fällen bleibt jedoch nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit rötlicher Feststoff zurück. Dies deutet darauf hin, dass die Proben Kupferoxid, Kupferhydroxid bzw. Kupfer(II)-Ionen enthalten, welche blaue Komplexe mit Ammoniak bilden.

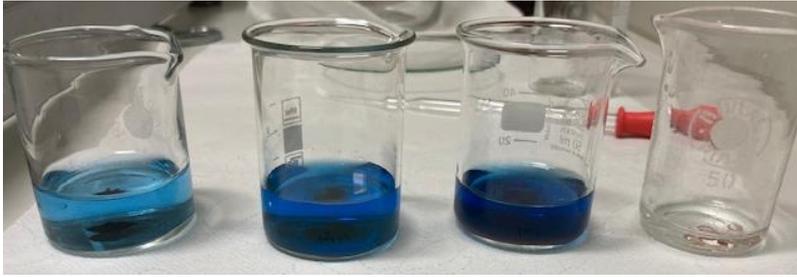


Abbildung 16: Feststoff-Proben mit Ammoniak-Lösung (v.l.n.r.): „Cu-Hyd-01“, „Cu-Hyd-02“, „Cu-Asc-03“, Kupfer-Span als Referenz

Des Weiteren sind die Proben „Asc-03“ und „Hyd-01“, für eine Stunde bei 400°C im Muffelofen getempert worden, um zu untersuchen, ob sich dadurch die Kristallstruktur in den Feststoffen verändert und ob eine weitere Oxidation stattfindet. Beide Proben sind nach dem Tempern schwarz, was auf eine Oxidation zu Kupfer(II)-oxid hindeutet. Eine Änderung der Kristallstruktur durch das Tempern kann anhand der Röntgendiffraktogramme geklärt werden (siehe Kapitel 3.2.3.).

3.2.2. Ergebnisse der EDX-Analysen und Auswertung der REM-Aufnahmen

Im Folgenden werden für die Proben „Cu-Hyd-01-Syn-F“, „Cu-Hyd-02-Syn-F“, „Cu-Hyd-03-Syn-F“ und „Cu-Asc-03-Syn-F“ die jeweiligen REM-Aufnahmen der Partikel sowie die zugehörigen EDX-Scans gezeigt. Bei allen Proben ist zwischen 40% und 50% Kohlenstoff nachgewiesen worden. Dies stammt nicht aus der Probe, sondern vom Klebstoff am Untergrund. Besonders helle Bereiche auf den REM-Aufnahmen entstehen durch Aufladung einer Probe, die nicht gut elektrisch leitfähig ist und Elektronen akkumuliert. Erwartete Elemente sind Kupfer, Sauerstoff und ggf. Stickstoff bzw. kleine Mengen Kohlenstoff aus nicht umgesetzten Ausgangsstoffen bei den Synthesen. Aus dem Stoffmengenverhältnis von Kupfer und Sauerstoff kann auf die Art des Kupferoxides geschlossen werden. Bei Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) wird ein Cu:O-Verhältnis von 2:1 erwartet und bei Kupfer(II)-oxid (CuO) von 1:1.

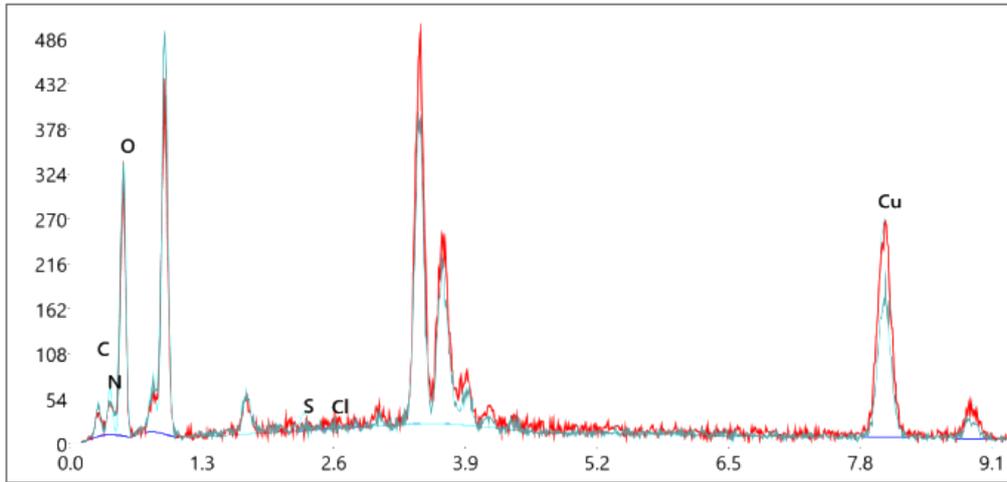


Abbildung 17: EDX-Spektrum der Probe "Cu-Hyd-01-Syn-F"

Tabelle 4: Ergebnisse der EDX-Analyse von Probe "Cu-Hyd-01-Syn-F"

Element	mol%	Fehler%
N	14.2	20
O	39.7	12
Cu	26.7	4

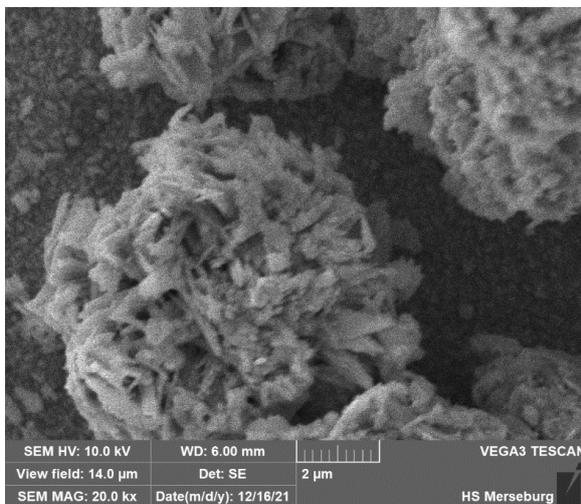


Abbildung 18: REM-Aufnahme der Probe "Cu-Hyd-01-Syn-F" mit 20k-facher Vergrößerung

Bei der EDX-Analyse der Probe Cu-Hyd-01-Syn-F sind die Elemente Kupfer, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff nachgewiesen worden. Es kann jedoch kaum differenziert werden, inwiefern elementares Kupfer oder Kupferoxid vorhanden ist. Das Kupfer-Sauerstoff-Verhältnis ist 1:1,5, der Sauerstoffanteil ist demnach größer als für CuO erwartet wird. Bei dieser Probe handelt es sich somit mit hoher Wahrscheinlichkeit um Kupfer(II)-oxid, wie bereits durch die schwarze Farbe vermutet werden konnte, mit zusätzlichem Sauerstoff. Im Feststoff können auch Kupfer-Oxid-Hydroxide vorliegen mit der allgemeinen Summenformel $\text{Cu}(\text{OH})_x\text{O}_y$, die einen im Vergleich zu CuO erhöhten Sauerstoffanteil verursachen. Da Kupfer-Oxid-Hydroxide vor allem eine blau-grüne Farbe aufweisen, ist der Anteil dieser Verbindung am

gesamten Volumen des schwarzen Feststoffes wahrscheinlich gering. Ein Stickstoff-Anteil von 14Mol% stammt aus nicht umgesetzten Ausgangsstoffen, in Frage kommen Hydrazin bzw. Hydrazoniumsalze, Ammoniumchlorid oder Komplexverbindungen mit Amino-Liganden. Auf der REM-Aufnahme ist zu sehen, dass sich kugelförmige Agglomerate mit einigen µm Durchmesser aus kleinen Flocken gebildet haben.

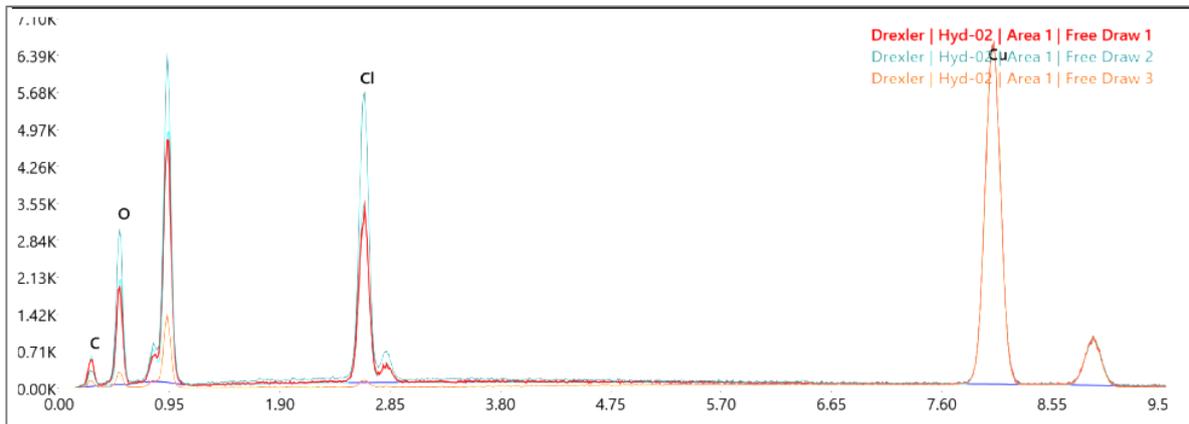


Abbildung 19: EDX-Spektrum der Probe "Cu-Hyd-02-Syn-F"

Tabelle 5: Ergebnisse der EDX-Analyse von Probe "Cu-Hyd-02-Syn-F"

Element	mol%	Fehler%
Cl	8.6	8
O	22.9	10
Cu	27.7	7

Neben Kohlenstoff und Sauerstoff ist bei der Probe Cu-Hyd-02-Syn-F auch eine kleine Menge Chlor enthalten. Dies könnte aus dem Edukt Ammoniumchlorid stammen. Der Anteil an Kupfer ist mit ca. 28% etwa so groß wie bei Probe „Cu-Hyd-01-Syn-F“. Das Stoffmengen-verhältnis Cu:O ist etwa 1.2:1, somit könnte in dieser Probe Kupfer(II)-oxid und auch Kupfer(I)-oxid vorhanden sein.

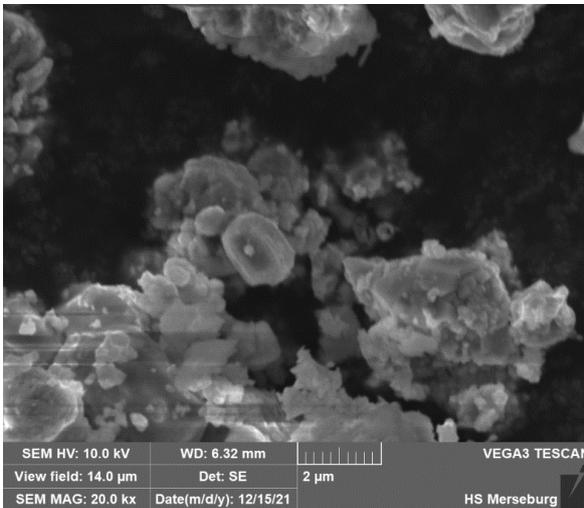


Abbildung 20: REM-Aufnahme mit 20k-facher Vergrößerung der Probe „Cu-Hyd-02-Syn-F“

Anstatt agglomerierten Flocken haben sich massivere Partikel bzw. Partikel-agglomerate gebildet. Einzelne kugelförmige Teilchen unterschiedlicher Größe von 0.3 bis 2 µm sind auf den REM-Aufnahmen zu erkennen.

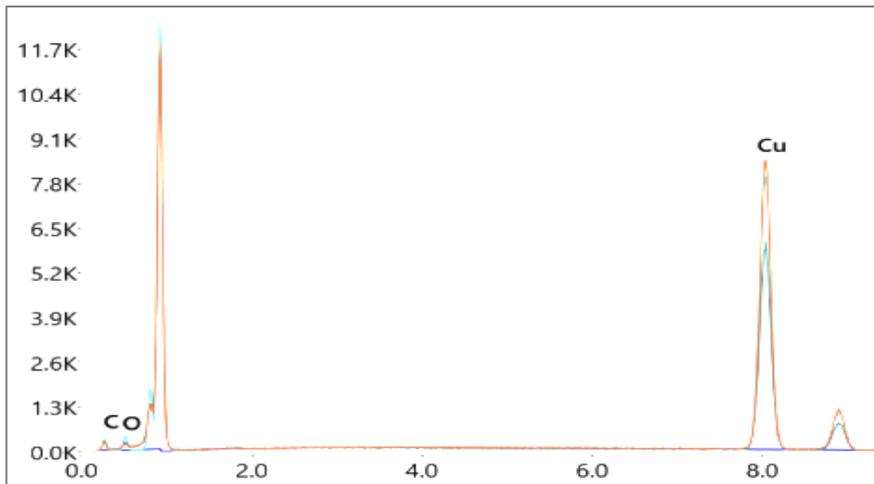


Abbildung 21: EDX-Spektrum der Probe "Cu-Hyd-03-Syn-F"

Tabelle 6: Ergebnisse der EDX-Analyse von Probe „Cu-Hyd-03-Syn-F“

Element	mol%	Fehler%
O	11.3	13
Cu	37.9	2

Bei diesem Feststoff ist der Kupfergehalt um etwa 10% höher als bei den vorangegangenen. Ein Cu:O-Verhältnis von 3.4:1 deutet darauf hin, dass neben einem Anteil an Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) auch elementares Kupfer vorhanden ist, da die Stoffmenge an Kupfer mehr als doppelt so groß ist wie die von Sauerstoff

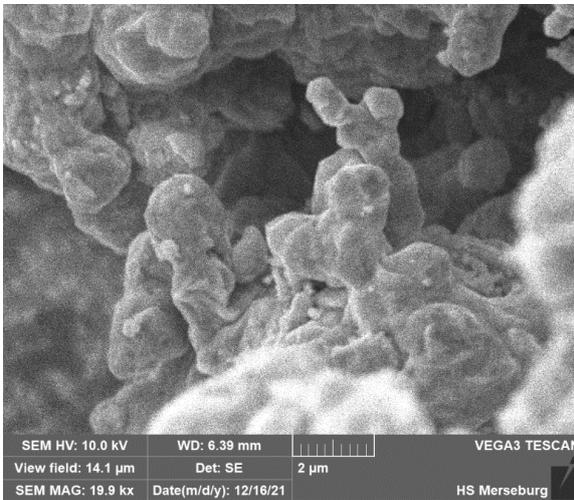


Abbildung 22: REM-Aufnahme der Probe „Cu-Hyd-03-Syn-F“ mit 19.9k-facher Vergrößerung

Im Vergleich zu „Cu-Hyd-02-Syn-F“ sind die Partikelgebilde größer und stärker agglomeriert. Es sind kaum noch einzelne Partikel zu erkennen. Unterschiede in der Struktur könnten durch den Stabilisator PVP verursacht worden sein, welcher bei der Synthese Cu-Hyd-02 eingesetzt wurde, bei Cu-Hyd-03 jedoch nicht.

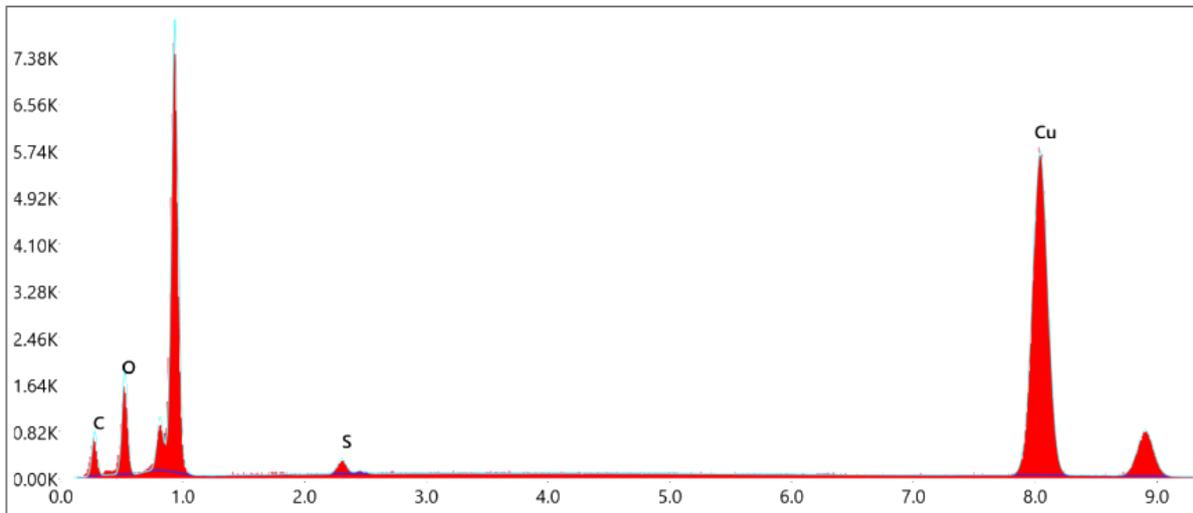


Abbildung 23: EDX-Spektrum der Probe "Cu-Asc-03-Syn-F"

Tabelle 7: Ergebnisse der EDX-Analyse von Probe "Cu-Asc-03-Syn-F"

Element	mol%	Fehler%
O	33.3	11
S	0.7	11
Cu	20.4	2

Dieser Feststoff hat mit 20% von allen Proben den kleinsten Kupfergehalt. Weiterhin ist Schwefel detektiert worden. Dieses Element könnte von nicht umgesetzten Ausgangsstoff Kupfersulfat stammen. Das Cu:O-Verhältnis ist mit 1:1.6 ähnlich dem der Probe „Cu-Hyd-01-Syn-F“, somit ist auch in diesem Feststoff ein großer Anteil Kupfer(II)-oxid vorhanden.

Unter dem REM sind z.T sehr kleine kugelförmige Partikel zu erkennen. Einige sehr helle Bereiche auf der Aufnahme deuten darauf hin, dass das Material ein schlechter elektrischer Leiter ist, wodurch es zu lokalen Aufladungen kommt. Partikel mit unterschiedlicher Größe von 0.4 bis 1 µm sowie größere Koagulate sind zu erkennen.

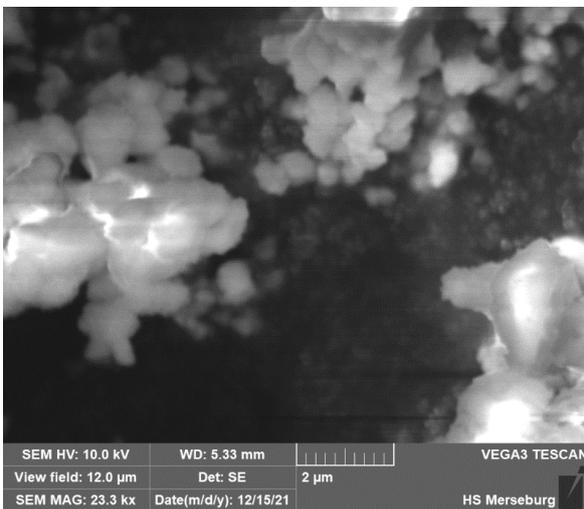


Abbildung 24: REM-Aufnahme der Probe "Cu-Asc-03-Syn-F" mit 23.3k-facher Vergrößerung

In sämtlichen Feststoff-Proben sind Kupferatome mittels EDX nachgewiesen worden. Aus diesen Ergebnissen ist jedoch noch nicht ersichtlich, ob es sich um elementares Kupfer handelt oder ob die Atome in einer Verbindung vorliegen. Teilweise hohe Sauerstoffgehalte darauf hin, dass Kupferoxid in den Proben vorkommt. Bei der Untersuchung der Feststoffe mit dem REM wird ersichtlich, dass die gebildeten Partikel eine sehr breite Größenverteilung haben und sich hinsichtlich ihrer Form und ihrer Oberfläche voneinander unterscheiden. Das Produkt aus der Synthese mit Hydrazin (Hyd-03) besteht aus ungleichmäßig geformten Brocken mit relativ glatter Oberfläche. Wird bei dieser Synthese zusätzlich PVP als Stabilisator verwendet, so hat dies zur Folge, dass wesentlich mehr kleine Partikel isoliert zu erkennen sind. Ähnliches zeigt sich bei dem Produkt aus der Synthese mit Ascorbinsäure. Auf der REM-Aufnahme ist zu erkennen, dass sich der Feststoff „Cu-Asc-03-Syn-F“ bei der Bestrahlung mit Elektronen auflädt und demnach schlecht leitende Bestandteile, wie z.B. Oxide, enthält. Mithilfe einer Auswertung der REM-Bilder ist eine erste Einschätzung der Partikelgrößen erfolgt. Eine genauere Analyse der Partikelgrößenverteilung ist mittels dynamischer Lichtstreuung vorgenommen worden (siehe *Kapitel 3.2.4.*). Im nächsten Schritt wird eine genauere Identifizierung der kristallinen Feststoffbestandteile anhand der Diffraktogramme aus den XRD-Analysen vorgenommen.

3.2.3. Identifizierung der kristallinen Feststoffe mittels Röntgendiffraktometrie

Sämtliche Feststoffproben aus der Hydrazin-Route und weiterhin die Probe aus der Ascorbinsäure-Route (siehe Tabelle 3, S. 27) im unbehandelten Zustand, mit Ammoniak gewaschen („Asc-03-NH₃“) bzw. getempert („Asc-03-Temp“), sind mit XRD analysiert worden. Die Auswirkungen der Nachbehandlungsmaßnahmen (Waschen bzw. Tempern) wurden exemplarisch anhand des Feststoffes aus der Ascorbinsäure-Route untersucht, weil aus dieser Synthese eine ausreichende Menge an Produkt gebildet wurde, mit dem diese Maßnahmen durchgeführt werden konnten. Nachfolgend werden die Diffraktogramme gezeigt inklusive der den Verbindungen zugeordneten Reflexe. Mittels XRD können nur kristalline Substanzen nachgewiesen werden, da nur an diesen eine Beugung der Röntgenstrahlung stattfindet und somit Reflexe gemessen werden können (siehe *Kapitel 2.4.2.*).

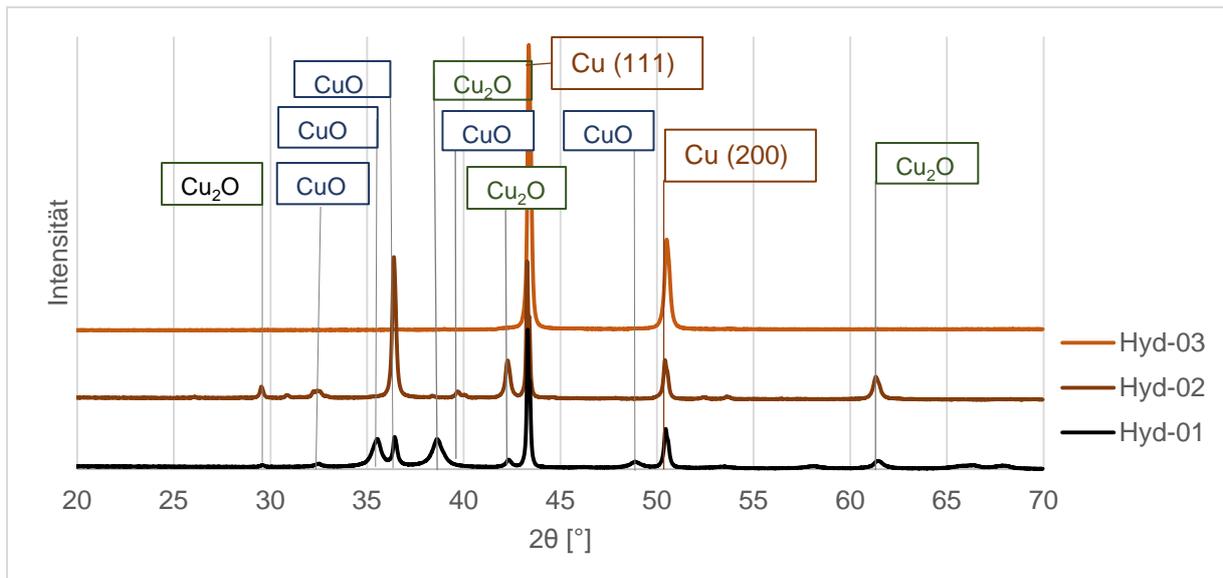


Abbildung 25: XRD-Reflexe aufgetragen über 2θ für alle Feststoff-Proben aus der Synthese mit Hydrazin mit Zuordnung von Kupfer (Cu), Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)-oxid (CuO)

Beim Vergleich der Diffraktogramme der Feststoffe aus den drei Synthesedurchgängen mit Hydrazin wird ersichtlich, dass die Proben „Hyd-01“ und „Hyd-02“ deutlich mehr Signale von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-oxid aufweisen als „Hyd-03“, siehe Abbildung 25. Bei diesem Feststoff ist nahezu ausschließlich Kupfer detektiert worden. Der Reflex bei 43.3° kann der (111)-Ebene in kristallinen Kupfer zugeordnet werden und ist bei allen Proben ein deutliches Signal, demnach sind bei allen Synthesen elementare Kupfer-NP entstanden. Bei der Probe „Cu-Hyd-02-Syn-F“ ist neben einigen Kupfer(I)-oxid-Reflexen ein starker Kupfer(II)-oxid-Peak bei 36.4° im Diffraktogramm zu sehen. Für diese Verbindung ist der Peak bei 35.5° deutlich kleiner als bei „Cu-Hyd-01-Syn-F“, was darauf schließen lässt, dass bei den beiden Synthesen unterschiedliche Kristallstrukturen gebildet wurden.

Als nächstes werden „Cu-Hyd-02-Syn-F“ und „Cu-Hyd-03-Syn-F“ mit der Probe aus der Synthese mit Ascorbinsäure verglichen. Diese drei Feststoffe sind rot und feinkörnig, somit wird aufgrund deren Erscheinungsbilder vor allem Kupfer und Kupfer(I)-oxid anstatt Kupfer(II)-oxid als Bestandteile erwartet. In Abbildung 26 sind die drei Diffraktogramme dargestellt.

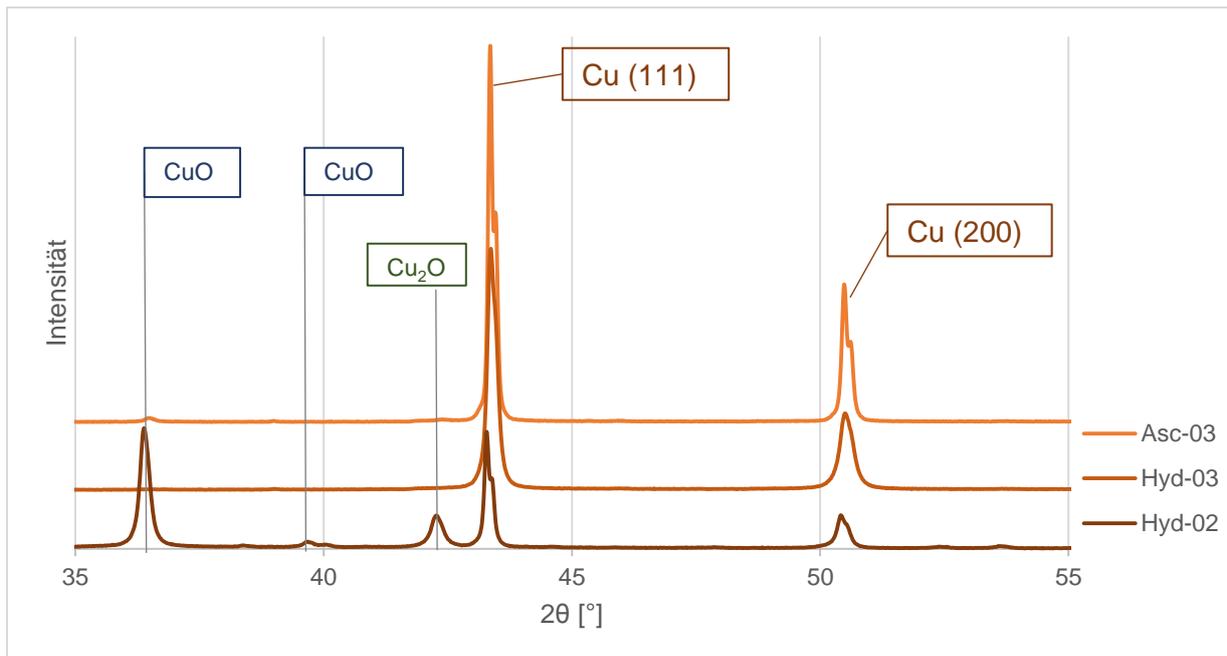


Abbildung 26: XRD-Reflexe aufgetragen über 2θ für die Proben „Cu-Hyd-02-Syn-F“, „Cu-Hyd-03-Syn-F“ und „Cu-Asc-03-Syn-F“ mit Zuordnung von Kupfer (Cu), Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) und Kupfer(II)-oxid (CuO)

Das Diffraktogramm des Feststoffes aus der Synthese mit Ascorbinsäure ähnelt dem des Produktes aus „Hyd-03“. Es sind fast ausschließlich die Kupfer-Reflexe bei 43.3° und 50.5° zu sehen mit einer deutlicheren Ausbildung des $\text{K}_{\alpha 2}$ – Peaks. Minimal ist der CuO-Reflex bei 36.4° zu erkennen. Das Reaktionsprodukt aus der Ascorbinsäure-Route enthält demnach an kristallinen Bestandteilen ebenso wie das Produkt aus einer Synthese mit Hydrazin („Hyd-03“) nahezu reines Kupfer. Eine XRD-Analyse ist auch für den in Ammoniak-Lösung gewaschenen sowie für den getemperten Feststoff „Cu-Asc-03-Syn-F“ durchgeführt worden, um die Auswirkungen der Nachbehandlungsmaßnahmen auf die Zusammensetzung und die Kristallstruktur zu untersuchen. Wie in Abbildung 27 gezeigt, hat sich die Ammoniak-Lösung blau gefärbt durch Zugabe von Feststoff aus der Ascorbinsäure-Route. Es wird demnach erwartet, dass Kupfer-Ionen im Reaktionsprodukt vorliegen, möglicherweise in Verbindung mit Sauerstoff (siehe Kapitel 3.2.1.).



Abbildung 27: links: Feststoff-Probe "Cu-Asc-03-Syn-F" in Ammoniak-Lösung (ca. 10%); rechts: Kupfer-Span in Ammoniak-Lösung

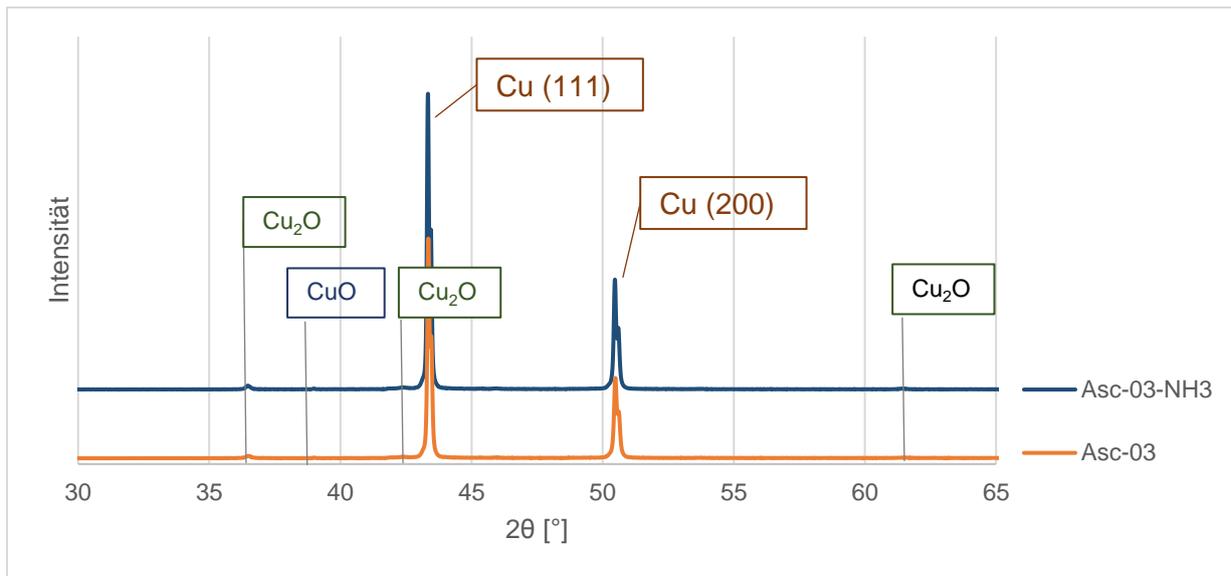


Abbildung 28: XRD-Reflexe aufgetragen über 2θ für die Probe „Cu-Asc-03-Syn-F“ im Original (orange) und gewaschen in Ammoniak-Lösung (blau)

Das Diffraktogramm der gewaschenen Probe „Asc-03-NH₃“ unterscheidet sich kaum von dem der originalen Probe, siehe Abbildung 28. Demnach hat sich durch das Waschen in Ammoniak die Zusammensetzung der kristallinen Bestandteile im Feststoff nicht geändert. Schwache Cu₂O-Reflexe, z.B. bei 36.4° und 61.3°, gibt es sowohl bei der unbehandelten als auch bei der gewaschenen Probe. Kristallines Kupfer(I)-oxid ist demnach nicht ausgewaschen worden. Die Verfärbung der Lösung (vgl. Abb. 27) infolge einer Bildung von Kupfer-Amin-Komplexen könnte verursacht worden sein durch Kupfer-Ionen aus amorphen Strukturen, welche nicht mittels XRD nachgewiesen werden können.

Nach dem Tempern einer Probe aus der Ascorbinsäure-Route hat sich diese von Rot zu Schwarz verfärbt. Wie in Abbildung 29 zu sehen, gibt es bei dieser Probe nur noch sehr schwache Cu-Reflexe und zahlreiche CuO- und Cu₂O-Reflexe. Durch das Tempern bei 400°C liegt Kupfer demnach zum größten Teil in oxidiert Form vor.

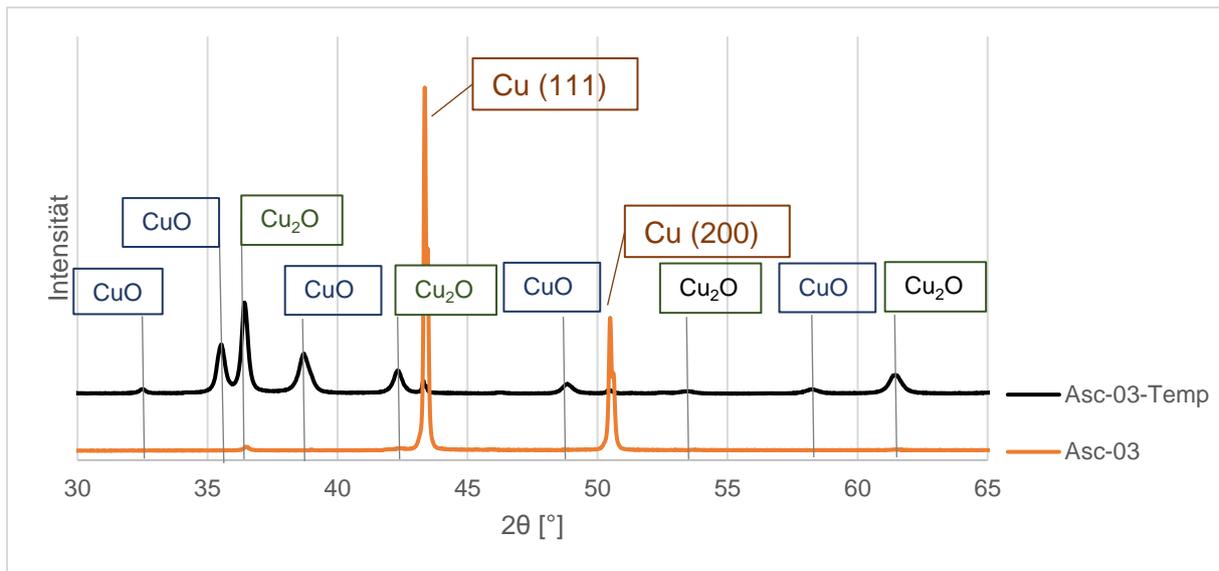


Abbildung 29: XRD-Reflexe aufgetragen über 2θ für die Probe „Cu-Asc-03-Syn-F“ im Original (orange) und getempert für 1 h bei 400°C (schwarz)

Die Proben mit den wenigsten Kupferoxid-Reflexen sind aus den Synthesen „Hyd-03“ und „Asc-03“. **Sowohl mit Hydrazin als auch mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel besteht der kristalline Anteil der Reaktionsprodukte nahezu aus reinem elementarem Kupfer.**

Weiterhin sind für alle Proben die Kristallitgrößen für Kupfer(111) mithilfe der Scherrer-Formel (Gl. 12) nach der in Kapitel 2.4.2. beschriebenen Vorgehensweise berechnet worden.

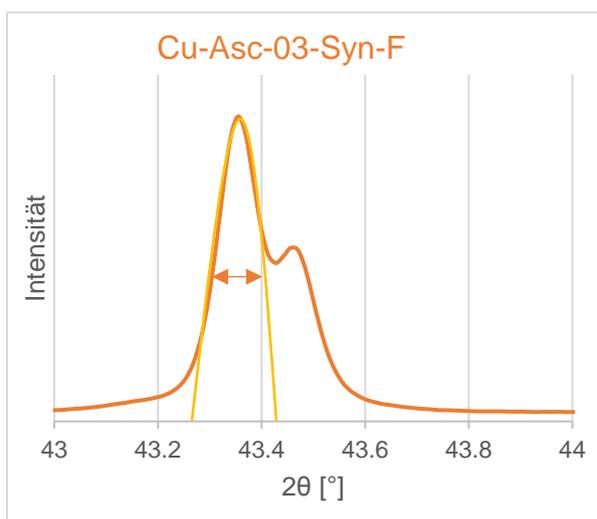


Abbildung 30: Ausschnitt aus Diffraktogramm von „Cu-Asc-03-Syn-F“ mit Cu(111)-Reflex; eingezeichnet: Halbhöhenpeakbreite

In Abbildung 30 ist der entsprechende Ausschnitt aus dem Diffraktogramm von „Cu-Asc-03-Syn-F“ dargestellt und die Halbhöhenpeakbreite eingezeichnet. Wie in Kapitel 2.4.2. beschrieben, wird die Kristallitgröße aus den Halbhöhenpeakbreiten nach einer Untergrundkorrektur und $K\alpha_2$ -Abzug aus den Originaldaten der XRD-Messungen bestimmt. Die Größe der Kristallite ergibt sich aus der Anzahl der Elementarzellen, die sich während der Synthese zusammenschließen und hängt somit von den Reaktionsbedingungen ab.

Es ergeben sich Kristallitgrößen von 50 bis 90 nm. Die Größe der Kupfer-(111)-Kristallite variiert bei den Feststoffen, die mit Hydrazin hergestellt wurden, zwischen 50 und 80 nm. Größere Kristallite sind entstanden, wenn PVP verwendet wurde.

Bei der Synthese mit Ascorbinsäure sind im Mittel 90 nm große Kupfer(111)-Kristallite entstanden. Die Kristallitgrößen für alle untersuchten Proben sind im Anhang A3 einzusehen.

Die Kristallite wachsen durch Koagulation weiter zu Partikeln, wie in *Kapitel 2.3.* beschrieben. Die Größe der Partikel ist mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt worden und die Ergebnisse werden nachfolgend gezeigt.

3.2.4. Bestimmung der Partikelgröße mit dynamischer Lichtstreuung

Analysiert worden sind sowohl die Feststoffproben als auch die flüssigen Produktgemische aus den drei Synthesedurchläufen „Cu-Hyd-02“, „Cu-Hyd-03“ und „Cu-Asc-03“. Die Partikelgröße von „Cu-Hyd-01-Syn-F“ wurde nicht untersucht, weil anhand der Ergebnisse der EDX- und XRD-Analysen bei diesem Feststoff bereits zu hohe Anteile an Kupferoxiden nachgewiesen wurden. In Tabelle 8 sind die Partikelgrößen, die den Peaks der Häufigkeitsverteilung entsprechen, und die Polydispersitäts-Indizes der jeweiligen Proben zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung

Synthese	Partikelgröße [nm]	P.I.	Kommentar
-in Wasser dispergierte Feststoffe-			
Hyd-02	650	0.71	„Multiple scattering or fluorescence“
Hyd-03	3; 587	1.74	„Number fluctuations“
Asc-03	100; 320	0.69	„Larger-sized population“
-mit Wasser verdünnte Flüssigkeiten-			
Hyd-02	350; 1420	0.63	„Multiple populations“, „Number fluctuations“
Hyd-03	690	0.63	„Larger-sized population“
Asc-03	20; 700	0.35	„Multiple populations“, „Number fluctuations“

Bei sämtlichen Messungen konnten Partikelgrößen detektiert werden. Die kleinsten Partikel mit einer Größe von 3 nm sind im Feststoff der Synthese mit Hydrazin ohne Stabilisator (Probe „Cu-Hyd-03-Syn-F“) detektiert worden. Der gleiche Ansatz mit Stabilisator („Cu-Hyd-02-Syn-F“) enthält Partikel um 650 nm. Auch bei der Synthese mit Ascorbinsäure und PVP sind Partikel im dreistelligen nm-Bereich entstanden. Beim Vergleich der Feststoffproben fällt auf, dass der P.I. bei „Asc-03“ mit 0.69 am kleinsten und demnach die Größenverteilung vergleichsweise eng ist. Der P.I. von „Hyd-03“ ist mit 1.74 am größten. Da der P.I. bei sämtlichen Feststoffproben größer als 0.5 ist, kann eine genaue Analyse der Größenverteilung praktisch nicht erfolgen (siehe *Kapitel 2.4.3.*). Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sowie die Kalibrierung des *Zetasizer* sind im Anhang A4 einzusehen.

Die Partikelgrößen in den flüssigen Proben unterscheiden sich von denen in den Feststoffproben. Im Reaktionsgemisch der Hydrazin-Route liegen Partikel zwischen 350 und 1500 nm vor und im Reaktionsgemisch der Ascorbinsäure-Route zwischen 20 und 700 nm. Auch bei den flüssigen Proben ist der P.I. beim Produkt aus der Synthese „Asc-03“ mit 0.35 am kleinsten. Bei der Synthese mit Hydrazin ist die Größenverteilung in den Flüssigkeiten mit P.I. = 0.63 deutlich enger als in den Feststoffen, jedoch aufgrund von P.I.>0.5 auch als sehr breite Verteilung einzuordnen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass Partikel mit einer sehr großen Streubreite hergestellt wurden. Die pulverförmigen Produkte liegen aufgrund einer durchschnittlichen Größe von über 100 nm nicht mehr in Form von Nanopartikeln vor. Ursache hierfür ist eine Agglomeration der Nanopartikel während bzw. nach der Synthese. Ohne geeignete Stabilisierungsmaßnahmen erfolgt bei den angewandten Syntheserouten ein Zusammenschluss der Nanopartikel zu Partikeln im dreistelligen Nanometer-Bereich.

3.2.5. Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Feststoffe

Mittels Gas-Adsorptions-Analysen sind für die Proben „Cu-Hyd-03-Syn-F“ und „Cu-Hyd-02-Syn-F“ die spezifischen Oberflächen nach dem BET-Verfahren bestimmt worden. **Für den Feststoff aus der Synthese ohne PVP („Hyd-03“) ist eine spezifische Oberfläche von 0.426 m²/g ermittelt worden und bei „Hyd-02“ mit PVP als Stabilisator eine etwas größere Oberfläche von 0.629 m²/g.** Beide Oberflächen sind um den Faktor 1000 kleiner, als bei Nanomaterialien normalerweise erwartet wird (siehe *Kapitel 2.1.*). Auch nach Wiederholung der Messungen bleiben die Ergebnisse in diesem Größenbereich. Die Ursache für die ungewöhnlich kleine spezifische Oberfläche ist wahrscheinlich eine zu geringe Einwaage. Für eine Analyse sollte eine absolute Oberfläche von 10-20 m² verwendet werden. Aufgrund sehr geringer Probenmengen konnten jedoch nur 0.32 g („Hyd-02“) und 0.12 g („Hyd-03“) analysiert werden. Dies entspricht in beiden Fällen einer Oberfläche von <1 m². Die Messung konnte aufgrund zu geringer Probenmengen nicht unter optimalen Bedingungen durchgeführt werden, darum sind die Ergebnisse kritisch zu betrachten. Im Anhang A5 sind die BET-Isothermen und die jeweiligen Messparameter einzusehen.

3.3. Untersuchung der katalytischen Aktivität der Kupfer-Nanopartikel

Mit allen Feststoffproben sind Abbauversuche mit Methylenblau (im Folgenden „MB“) und Wasserstoffperoxid (im Folgenden „H₂O₂“) gemacht worden. In allen Fällen hat sich die MB-Lösung nach einiger Zeit entfärbt, somit sind die Kupfer-NP aus den Synthesen mit Hydrazin und mit Ascorbinsäure katalytisch aktiv. Eine genauere Betrachtung des Abbauverhaltens erfolgt nur für die Probe „Cu-Hyd-03-Syn-F“, weil diese laut den Ergebnissen der EDX- und XRD-Analysen den höchsten Gehalt an Kupfer als katalytisch aktivem Material hat. Anhand der Abbauversuche konnte gezeigt werden, dass durch die Anwesenheit der Feststoffprobe (im Folgenden „Cu“) eine Verringerung der Methylenblaukonzentration durch Wasserstoffperoxid bewirkt. Wenn nur H₂O₂ oder nur Cu zu der MB-Ausgangslösung hinzugegeben wird, findet kein Abbau statt (siehe Abb. 32). In Abbildung 31 ist die stetige Abnahme der maximalen Absorption einer MB-Lösung mit Cu und H₂O₂ bei einer Wellenlänge von 665 nm zu sehen.

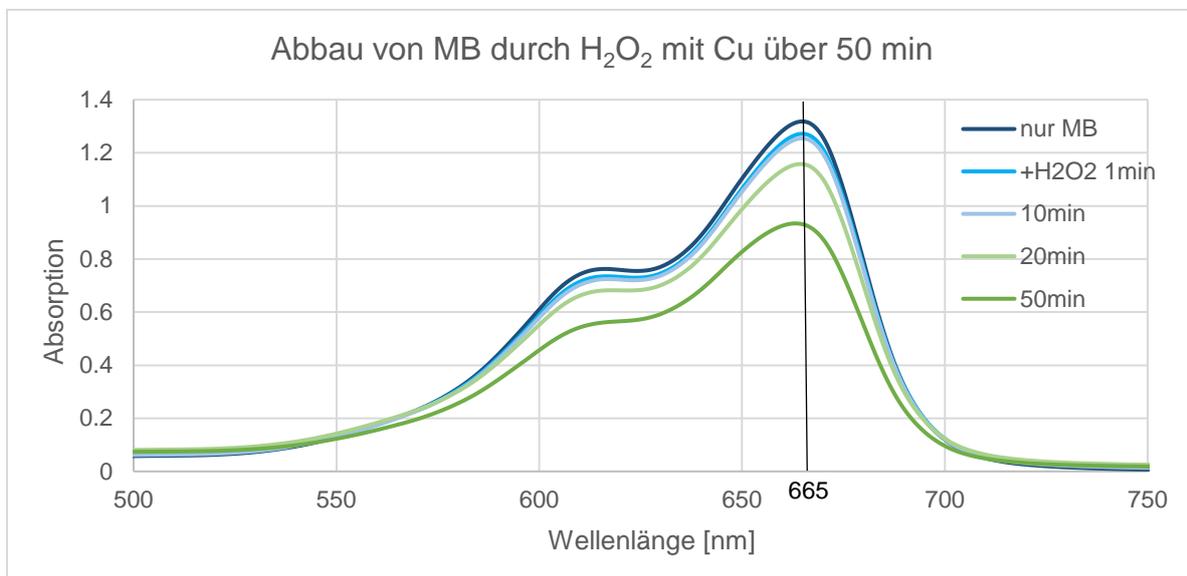


Abbildung 31: Absorption einer MB-Lösung ($c=2.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) mit 27 mg Probe (Cu-Hyd-03-Syn-F) im Wellenlängenbereich 500-750 nm nach der Zugabe von 180 µl Wasserstoffperoxid

Anhand der in Abbildung 31 gezeigten Spektren kann eine Verringerung der MB-Konzentration mit der Zeit nachgewiesen werden. Mithilfe einer Kalibrierfunktion können aus den Absorptionswerten bei 665 nm die Konzentrationen berechnet werden. Die Kalibrierfunktion befindet sich im Anhang A6. Neben einem Entfärben der Lösung ist auch eine Bläschenbildung zu beobachten. Dabei handelt es sich um Sauerstoff, welcher bei der Zersetzung von H₂O₂ entsteht.

Der Verlauf der relativen MB-Konzentration über die Zeit wird in Abbildung 32 dargestellt. Die Ausgangskonzentration der reinen MB-Lösung mit $c=2.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l („MB“) befindet sich im Punkt (0min/100%).

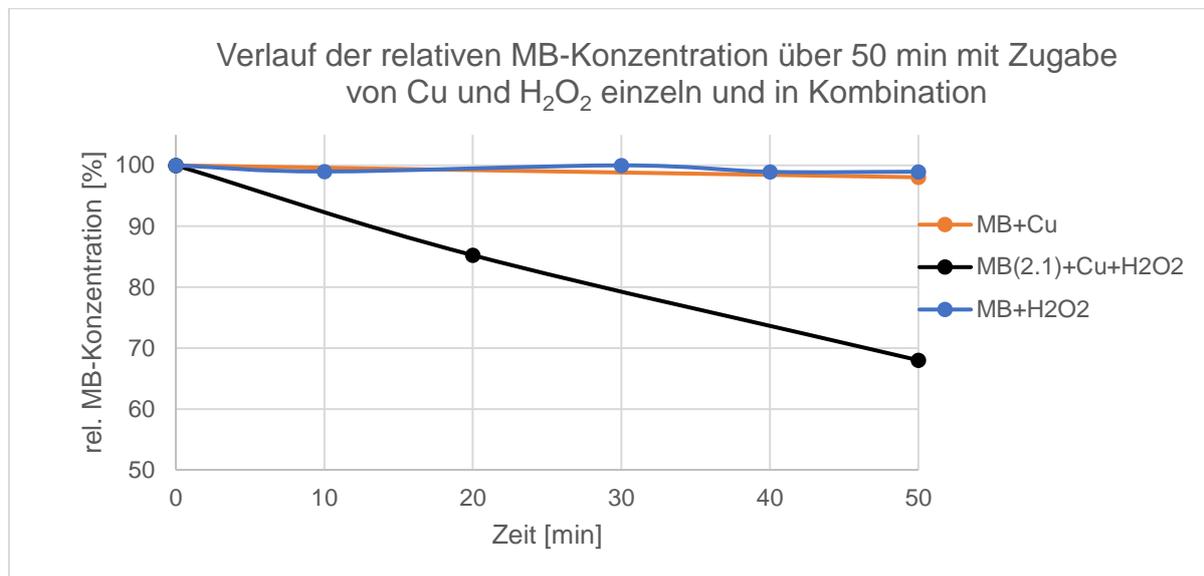


Abbildung 32: relative MB-Konzentration aufgetragen über der Zeit; mit Zugabe von Feststoff „Cu-Hyd-03-Syn-F“ und Wasserstoffperoxid einzeln und in Kombination

Der Verlauf des MB-Abbaus mit H_2O_2 und Cu über die Zeit ist im betrachteten Zeitraum von 50 min linear mit einer relativen Endkonzentration von 68% (schwarze Kurve). Ohne H_2O_2 -Zugabe (orange) bzw. ohne Cu-Zugabe (dunkelblau) verändert sich die MB-Konzentration kaum. Eine Abnahme der Konzentration um 2% bei der Zugabe von Cu kann auf eine Adsorption von MB auf der Feststoff-Oberfläche zurückgeführt werden. Die Anlagerung von MB auf Cu ist in einem weiteren Versuch untersucht worden. Dafür sind zu 100 ml einer Ausgangslösung konstanter MB-Konzentration ($c_0 = 0.814$ mol/l) verschiedene Mengen Cu gegeben worden. Das Gemisch wurde für 50 min auf einer Rüttelplatte durchmischt und anschließend die Absorption der Lösung gemessen. Die Einwaagen und berechneten Beladungen sowie Konzentrationen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Eingesetzte Massen von Kupfer und Methylenblau und entsprechende Konzentration der Lösung nach 50 min Durchmischung

m(MB)	m(Cu)	c(MB,End)	$c_{rel}(MB,End)$
[g]	[g]	[$\cdot 10^{-5}$ mol/l]	[%]
0.00026	0	0.814	100
0.00026	0.025	0.797	97.9
0.00026	0.043	0.795	97.7
0.00026	0.106	0.787	96.7

Anhand der Werte in Tabelle 9 ist zu erkennen, dass die Endkonzentration an MB umso kleiner ist, je mehr Cu hinzugefügt wurde. Die Abnahme der Endkonzentration bestätigt die Vermutung, dass MB auf Cu adsorbiert wird. Eine genauere Untersuchung des Adsorptionsverhaltens ist nicht vorgenommen worden, da dies nicht Teil der Charakterisierung der Kupfer-NP im Rahmen dieser Arbeit ist.

4. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

4.1. Diskussion der Syntheserouten

Bei der Synthese mit Hydrazin konnten Kupfer-NP mit einem relativ kleinen Anteil an Kupferoxid hergestellt werden. Das Produkt „Cu-Hyd-03-Syn-F“ erfüllt die Anforderungen an technisch verwendbare Nanopartikel nicht gänzlich, vor allem hinsichtlich der Größe, jedoch kommt es diesen von allen Synthesedurchgängen am nächsten. Hydrazin ist auf der einen Seite ein sehr starkes und effektives Reduktionsmittel, es ist jedoch aufgrund der akuten Toxizität mit besonderer Vorsicht zu behandeln. Anhand der Ergebnisse der Analysen erfolgt in diesem Kapitel eine Bewertung der Syntheserouten hinsichtlich möglicher Optimierungsmaßnahmen für die Prozesse Kristallbildung, Kristallwachstum und Kristallagglomeration. Die chemische Synthese verläuft nach dem in Abbildung 33 dargestellten Schema (vgl. Abb. 5, S. 11).

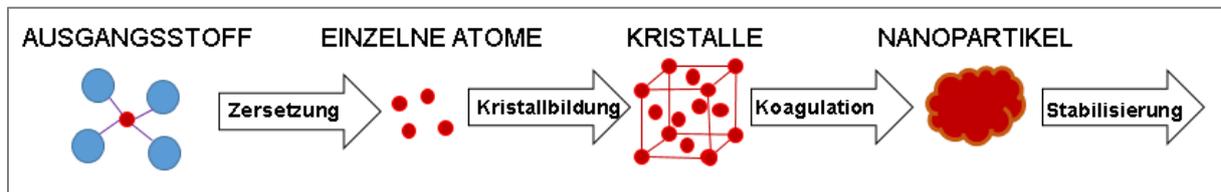


Abbildung 33: Teilschritte bei der Herstellung von Nanopartikeln

Durch die Art der Ausgangsstoffe und deren stöchiometrisches Verhältnis, sowie allgemeine Reaktionsbedingungen, wie z.B. die Temperatur, das Milieu und die Intensität der Durchmischung, wird die Kristallbildung beeinflusst. Die Stoffmengen und stöchiometrischen Verhältnisse der Ausgangsstoffe, die im Experiment eingesetzt wurden, werden in den Tabellen 10 und 11 zusammengetragen und jeweils mit den Mengenangaben aus der Vorlage verglichen.

Tabelle 10: Stoffmengen n der Edukte der Hydrazin-Route und Vergleich mit Vorlage [29]

Ausgangsstoff	$n(\text{Experiment})$ [mol]	$n(\text{Vorlage})$ [mol]	$n(\text{Exp.})/n(\text{Vorl.})$
NH_3	0.267	1.797	0.15
CuSO_4	0.038	0.160	0.24
NH_4Cl	0.073	0.280	0.26
N_2H_4	0.189	1.563	0.12
$\text{N}_2\text{H}_4/\text{Cu}$	5	10	0.5

Bei der Durchführung der Synthese mit Hydrazin wurde das Volumen des Gesamtansatzes auf ca. ein Viertel reduziert, weil ein Reaktionsvolumen von 40 ml gewählt wurde. Der Überschuss von Hydrazin-Hydrat in Bezug auf Kupfer wurde von Faktor 10 auf Faktor 5 halbiert, um die eingesetzte Menge des starken Reduktionsmittels Hydrazin zu verkleinern. In der Synthese aus der Vorlage [29] ist mit den eingesetzten Stoffmengen ein Großteil der Kupfer-Ionen zu metallischen Kupfer umgesetzt worden. Eine genauere Betrachtung der Reaktionsprodukte wurde nicht quantitativ, sondern nur qualitativ vorgenommen. Darum wird auch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht, wie hoch die Ausbeute an Kupfer ist. Die Qualität der Kupfer-NP wird in den folgenden Abschnitten diskutiert und mit der Vorlage verglichen. Zunächst werden in Tabelle 11 die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Ascorbinsäure-Route mit den Angaben aus der Vorlage verglichen.

Tabelle 11: Stoffmengen der Edukte der Ascorbinsäure-Route und Vergleich mit Vorlage [27]

Ausgangsstoff	n(Experiment) [mol]	n(Vorlage) [mol]	n(Exp.)/ n(Vorl.)
EG	0.716	3.58	0.2
CuSO₄	0.047	0.00004	1175
Ascorbinsäure	0.032	0.00016	202.5
PVP	0.000094	0.00006	1.6
Ascorbinsäure/ Cu	0.7	8	0.0875
PVP/ Cu	0.002	1.5	0.0013

Die Stoffmengen aus der Vorlage der Ascorbinsäure-Route wurden für die experimentelle Durchführung der Synthese stark abgewandelt. Das Gesamtvolumen wurde von 200 ml auf 50 ml reduziert. Um genug Kupfer-NP für spätere Analysen zu erhalten, wurde die eingesetzte Menge an Kupfersulfat auf 0.047 mol erhöht, dies entspricht 11.8 g CuSO₄ und etwa 3 g Cu. Ein geringeres Volumen an EG hat jedoch zur Folge, dass weniger Feststoff gelöst werden kann. Darum konnten die Stoffmengen an Ascorbinsäure und an PVP nicht um den gleichen Faktor wie Kupfersulfat erhöht werden. Eine mögliche Konsequenz ist ein hoher Restgehalt an nicht umgesetzten Kupfer-Ionen im Reaktionsprodukt. Dies wird bei der qualitativen Betrachtung der Kupfer-NP in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Im Experiment ist bei zwei verschiedenen Milieus gearbeitet worden. Für eine genauere Überprüfung des Einflusses von Viskosität und pH-Wert müssten diese Parameter durch Verdünnung der Ausgangslösung bzw. durch den Zusatz von einer Säure/ Base variiert und die Reaktionsprodukte miteinander verglichen werden.

Saikova et. al. haben den Einfluss des pH-Wertes im Basischen untersucht und festgestellt, dass ein stark alkalisches Milieu benötigt wird [20]. Dies kann sowohl mit Natriumhydroxid als auch mit Ammoniak eingestellt werden. Es macht jedoch keinen signifikanten Unterschied bzgl. der Herstellung von Kupfer-NP, ob ein pH von 11, 11.5 oder 12 eingestellt wird. Als Untersuchungsmethode wurde dafür die Oberflächenplasmonenresonanz (SPR, Surface Plasmon Resonance) der Nanopartikel gemessen. Im Experiment wurde die Synthese bei einer Temperatur von 70°C (siehe Tabelle 2) entsprechend der gewählten Vorlage durchgeführt [29]. Bei höheren Temperaturen muss beachtet werden, dass größere Mengen Ammoniak aus dem System entweichen. Ein Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und der Kupferausbeute ist ebenfalls von Saikova et. al. untersucht worden. Bei der Reduktion von Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer in wässriger Hydrazin-Hydrat-Lösung ist bei Temperaturen von 90°C-100°C der Anteil an reinem Kupfer höher als bei Temperaturen von 20-80°C [20]. Bei den experimentellen Synthesen mit Ammoniak wurde eine gemäßigte Temperatur von 70°C entsprechend der Vorlage nach Songping et. al. gewählt.

Sowohl in einem alkalischen als auch einem sauren Milieu konnten nach Adaption der jeweiligen Vorlage Kupfer-NP hergestellt werden, demnach war die Initiierung eines Kristallbildungsprozesses in beiden Fällen erfolgreich. Um den pH-Wert möglichst konstant zu halten, ist bei der Synthese mit Hydrazin nach der Vorlage [29] Ammoniumchlorid als Puffer eingesetzt worden. Das System ist stabiler und die Partikel sind umso größer sind, je mehr Ammoniumchlorid hinzugegeben wird, jedoch sinkt die Effektivität bezogen auf die Herstellung von Kupfer [ebd.]. In weiterführenden Syntheseversuchen könnte untersucht werden, ob eine Verringerung der Menge an Ammoniumchlorid zu einer Verkleinerung der Partikel führt.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel wird beeinflusst durch die Größe und die Konzentration der Kristallite in der Reaktionslösung sowie deren Beweglichkeit, die wiederum durch die Temperatur der Lösung, aber auch durch Störstoffe bestimmt wird. Die Auswertung der Größenverteilung hat gezeigt, dass mit den gewählten Synthesewegen keine einheitliche Partikelgröße erzielt wurde, demnach erfolgte das Kristallwachstum zu schnell bzw. unkontrolliert. Durch geeignete Stabilisierungsmaßnahmen kann die Agglomeration sowohl während als auch nach der Reaktion verhindert werden. Eine Anpassung der Stabilisatordosierung bzw. die Verwendung eines anderen Stabilisators könnten zu einer besseren Kontrolle des Kristallwachstums beitragen. Songping et. al. haben festgestellt, dass bei der Synthese mit Hydrazin als Reduktionsmittel sphärische Partikel durch den Einsatz von Natriummetaphosphat hergestellt werden konnten, siehe Abbildung 37a. Ähnliche Ergebnisse können mit Natriumtartrat, Natriumpyrophosphat und Natriumtripolyphosphat erreicht werden [29].

Mit der Verwendung von PVP ist die Partikelform hingegen nicht einheitlich. Demnach sollte zukünftig bei Synthesen mit Hydrazin eines der genannten Stabilisierungsreagenzien anstelle von PVP verwendet werden. Weiterhin wurde erkannt, dass eine Erhöhung der Stabilisatorkonzentration zu einer Zunahme des Partikeldurchmessers führt bis zu einem Grenzwert ($D_{\max} \approx 2.7 \mu\text{m}$) [29]. Yu et. al. haben ebenfalls festgestellt, dass eine Erhöhung der PVP-Dosierung bei der Synthese mit Ascorbinsäure zu einem größeren Partikeldurchmesser führt [27]. Bei zukünftigen Synthesen könnte demnach die PVP-Konzentration verringert werden, um kleinere Partikel herzustellen. Zusätzliche Maßnahmen, wie z.B. eine Behandlung mit Ultraschall oder Mikrowellenstrahlung, könnten angewandt werden, um bereits gebildete Agglomerate zu zerstören, aber auch, um die Bildung von metallischem Kupfer zu fördern [16], [20]. Die Stabilisierung durch ein Polymer bzw. ein Tensid könnte sowohl während der Reaktion als auch im Anschluss erfolgen.

Im Fall von Kupfer-NP ist der Schutz vor Oxidation ein weiterer wichtiger Faktor, um eine hohe Produktreinheit einzuhalten. Da Kupfer bei Kontakt mit Luft oder anderen oxidierend wirkenden Chemikalien eine Schicht aus Kupfer(I)-oxid an der Oberfläche bildet, sollte die Reaktion optimaler Weise unter inerten Bedingungen, beispielsweise in einer Stickstoff-Atmosphäre, durchgeführt werden. Wenn die abgetrennten Partikel anschließend ebenfalls in einem Inertgas bzw. in Vakuum getrocknet werden, kann die Oxidbildung an der Oberfläche auf ein Minimum reduziert werden. Die NP können nach der Synthese mit Hydrazin von der Reaktionslösung abgetrennt, gewaschen und getrocknet werden, siehe [29]. Weitere Angaben zu den Umgebungsbedingungen während dieser Aufbereitungsmaßnahmen oder zu nachträglicher Oxidation werden nicht gemacht. Im Vergleich dazu liegen bei den Synthesen von Saikova et. al. die Kupfer-NP als sphärische Teilchen aus Kupfer mit einem Mantel aus Kupferoxid und -hydroxid als Hydrosol vor. Für Analysen wird das Hydrosol auf einer Silikatstruktur verteilt und an Luft getrocknet [20]. Bei der Synthese mit Ascorbinsäure ist das Reaktionsgemisch zu zentrifugieren und der Feststoff mehrmals mit Ethanol zu Waschen und unter Vakuum zu trocknen [27]. Durch Ethanol wird ein Kontakt der NP mit Luft und somit eine Oxidation verhindert und es werden Störstoffe abgelöst. Das Trocknen unter Vakuum und somit unter Ausschluss von Sauerstoff soll ebenfalls eine Oxidation verhindern. Die zuletzt genannten Maßnahmen wurden zur Aufbereitung sämtlicher Kupfer-NP verwendet. Weitere Möglichkeiten zur Vermeidung einer Oxidation sind ein Abtrennen und Trocknen der Kupfer-NP unter Inertgas oder eine Aufbewahrung in der Reaktionslösung unter Verwendung geeigneter Stabilisatoren.

4.2. Diskussion der Analyseenergebnisse

Zielstellung der Synthesen ist die Herstellung von Nanopartikeln aus reinem Kupfer mit einer möglichst einheitlichen Größenverteilung im Bereich 1-100 nm. Somit können zwei Anforderungen an die Reaktionsprodukte formuliert werden: Erstens, es sollte sich um reines metallisches Kupfer handeln. Zweitens, die entstandenen Partikel sollten zwischen 1 und 100 nm groß sein, um als Nanopartikel bezeichnet werden zu können (siehe *Kapitel 2.1.*). Weiterhin sollen die Partikel katalytisch aktiv sein.

4.2.1. Elementare Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

Zur Definition der Elementzusammensetzung der Feststoffe werden die Ergebnisse der EDX- und XRD-Analysen unter zusätzlicher Betrachtung der Löseversuche und des Erscheinungsbildes der Reaktionsprodukte aus den Synthesen mit Hydrazin und Ascorbinsäure ausgewertet. Vorrangig betrachtet werden die Proben „Cu-Hyd-02-Syn-F“, „Cu-Hyd-03-Syn-F“ und „Cu-Asc-03-Syn-F“, da deren optische Erscheinung am besten zum Erwartungsbild passt.

Da bei beiden Synthesen nicht unter inerten Bedingungen gearbeitet wurde und die getrockneten Partikel auch in Kontakt mit der Umgebungsluft gekommen sind, wird erwartet, dass die bei der Reaktion gebildeten Kupfer-Partikel mit einer Oxidschicht bedeckt sind. Wie bereits in *Kapitel 2.1.* erklärt, neigt kolloidales Kupfer dazu, bei Kontakt mit Sauerstoff aus der Luft oder aus dem Lösemittel Oxide an der Oberfläche zu bilden [30]. Kupfer(I)-Oxid liegt somit je nach Partikelgröße als kleiner Anteil am Gesamtvolumen vor. Da durch eine Oxidschicht die Eigenschaften des Feststoffes beeinflusst werden, ist es wichtig, die Struktur der Oxidschicht möglichst präzise aufzuklären. Sind die Oxide kristallin, können sie mittels XRD nachgewiesen werden.

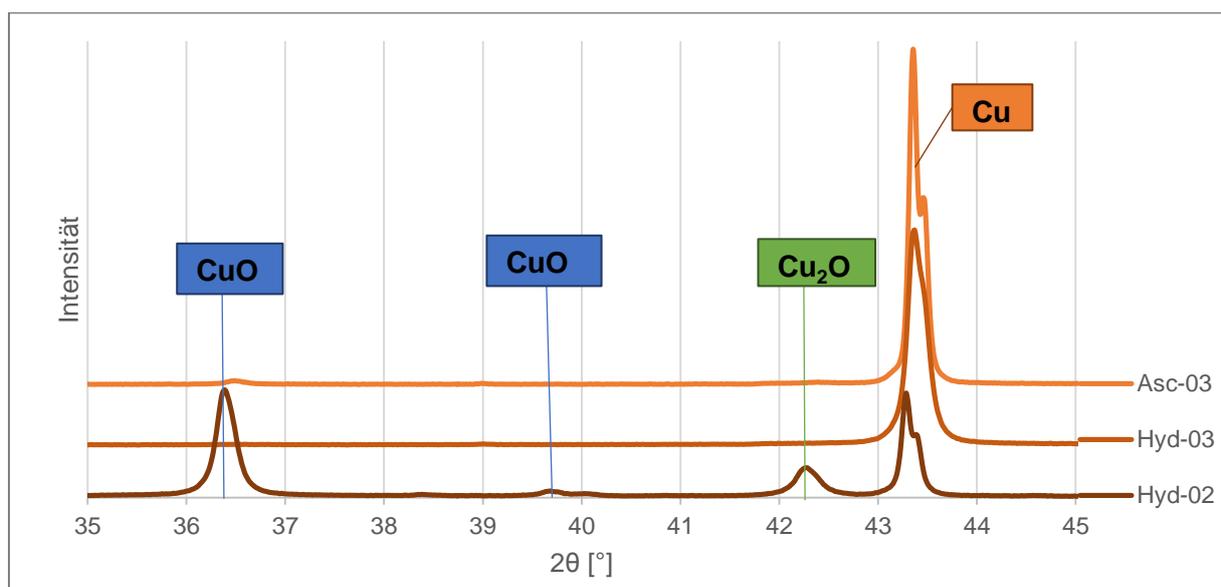


Abbildung 34: Ausschnitt aus Diffraktogramm der Proben "Cu-Hyd-02-Syn-F", "Cu-Hyd-03-Syn-F" und "Cu-Asc-03-Syn-F" (vgl. Abb. 26)

Aus dem Diffraktogramm der drei betrachteten Feststoff-Proben können folgende Aussagen zur Zusammensetzung der kristallinen Bestandteile gemacht werden.

- ❖ Bei der Synthese mit Hydrazin wurde nahezu ausschließlich metallisches Kupfer gebildet.
- ❖ Mit PVP als Zusatz ist sowohl Kupfer(I)- als auch Kupfer(II)-oxid gebildet worden.
- ❖ Wird Ascorbinsäure als Reduktionsmittel verwendet, besteht das Reaktionsprodukt zum größten Teil aus Kupfer mit sehr kleinen Mengen von kristallinem Kupfer(II)-oxid.

Ein Vorteil der Pulverdiffraktometrie ist die zuverlässige Identifikation von chemischen Stoffen. Zudem handelt es sich dabei um eine nicht-invasive Analysenmethode, d.h. die Proben werden bei der Messung nicht beschädigt und können wiederverwendet werden. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass nur kristalline Stoffe nachgewiesen werden können und dass quantitative Bestimmungen meist nur mit einer Kalibration und aufwändigen Berechnungen möglich sind. Somit sollte zur vollständigen Aufklärung der Zusammensetzung eines Feststoffes, von dem nicht genau bekannt ist, in welchem Ausmaß auch amorphe Strukturen integriert sind, immer noch eine weitere Methode verwendet werden. Beispielsweise können mit EDX sämtliche Elemente (außer Wasserstoff und Helium) nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden. Dies bietet die Möglichkeit einer detaillierten Aufschlüsselung der Elementzusammensetzung eines Stoffes. Der Nachteil ist, dass keine Aussagen zur Struktur bzw. Stöchiometrie von Verbindungen gemacht werden können. Somit kann bei den untersuchten Proben beispielsweise mittels EDX nicht geklärt werden, in welchen Anteilen Kupfer(I)-oxid und Kupfer(II)-oxid vorliegt. Ein weiterer Nachteil des verwendeten Gerätes ist die erforderliche Probenvorbereitung, wobei die pulverförmigen Proben durch das Befestigen auf einer Kleberschicht verunreinigt und für weitere Analysen nicht mehr zu verwenden sind. Bei zu großer Hochspannung kann die Probe auch beschädigt werden. Im Folgenden wird die aus den EDX-Analysen erhaltene Elementzusammensetzung diskutiert und mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie in einen Zusammenhang gebracht. In Abbildung 35 werden die einzelnen Mol% der detektierten Elemente den jeweiligen Proben zugeordnet.

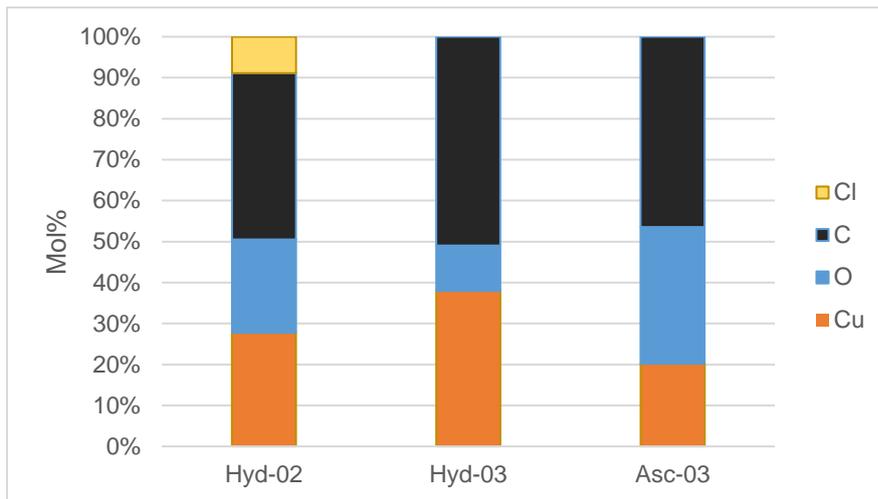


Abbildung 35: Element-Zusammensetzung der Feststoffe aus Synthesen "Hyd-02", "Hyd-03" und "Asc-03"

Bei Betrachtung von Abbildung 35 ist zu erkennen, dass es sich bei keinem der Syntheseprodukte um reines Kupfer handelt. Zur Zusammensetzung können folgende Aussagen gemacht werden.

- ❖ Der höchste Kupferanteil von 38Mol% wurde bei den Synthesen mit Hydrazin erreicht. Im Vergleich dazu ist der Anteil etwa halb so groß mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel. Bei dem gegebenen Reaktionsablauf ist demnach Hydrazin effektiver für die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu. Der Zusatz von PVP als Stabilisator hat eine Verringerung des Kupferanteils um 10Mol% bewirkt. Das Polymer könnte Cu^{2+} -Ionen abgeschirmt und somit deren Reduktion verhindert haben. In weiteren Syntheseversuchen könnte durch Variation der zugegebenen PVP-Menge überprüft werden, ob die Verringerung der Ausbeute durch optimierte Dosierung vermieden werden kann. Andernfalls kann angenommen werden, dass PVP für das gewählte Stoffsystem kein geeignetes Stabilisierungsreagenz ist. Unter Vernachlässigung des Elementes Kohlenstoff ist bei der Synthese mit Hydrazin („Hyd-03“) kein reines Kupfer gebildet worden. Der Anteil an Kupferoxid liegt wahrscheinlich amorph vor und konnte deswegen nicht mittels XRD nachgewiesen werden. Gleiches gilt für die anderen beiden Syntheseprodukte.

- ❖ Aufgrund des Kupfer-zu-Sauerstoff-Verhältnisses kann eingeschätzt werden, in welchen Anteilen Kupfer(I)- oder Kupfer(II)-oxid im Feststoff vorhanden sind. Eine Übersicht über die Verhältnisse ist in Tabelle 11 zu sehen.

Tabelle 12: Kupfer-zu-Sauerstoff-Verhältnis in reinen Kupferoxiden und in den Proben

Kupfer(I)-oxid Cu₂O	Kupfer(II)-oxid CuO	Hyd-02	Hyd-03	Asc-03
2:1	1:1	1.2:1	3.5:1	1:1.7

Bei dem Feststoff aus der Synthese „Hyd-03“ ist der Stoffmengenanteil von Kupfer mehr als doppelt so groß wie der von Sauerstoff. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es sich um ein Gemisch aus Kupfer und Kupfer(I)-oxid handelt bzw. Kupferpartikel mit einer Deckschicht aus Kupfer(I)-oxid. Da im Diffraktogramm von „Cu-Hyd-03-Syn-F“ (siehe Abb. 34) weder CuO noch Cu₂O nachgewiesen wurde, müssen diese in amorpher Struktur vorliegen. Bei der Synthese mit Hydrazin und PVP ist der Sauerstoffanteil größer. Kupfer-Ionen, die aufgrund des Polymers abgeschirmt worden, könnten beim Kontakt mit Sauerstoff zu Kupfer(I)-oxid oxidiert worden sein. Da der Anteil von Kupfer dennoch größer ist als der von Sauerstoff, sind in diesem Feststoff wahrscheinlich nur geringe Mengen Kupfer(II)-oxid enthalten. Den größten Sauerstoffanteil hat der Feststoff aus der Synthese mit Ascorbinsäure. Da der Stoffmengenanteil an Sauerstoff größer ist als der von Kupfer, könnte angenommen werden, dass es sich um Kupfer(II)-oxid handelt, bei dem zusätzlich Sauerstoff im Kristallgitter eingebaut oder an der Oberfläche adsorbiert ist oder eine Struktur der Form Cu(OH)_xO_y entstanden ist. Gegen einen hohen Kupfer(II)-Oxid- oder -Hydroxid-Anteil spricht jedoch die rote Farbe des Feststoffes. Entweder, das Produkt aus der Synthese „Asc-03“ besteht zu einem Großteil aus amorphen Kupferoxiden bzw. -hydroxiden und nur zu einem sehr kleinen Teil aus metallischem Kupfer, oder der mittels EDX detektierte Sauerstoff stammt nicht ausschließlich von der Probe, sondern von adsorbierten Sauerstoff- oder Wassermolekülen oder vom Untergrund.

- ❖ Der hohe Kohlenstoffanteil (in Abbildung 35 schwarz dargestellt) stammt mit hoher Wahrscheinlichkeit vom Untergrund, auf dem die Proben befestigt wurden. Es wird ausgeschlossen, dass dieses Element im Produkt vorliegt, weil bei der Synthese „Hyd-03“ kohlenstoffhaltiges PVP oder Ethylenglykol nicht verwendet wurde und trotzdem ein Kohlenstoffanteil von über 40Mol% angegeben wurde. Zudem gab es auch kein Signal im Röntgenfluoreszenzspektrum für das Element Stickstoff, welches ebenfalls in PVP enthalten ist.

- ❖ Chlor kommt nur bei der Probe „Cu-Hyd-02-Syn-F“ vor. Mögliche Verbindungen sind Kupferchlorid oder Kupfer-Chlorido-Komplexe, welche sich aus nicht reduziertem Cu^{2+} gebildet haben. Salze bzw. Komplex-Salze haben i.d.R. eine amorphe Struktur, darum können sie mittels XRD nicht nachgewiesen werden.

Sowohl mit XRD als auch mit EDX wurden im Produkt zum größten Teil Kupfer und Sauerstoff nachgewiesen. Jedoch ist der Sauerstoffanteil bei allen Proben, insbesondere bei „Cu-Asc-03-Syn-F“ größer, als anhand der Diffraktogramme erwartet wurde. Dies deutet entweder auf einen höheren Anteil an amorphen Kupferoxid hin oder ist ein Anzeichen für Störstoffe, die die EDX-Messung beeinflusst haben. Auch der hohe Kohlenstoffanteil könnte von Stoffen stammen, die nicht Bestandteil des Syntheseproduktes sind.

Die Reaktionsprodukte enthalten neben Kupfer auch in kleinen Mengen Kupfer(I)-oxid, welches sich an der Partikeloberfläche gebildet haben kann oder während der Synthese durch eine unerwünschte Oxidation von Kupfer entstanden ist. Bei der **Synthese mit Hydrazin ohne Stabilisator („Hyd-03“)** ist mittels EDX der **größte Kupfer-Anteil** nachgewiesen worden und in dem zugehörigen Diffraktogramm gibt es die wenigsten Kupferoxid-Reflexe. Das Produkt aus dieser Synthese enthält demnach den größten Anteil metallisches Kupfer, die wenigsten Verunreinigungen durch Oxide und kommt demnach der Erfüllung der Anforderung, reine metallische Kupfer-Partikel herzustellen, am nächsten.

4.2.2. Größenverteilung der Partikel

In Abbildung 36 sind die mittleren Größen der Partikel in nm aus den einzelnen Synthesen im Verhältnis zueinander dargestellt. Die Auftragung erfolgt gegen den P.I. Je größer der P.I., desto breiter die Verteilung. Wenn mehrere Größen bei einer Probe detektiert worden sind, überlagern sich die Symbole in der Abbildung.

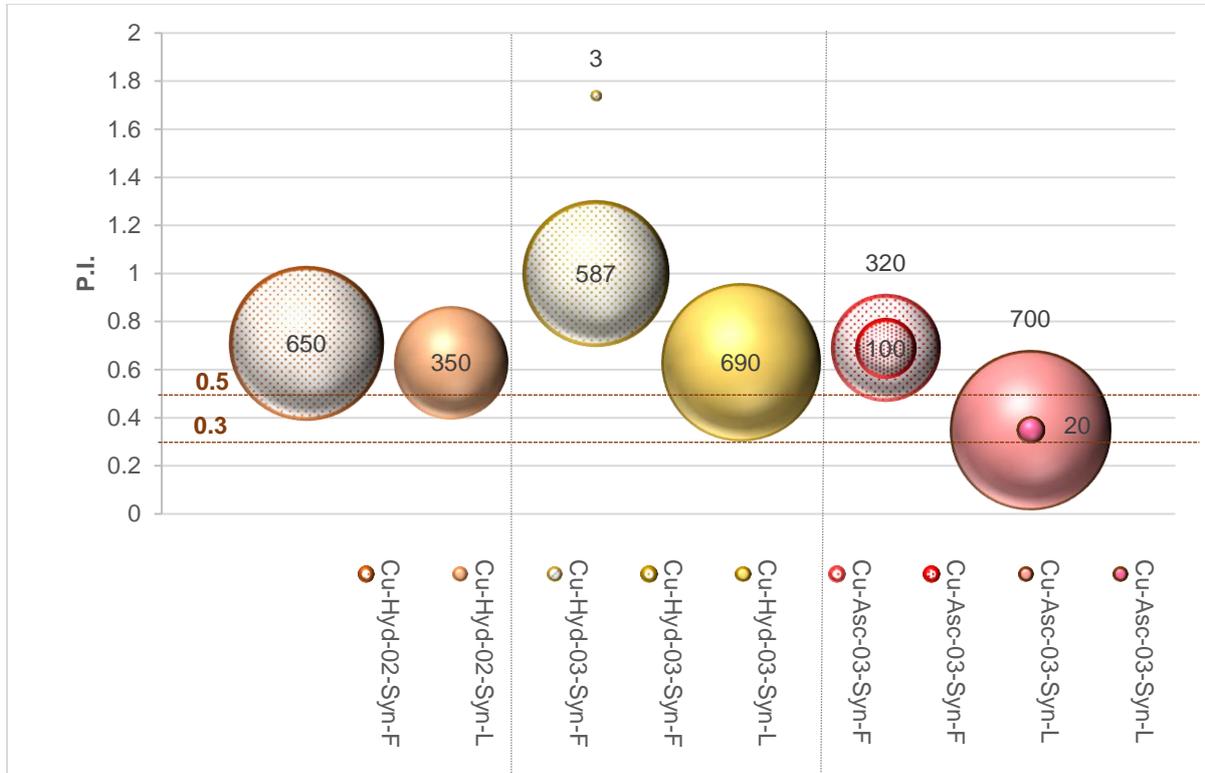


Abbildung 36: gemessene Partikelgrößen [nm] sämtlicher Proben, aufgetragen gegen den P.I. (P.I.>0.3 → breite Verteilung, P.I.>0.5 → sehr breite Verteilung)

Die Reaktionsprodukte weisen eine **sehr breite Größenverteilung** auf. Die Partikel in den Feststoffen sind zwischen 3 und 650 nm groß. Somit ist die Anforderung, Nanopartikel mit einheitlicher Größenverteilung herzustellen, nicht erfüllt worden. **Die kleinsten Feststoffpartikel sind bei der Synthese „Hyd-03“ gebildet worden**, die größten bei „Hyd-02“. Die Partikel der Probe „Cu-Asc-03-Syn-F“ sind im Durchschnitt kleiner als die Partikel aus den Synthesen mit Hydrazin. Die Größenverteilung ist bei den dispergierten Feststoffen stets breiter als bei den flüssigen Proben. Beim Vergleich der Feststoffe aus der Hydrazin-Route fällt auf, dass der P.I. bei „Cu-Hyd-02-Syn-F“ mit 0.7 kleiner ist als bei „Cu-Hyd-03-Syn-F“ mit 1.0/ 1.74. Demnach ist die Partikelgrößenverteilung enger, wenn der Stabilisator PVP verwendet wurde. Bei den Synthesen „Hyd-03“ und „Asc-03“ sind die Partikel in den flüssigen Proben größer als bei den dispergierten Feststoffen, entgegen den Erwartungen, dass sich die größeren Teilchen im Niederschlag abgesetzt haben, während kleinere Teilchen in der Flüssigkeit in Schwebe bleiben.

Eine mögliche Erklärung dafür ist die Alterung der Mutterlauge, beispielsweise durch das Fortschreiten des Kristallwachstums bzw. Agglomerationen von Kristalliten, die aufgrund ihrer ursprünglich zu geringen Größe nicht abgetrennt werden konnten. Das Zurückbleiben von größeren Partikeln in der Reaktionslösung kann auch die Folge einer zu geringen Drehzahl beim Zentrifugieren sein. Vorgegeben sind dafür 15 min bei 8000 rpm. Die zur Verfügung stehende Zentrifuge erreicht jedoch maximal 3600 rpm. Darum kann davon ausgegangen werden, dass in der überstehenden Lösung kleinste Kupfer-Partikel zurückbleiben, die sich aufgrund der geringeren Zentrifugenleistung nicht abgesetzt haben. Diese können dann wiederum agglomerieren. Eine Agglomeration der Kristallite sowohl während als auch nach der Reaktion kann durch geeignete Stabilisierungsmaßnahmen, wie bereits erläutert, verhindert werden.

Die Zuverlässigkeit der Partikelgrößenmessung mit DLS ist kritisch zu betrachten, da die Feststoffe nach dem Aufschlämmen in Wasser über die Zeit der Messung zu Boden sinken und sich immer wieder kleine Gasbläschen in der Küvette bilden. Somit sind die präparierten Proben für eine DLS-Messung nicht geeignet. Auch eine sehr breite Partikelgrößenverteilung sowie unterschiedliche Formen der Partikel beeinflussen die Zuverlässigkeit der Analyse. So könnten beispielsweise ellipsenförmiger Partikel die Ursache dafür sein, dass unterschiedliche Methoden („back-scattering“ vs. „front-scattering“) unterschiedliche Ergebnisse bringen.

Mithilfe der REM-Aufnahmen kann die Form der Partikel charakterisiert werden. Nachfolgend wird das Erscheinungsbild der verschiedenen Reaktionsprodukte jeweils mit dem Ergebnis aus der Vorlage verglichen.

Das Ziel der Synthese mit Hydrazin ist die Herstellung sphärischer Partikel mit einheitlicher Größe von $2.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$ [29]. Im Experiment hingegen sind Agglomerate entstanden. Die REM-Aufnahmen von den Partikeln aus der Vorlage und den im Experiment synthetisierten Partikeln sind in den Abbildungen 37a und 37b zu sehen. Beim Vergleich der Aufnahmen fällt auf, dass Form und Größe der einzelnen Koagulate ähnlich sind. Durch eine Verhinderung von Agglomeration, beispielsweise durch einen geeigneten Stabilisator, könnte das Ergebnis aus der Vorlage erreicht werden. Bei der Vorlage ist Natriumtartrat verwendet worden.

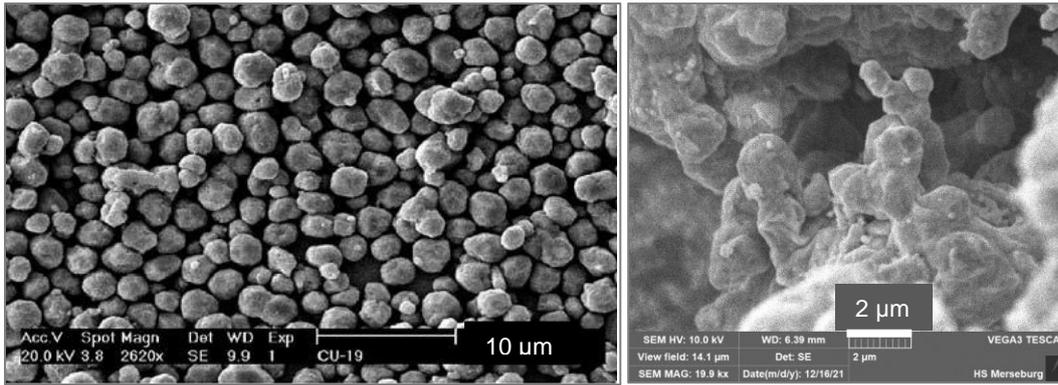


Abbildung 37: REM-Aufnahme der Kupfer-NP (a) mit Verwendung von Natriumtartrat (b) von Probe „Cu-Hyd-03-Syn-F“ ohne Stabilisator

Bei der Synthese mit Ascorbinsäure werden Partikeldurchmesser von 2 bis 9 nm erwartet [16]. In der Abbildung 38a wird eine TEM-Aufnahme aus der Vorlage gezeigt. Dagegen sind im Experiment Partikel zwischen 20 und 700 nm entstanden, zu sehen in Abbildung 38b.

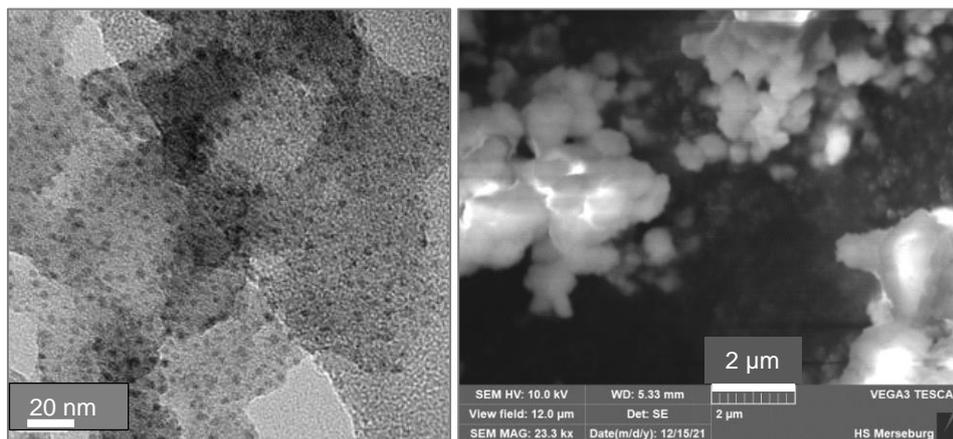


Abbildung 38: (a) TEM-Aufnahme aus Vorlage; (b) REM-Aufnahme von "Cu-Asc-03-Syn-F"

Eine Ursache hierfür könnten die veränderten stöchiometrischen Verhältnisse sein. Die Menge an Kupfersulfat ist im Vergleich zur Vorlage erhöht worden, um ausreichend Feststoff für Analysen zu gewinnen. Je mehr Kupfer-Ionen in der Lösung vorhanden sind, desto mehr Einzelzellen schließen sich innerhalb kurzer Zeit zu Kristalliten zusammen und auch die Agglomeration zu größeren Partikeln wird begünstigt. Dies hat zur Folge, dass anstelle von feinverteiltem kolloidalem Kupfer größere und unregelmäßige Gebilde von Kupfer-Partikeln entstehen. Ein größerer Anteil PVP könnte dem entgegen wirken. Jedoch löst sich dieses Polymer nur sehr langsam in Ethylenglykol, darum ist die Menge an PVP nicht proportional angepasst worden.

Aus den Ergebnissen der DLS-Messungen können die Partikelgrößen der Feststoffproben grob eingeordnet werden. Mit den Kristallitgrößen kann die Anzahl der Kristallite je Partikel berechnet werden. Die erhaltenen Werte werden in Tabelle 13 gezeigt und nachfolgend diskutiert.

Tabelle 13: Übersicht der Kristallit- und Partikelgrößen der Feststoff-Proben

Probe	Kristallitgröße XRD	Partikelgröße REM	Partikelgröße DLS	Anzahl Kristallite je Partikel
Hyd-02	49...81 nm	300...2000 nm	350...650 nm	4...40
Hyd-03	36...51 nm	280...1200 nm	3...590 nm	5...30
Asc-03	77...89 nm	440...720 nm	20...700 nm	5...9

Die berechneten Kristallitgrößen sind bei allen Proben kleiner als die ermittelten Partikelgrößen. Die kleinsten Kristallite mit einer Größe zwischen 36 nm und 51 nm wurden bei der Synthese mit Hydrazin gebildet. Durch den Zusatz von PVP entstehen größere Kristallite. Die größten Kristallite sind bei der Synthese mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel entstanden. Sowohl der mit DLS als auch mit den REM-Aufnahmen ermittelte Größenbereich ist bei allen Proben relativ breit und die Ergebnisse der einzelnen Methoden unterscheiden sich untereinander. Anhand der REM-Aufnahmen konnte bereits eine Partikelgrößenverteilung angenommen werden, die durch die Ergebnisse der DLS-Messungen bestätigt werden konnten. Auf den Abbildungen 37b und 38b ist deutlich zu erkennen, dass Partikel unterschiedlicher Größe z.T. agglomeriert vorliegen. Die offensichtlich sehr breite Größenverteilung wurde anhand der hohen P.I. nachgewiesen. Auch die gemessenen Partikeldurchmesser entsprechen in etwa denen, die mittels DLS-Analyse ermittelt wurden. Größere Partikel sinken in wässriger Dispersion zu Boden, darum ist die mittels DLS bestimmte maximale Partikelgröße kleiner als die mit den REM-Aufnahmen ausgemessene. Die Grenze, ab denen die Teilchen zu Boden sinken, befindet sich bei ca. 600...700 nm. Mit DLS wurden auch besonders kleine Partikel bis 3 nm detektiert, die auf den Mikroskopaufnahmen nicht zu sehen waren oder die sich erst durch das Dispergieren aus den Agglomeraten herausgelöst haben. Aus den ermittelten Kristallit- und Partikelgrößen kann angenommen werden, dass sich bei der Synthese „Hyd-03“ fünf bis 30 Kristallite zusammengeschlossen haben. Das Produkt aus der Synthese „Hyd-02“ liegt in einem ähnlichen Bereich mit vier bis 40 Kristalliten je Partikel. Deutlich weniger sind es bei der Synthese mit Ascorbinsäure. Bei dieser Probe haben sich nur fünf bis neun Kristallite zusammengeschlossen. Dies könnte durch den Einfluss von PVP bedingt sein. Mit Hydrazin als Reduktionsmittel ist dieser Stabilisator zur Verhinderung der Agglomeration demnach nicht so wirksam wie mit Ascorbinsäure. Um jedoch die Zielvorgabe von technisch nutzbaren Nanopartikeln zu erreichen, müsste eine Agglomeration verhindert werden.

4.3. Katalytische Aktivität der Reaktionsprodukte

Die in Kapitel 3.3. angeführten Reaktionen mit Methylenblau und Wasserstoffperoxid haben gezeigt, dass das Reaktionsprodukt „Cu-Hyd-03-Syn-F“ katalytisch aktiv ist. Aufgrund der Elektronenaustrittsarbeit sowohl bei Kupfer als auch bei Kupferoxid lagern sich bevorzugt elektronenreiche Strukturen an die Feststoffoberfläche an und können dort miteinander reagieren. In der Literatur wird beim Abbau von Methylenoxid durch Wasserstoffperoxid meist von einem radikalischen und nicht von einem reduktiven Vorgang ausgegangen [21], [22]. Die Kinetik der Abbaureaktion wird von den stöchiometrischen Verhältnissen der Reaktanten und des Katalysators beeinflusst. Die Versuche sind nicht anhand einer konkreten Anleitung aus der Literatur durchgeführt worden, können deswegen auch mit keiner Vorlage verglichen werden. Durch die Ergebnisse kann lediglich gezeigt werden, dass die Reaktionsprodukte katalytisch aktiv sind und dass somit die Vorgabe erfüllt ist, ein Material herzustellen, welches perspektivisch für katalytische Zwecke genutzt werden könnte. Dafür sind weitere Aufarbeitungsschritte, wie z.B. die Befestigung der Partikel auf einem Träger, siehe *Kapitel 2.3.*, notwendig.

Anhand der Adsorptionsversuche können weiterhin Aussagen zur Adsorption von MB-Molekülen an der Oberfläche gemacht werden. Diese Moleküle bestehen aus zwei Allylresten, die mit einem elektronenreichen Schwefelatom und einem Stickstoffatom miteinander verbunden sind (siehe Strukturformel in Gl (2), S. 10). Somit können besonders starke Wechselwirkungen zwischen diesen Molekülen und der Cu/Cu₂O-Oberfläche erwartet werden.

5. Zusammenfassung und Fazit

Die Synthese von Kupfer-NP aus einem Kupfersalz und einem Reduktionsmittel ist eine vergleichsweise einfache Herstellungsmethode. Wie in Abbildung 39 zu sehen, wurden drei verschiedene Reaktionspfade durchgeführt. Als Milieu ist sowohl eine basische, wässrige Lösung als auch eine saure Ethylenglykol-Lösung verwendet worden. Eine Verfärbung des Reaktionsgemisches vom charakteristischen Blau von Cu^{2+} -Komplexen zu Rot bzw. Rotbraun sowie das Ausfallen eines Niederschlages haben die Reduktionsreaktion sichtbar gemacht.

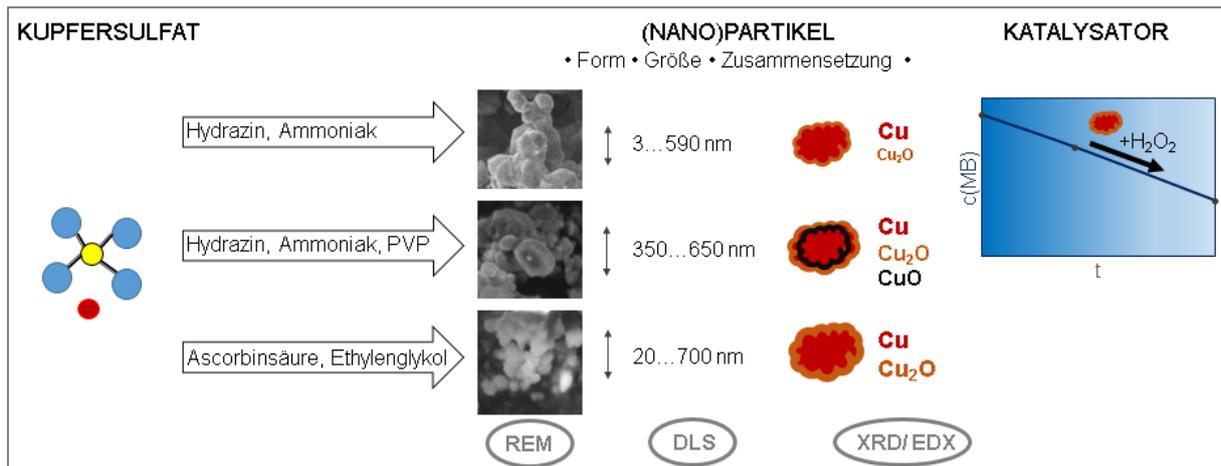


Abbildung 39: Zusammenfassung und Übersicht der Ergebnisse

Der Niederschlag wurde mittels dynamischer Lichtstreuung und Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich der Partikelgröße und der Form und weiterhin mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgendiffraktometrie hinsichtlich der Zusammensetzung charakterisiert. Diese Methoden haben eine umfangreiche Aufklärung der Partikeleigenschaften ermöglicht. In Abbildung 39 sind diese Eigenschaften zusammengefasst. Bei allen drei Synthesen ist Kupfer als Hauptbestandteil im Produkt nachgewiesen worden. Das Vorkommen von Oxiden ist nicht überraschend, da auf Kupferoberflächen bei Kontakt mit Luft Oxide gebildet werden. Ein kleiner Anteil an Nebenprodukten ist ebenso zu erwarten, weil eine vollständige Reduktion von Kupfer-Ionen, die mit anderen Ionen reagieren können, zu metallischem Kupfer unter realen Bedingungen kaum umsetzbar ist. Wie bereits in *Kapitel 4.1.* erläutert wurde, ist bei den Reaktionen vor allem die Agglomeration ein Problem und führt zu sehr großen, für technische Anwendungen ungeeigneten, Partikeln. Lösungsansätze sind ebenfalls diskutiert worden.

Alle drei Syntheseprodukte haben bei der Reaktion von Methylenblau mit Wasserstoffperoxid eine katalytische Wirkung gezeigt. Somit konnte exemplarisch die Eignung der Kupfer-NP als heterogener Katalysator nachgewiesen werden. Wie in Kapitel 2.2. beschrieben, ist diese Verwendung von Kupfer seit langer Zeit etabliert. Zur Beurteilung der katalytischen Eigenschaften der Reaktionsprodukte könnten in weiterhin elektrochemische oder photochemische Reaktionen durchgeführt werden. Zur Anpassung der Versuche an aktuelle Forschungsschwerpunkte sollten die Kupfer-Partikel im Größenbereich 1-10 nm auf einem porösen Träger oder kolloidal verteilt synthetisiert und stabilisiert werden, da vor allem eine möglichst präzise Kontrolle der Organisation von Nanopartikeln von immer größerer Bedeutung ist.

Mit dieser Arbeit konnten die grundlegenden Mechanismen bei der Synthese von Kupfer aus Kupfersulfat nachvollzogen werden. Die Entwicklung von optimalen Reaktionsbedingungen erfordert weitere Synthesedurchläufe mit einer Erarbeitung geeigneter Stabilisierungsmaßnahmen sowie vertiefende Experimente zur katalytischen Aktivität der NP. Genauso wichtig wie eine verlässliche Herstellungsmethode ist eine Charakterisierungsstrategie. Im Rahmen dieser Arbeit sind bewusst mehrere Analysemethoden zur Untersuchung der Partikel verwendet worden, um die jeweiligen Vor- und Nachteile kennen zu lernen und deren Eignung für zukünftige Arbeiten einschätzen zu können. Eine Kombination aus Analyse mittels dynamischer Lichtstreuung, Mikroskopie, Röntgendiffraktometrie und Röntgenfluoreszenzanalyse ermöglicht umfangreiche Aussagen zur Charakterisierung der NP. Zusätzlich könnten auch Gas-Adsorptions-Analysen unter geeigneten Bedingungen durchgeführt werden, bspw. nach dem BET-Verfahren, um verlässliche Aussagen zur spezifischen Oberfläche der NP zu treffen.

VI. Anhang

A1: Chemikalienliste und Gefahrenkennzeichnung

A2: Kupferverbindungen und deren Farbe

A3: Tabelle Kristallitgrößen

A4: Kalibrierung und Messwerte DLS

A5: BET-Isothermen und Messparameter der Proben „Hyd-02“ und „Hyd-03“

A6: Kalibrierung Methylenblau-Lösung UV-Vis

A7: Berechnung Moleküloberfläche

A1: Chemikalienliste und Gefahrenkennzeichnung

Bezeichnung	Summenformel	Aggregatzustand bei 25°C	Gefahrensymbol
Kupfer, Pulver	Cu	fest	
Kupfersulfat	CuSO ₄	fest	
Hydrazin	N ₂ H ₄	flüssig	
Ammoniak	NH ₃	flüssig	
Ammonium-chlorid	NH ₄ Cl	fest	
Ascorbinsäure	C ₆ H ₈ O ₆	fest	-
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	flüssig	

[45]

A2: Kupferverbindungen und deren Farbe

Tabelle 14: Auswahl von Kupferverbindungen mit deren Bezeichnung, der chemischen Formel, der Oxidationsstufe (OS) von Kupfer und der Farbe des Feststoffes

Name der Verbindung	Formel	OS Cu	Farbe
Kupfer(I)-Oxid	Cu ₂ O	+1	gelb bis rot (je nach Partikelgröße)
Kupfer(II)-Oxid	CuO	+2	schwarz
Kupfer-Hydroxid	Cu(OH) ₂	+2	hellblau
Hydroxocuprate (II)	[Cu(OH) ₄] ²⁻	+2	tiefblau
Tetraaminkupfer(II)-hydroxid	[Cu(NH ₃) ₄](OH) ₂	+2	kornblumenblau
Kupfer(I)-Chlorid	CuCl	+1	farblos
Kupfer(II)-Chlorid	CuCl ₂	+2	braun
Kupfer(II)-Sulfid	CuS	+2	schwarz
Kupfersulfat	CuSO ₄	+2	weiß (wasserfrei)/ blau (Hydrat)
Kupferpatina [=Malachit und Azurit] (enthält oft auch Sulfat/ Chlorid)	CuCO ₃ * Cu(OH) ₂ 2 CuCO ₃ * Cu(OH) ₂	+2	türkis [grün blau]

[11]

A3: Kristallitgrößen

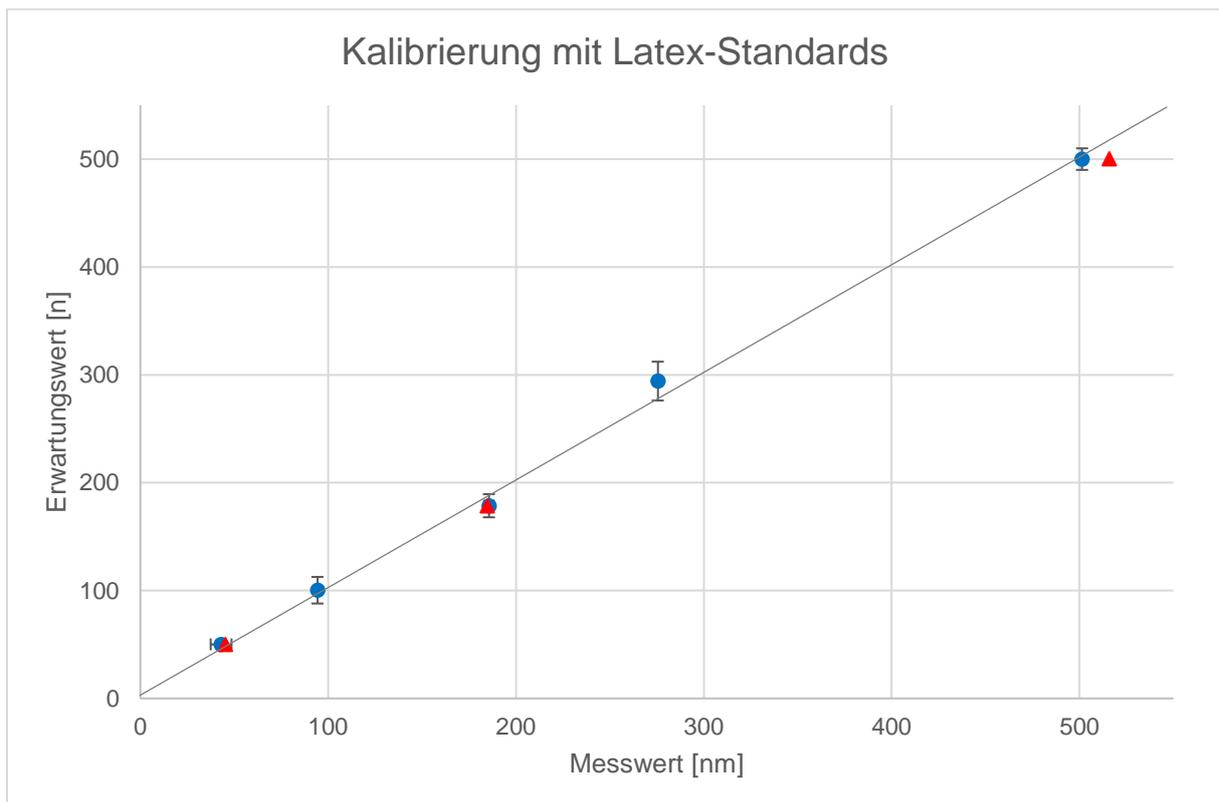
Tabelle 15: Kristallitgrößen der Komponenten in den Feststoffproben; Berechnet mit Halbwertspeakbreiten der Reflexe in den Diffraktogrammen

Probe	Lage der Reflexe [°]	Intensität (nach Untergrundkorrektur)	Stoff	Kristallitgröße [nm]
Cu-Hyd-01-Syn-F	35.51	17 417	CuO	14
	36.42	18 580	Cu ₂ O	39
	38.58	16 509	CuO	20
	43.31	80 645	Cu	74
	50.45	23 284	Cu	42
Cu-Hyd-02-Syn-F	36.39	82 593	Cu ₂ O	41
	42.27	22 842	Cu ₂ O	32
	43.28	80 101	Cu	81
	50.41	23 025	Cu	49
	61.32	13 456	Cu ₂ O	30
Cu-Hyd-03-Syn-F	43.37	165 156	Cu	51
	50.50	52 685	Cu	36
Cu-Asc-03-Syn-F	43.36	257 445	Cu	89
	50.48	94 393	Cu	77
Cu-Asc-NH₃	43.34	346 259	Cu	92
	50.47	128 907	Cu	83
Cu-Asc-Temp	35.54	34 929	CuO	21
	36.46	64 660	Cu ₂ O	34
	38.69	28 471	CuO	20
	42.30	16490	Cu ₂ O	23
	43.30	9145	Cu	79

A4: Messwerte und Kalibration DLS

Tabelle 16: Messwerte aus Partikelgrößenbestimmung von Latex-Standardlösungen, Vergleich der Ergebnisse mit Beckman Coulter Submicron N5 und malvern panalytical Zetasizer

Partikelgröße Standard		Messwert Submicron		Messwert Zetasizer
nm	(+/-) nm	nm	(+/-) nm	nm
50.12	3.6	43.0	5.6	45.3
100.32	12.3	94.3	1.7	
178.63	10.7	185.6	2.5	184.6
294.19	17.7	275.5	1.7	
500	10	501.4	3.2	515.9
2000	100	1803.1	168.3	



Bei Partikelgrößen zwischen 50 nm und 500 nm liegen die Messwerte von beiden Geräten im Bereich des Erwartungswertes. Somit werden die DLS-Analysen als vertrauenswürdig angesehen.

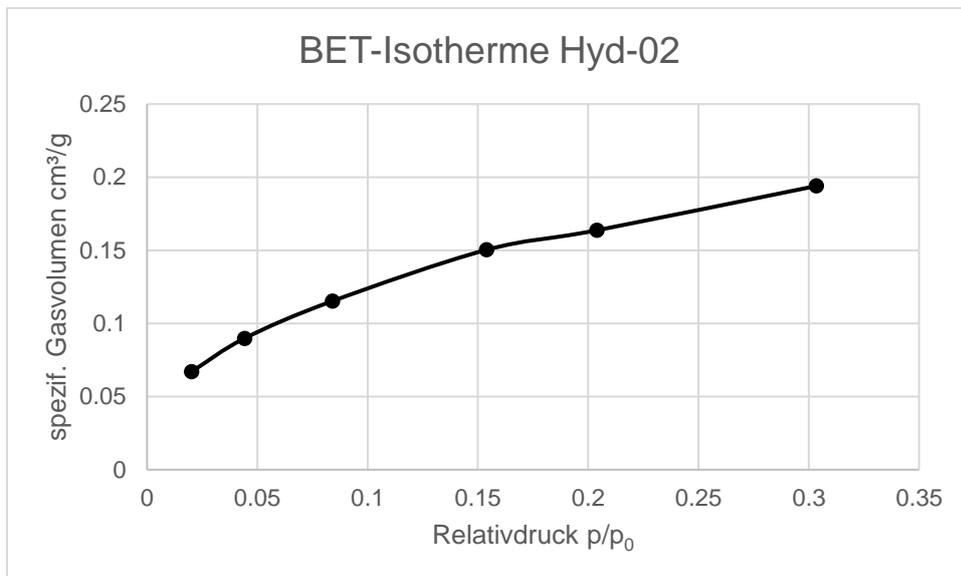
Tabelle 17: Gemessene Partikelgrößen der Feststoffproben

Probe	Messgerät	Durchschn. Partikelgröße [nm]	Abw.(+/-)	Abw.%	P.I.	Dust%*
Hyd-02	Subm. N5	557.1	29.63	5.3		20
	Subm. N5	9033.4	1780.5	19.7	1.3	50
	Subm. N5	1650	150	9.1	0.5	20
	Zetasizer	1234	588	47.6	0.7	
Asc-03	Subm. N5	4794.7	8815.8	183.9		60
	Subm. N5	8006.5	2044.16	25.5	1.7	
	Subm. N5	1197	400	33.4	1.25	5
	Zetasizer	512.5	400	78.0	0.7	
Hyd-03	Zetasizer	4208	4106	97.6	1	
	Zetasizer	8714	8710	100.0	1.7	

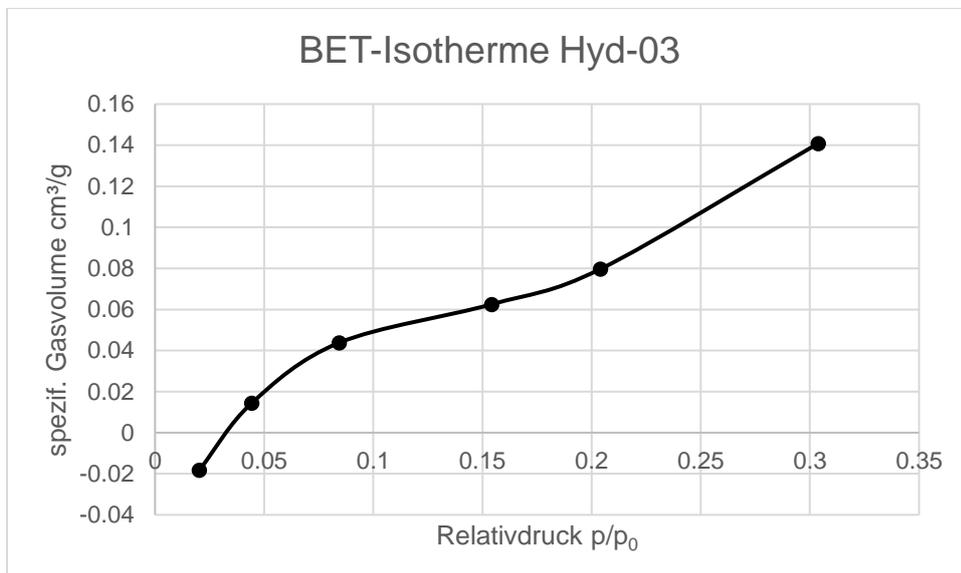
*Parameter nur bei der Auswertung des Submicron N5; bei Dust%>5 sind zu große Partikel in Probelösung

Die Ergebnisse haben z.T. sehr große Abweichungen (Abw.) vom Durchschnittswert. Auch die Messungen untereinander unterscheiden sich stark. Indikatoren wie der Polydispersitätsindex P.I. zeigen, dass die Ergebnisse nicht vertrauenswürdig sind, weil die reale Partikelgrößenverteilung zu groß für eine Analyse ist.

A5: BET-Isothermen und Messparameter der Proben „Hyd-02“ und „Hyd-03“



Einwaage: 0.32 g
Korrelations-Koeffizient (0...1): 0.999 → Modell passt gut
BET-Oberfläche: 0.629 m^2/g



! negatives Gasvolumen macht keinen Sinn !

Einwaage: 0.12 g
Korrelations-Koeffizient (0...1): 0.58 → Modell passt **nicht** gut
BET-Oberfläche: 0.426 m^2/g

A6: Kalibrierung Methylenblau-Lösung UV-Vis

Herstellung der Kalibrierreihe I (22.9.21):

- 0.00325 g Methylenblau in 100 ml dest. Wasser → Stammlösung mit $c=0.0001 \text{ mol/l}$
- Für je eine Kalibrierlösung sind 5, 10, 15, 20, 30 ml der Stammlösung auf 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt worden. Konzentrationen: 0.5; 1; 1.5; 3; $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{V \cdot M} \quad (14)$$

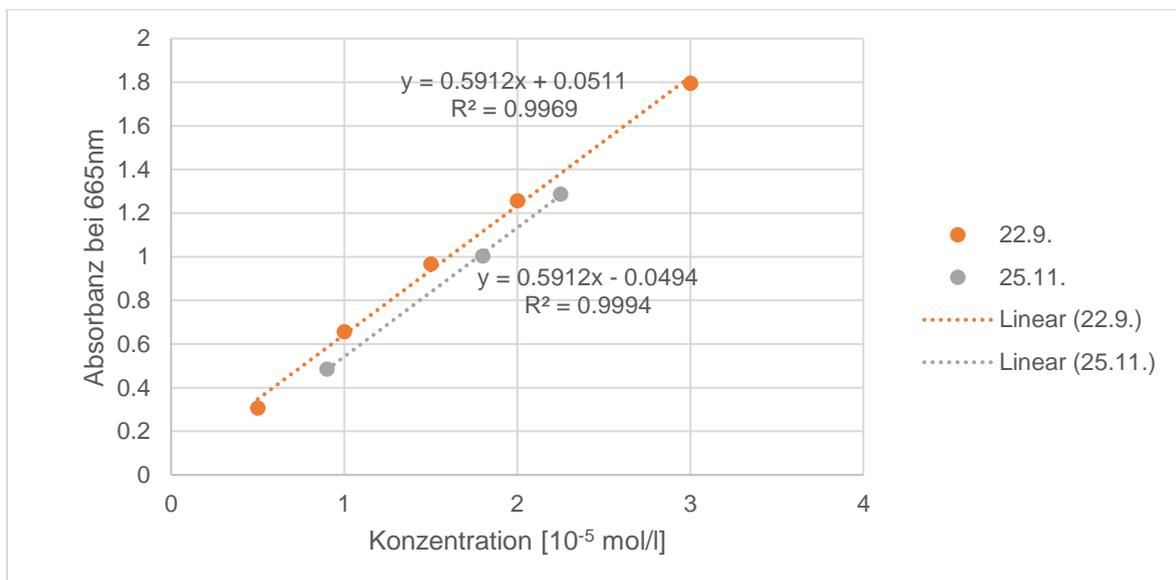
$$c_1 = \frac{0.00325 \text{ g}}{0.1 \text{ l} \cdot \frac{319 \text{ g}}{\text{mol}}} = 1.02 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$1.02 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 0.005 \text{ l} = 5.09 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$$

$$\frac{5.09 \cdot 10^{-7} \text{ mol}}{0.1 \text{ l}} = 0.509 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

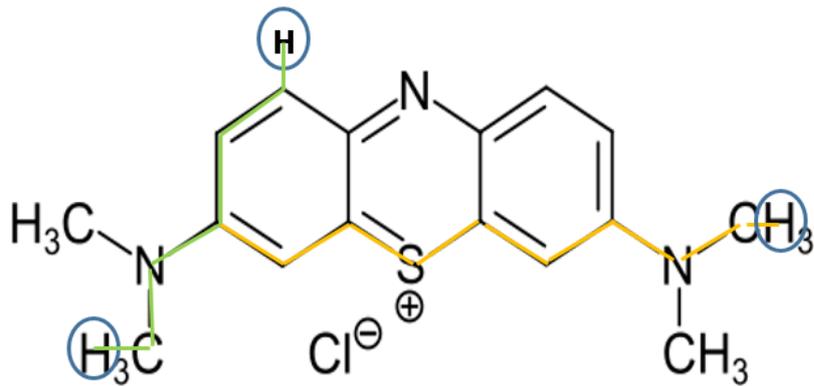
Herstellung der Kalibrierreihe II (25.11.21):

- 0.0018 g Methylenblau in 250 ml dest. Wasser → Stammlösung mit $c=2.25 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
- Für je eine Kalibrierlösung sind 80 und 40 ml der Stammlösung auf 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt worden. Konzentrationen: 1.0 und $0.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.



Als Kalibriergleichung wird festgelegt: **$A=0.59 \cdot c+0.05$** , somit ist **$c=(A-0.05)/0.59$** .

A7: Berechnung Moleküloberfläche Methylenblau



Struktur Methylenblau-Molekül [46] mit markierten Bindungen lange Seite (orange) und kurze Seite (grün)

Chlorid-Ion wird für Berechnung vernachlässigt; Flächenberechnung über Bindungslängen

Atom	Atomradius [pm]
C	70
H	25
N	65
S	100

Quelle Atomradien: [47]

Bindung	Bindungslänge [pm]
C-C (Benzol)	140
C-H	108
C-N	147
C-S	182

Quelle Bindungslängen: [48]

Bindungen lange Seite:

$$[\text{Radius H}] + \text{H-C-N-C-C-C-S-C-C-C-N-C-H} + [\text{Radius H}] \quad \Sigma \quad 1778 \text{ pm}$$

Atomabfolge kurze Seite:

$$[\text{Radius H}] + \text{H-C-N-C-C-C-H} + [\text{Radius H}] \quad \Sigma \quad 693 \text{ pm}$$

$$\text{Molekülfläche } A_{\text{MB}} = 1\,232\,154 \text{ pm}^2 = 1.2 \text{ nm}^2$$

$$1.2 \text{ nm}^2 * 6.022 * 10^{23} \text{ Teilchen je Mol} = 7.42 * 10^{23} \text{ nm}^2 \text{ je Mol} = \underline{\underline{7.42 * 10^5 \text{ m}^2 \text{ je Mol}}}$$

VII. Literaturverzeichnis

- [1] M. Gawande, A. Goswami, F. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril und R. Varma, „Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis,“ *Chemical Reviews*, 2016.
- [2] P. Kurzweil und O. Dietlmeier, „Elektrolyse von Wasser,“ in *Elektrochemische Speicher*, Wiesbaden, Springer Fachmedien, 2015, pp. 363-473.
- [3] L. Schmolke, *Stabilisierung von Metall-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten und deren ANwendung in der katalytischen Hydrierung*, Düsseldorf, 2019.
- [4] Beckman Coulter, *Bedienungsanleitung N5 Submicron Particle Size Analyzer*.
- [5] E. Schweda, Jander/Blasius Anorganische Chemie I, Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 2016.
- [6] M. Boudart und G. Djega-Mariadassou, Kinetics of heterogenous catalytic reactions, Princeton: Princeton University Press, 1984.
- [7] W. Reschetilowski, Einführung in die Heterogene Katalyse, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- [8] K. Philippot und P. Serp, „Concepts in Nanocatalysis,“ in *Nanomaterials in Catalysis*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2013.
- [9] [Online]. Available: <https://de.cleanpng.com/png-3tneg9/>.
- [10] H. Bremer und K.-P. Wendlandt, Heterogene Katalyse, Berlin: Akademie-Verlag Berlin, 1978.
- [11] A. F. Hollemann, E. Wiberg und N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Berlin: Walter de Gruyter & Co., 2007.
- [12] R. J. Meyer, E. H. E. Pietsch und e. al., Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie - Kupfer Teil D, Weinheim: Springer Verlag, 1963.
- [13] „tec-science.com,“ 2018. [Online]. Available: <https://www.tec-science.com/de/werkstofftechnik/aufbau-der-metalle/wichtige-gittertypen/>. [Zugriff am 11 März 2022].
- [14] J. A. Switzer, „Electrodeposition of Superlattices and Nanocomposites,“ in *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH, 1998.
- [15] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, E. Ieva und N. Cioffi, „Copper Bronze Catalyzed Heck Reaction in Ionic Liquids,“ *Organic Letters*, 2005.
- [16] N. A. Dhas, C. P. Raj und A. Gedanken, „Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles,“ *Chemistry of Materials*, 1998.
- [17] H. Ron, H. Cohen, S. Matlis, M. Rappaport und I. Rubinstein, „Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 4. Superior n-Alkanethiol Monolayers on Copper,“ *Journal of Physical Chemistry*, 1998.

- [18] S. Graubner, *Dissertation - Synthese und Charakterisierung von Kupferoxid-dünnschichten*, Giessen, 2010.
- [19] J. Flohre, *Dissertation: Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen*, Aachen, 2016.
- [20] S. Saikova, S. Vorob'ev, R. Nikolaeva und Y. Mikhlin, „Conditions for the Formation of Copper Nanoparticles by Reduction of Copper(II)Ions with Hydrazine Hydrate Solutions,“ *Russian Journal of General Chemistry*, Bd. 6, 2010.
- [21] M. Sabri, H. J. King und R. J. Gummow, „Oxidant or Catalyst for Oxidation? A Study of How Structure and Disorder Change the Selectivity for Direct versus Catalytic Oxidation Mediated by Manganese(III,IV) Oxides,“ *Chemistry of Materials*, 2018.
- [22] W. Barb, J. Baxendale, P. George und K. Hargrave, „Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide,“ *Royal Society of Chemistry*, 1950.
- [23] H. Weisz, S. Pantel und W. Meiners, „Eine Thermometrisch-Kinetische Methode zur Bestimmung von Kupfer und Cyanid mit Hilfe der Kupfer-katalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid,“ *Analytica Chimica Acta*, pp. 145-153, 1976.
- [24] „nomonoma.de,“ [Online]. Available: <https://www.nomonoma.de/methylenblau-einsteile-karriere/>. [Zugriff am 11 Februar 2022].
- [25] „www.cup.uni-muenchen.de,“ [Online]. Available: <https://www.cup.uni-muenchen.de/puchinger/C1/beispC1.html#:~:text=Wasserstoffperoxid%20wird%20des%20halb%20zu%20Sauerstoff,Wasserstoff%20hat%20die%20Oxidationszahl%20%2B1..> [Zugriff am 14 März 2022].
- [26] G. Legaly, O. Schulz und R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Darmstadt: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG Darmstadt, 1997.
- [27] W. Yu, H. Xie, L. Chen, Y. Li und C. Zhang, „Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colliods in Polar Solvents,“ *Nanoscale*, 2009.
- [28] J. Fendler, *Nanoparticles and Nanostructured Films*, WILEY-VCH, 1998.
- [29] W. Songping und M. Shuyuan, „Preapartion of micron size copper powder with chemical reduction method,“ *materials letters*, 2004.
- [30] W. Yu, H. Xie, L. Chen, Y. Li und C. Zhang, „Synthesis and Characterization of Monodispersed Copper Colloids in Polar Solvents,“ *Nanoscale Res Lett*, 2009.
- [31] „chemgapedia,“ [Online]. Available: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/vitamin_c/allgemeines_und_chemie.vlu/Page/vsc/de/ch/3/anc/vitamin_c/2_chemie/2_4_redox/redoxverh_m87ht0801.vscml.html. [Zugriff am 12 Januar 2022].
- [32] „wikipedia,“ [Online]. Available: https://de.wikipedia.org/wiki/Ethylenglycol#Chemische_Eigenschaften. [Zugriff am 12 Januar 2022].
- [33] G. W. Ehrenstein, *Mikroskopie*, München: Carl Hanser Verlag, 2020.

- [34] H. Hug, Instrumentelle Analytik - Theorie und Praxis, Haan-Gruiten: Europa-Lehrmittel, 2015.
- [35] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken und C. Genzel, Moderne Röntgenbeugung, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2019.
- [36] A. Koçak, „Thin Film Preparation, Particle Size and Thickness Ananylsis Experimental Report,“ *Materials Science ans Engineering*, 2018.
- [37] S. Ebbinghaus, *Skript zur Vorlesung "Röntgendiffraktometrie"*.
- [38] „wikipedia,“ [Online]. Available: https://de.wikipedia.org/wiki/Dynamische_Lichtstreuung. [Zugriff am 18 März 2022].
- [39] J. Wagner, „Teilchengroößen-Bestimmung mittels Dynamischer Lichtstreuung,“ *Chemie Inegnieur Technik*, 1986.
- [40] R. Müller und C. Keck, „pharmazie-lehrbuch.de,“ Freie Universität Berlin, 2009. [Online]. Available: <http://pharmazie-lehrbuch.de/kapitel/3-2.pdf>. [Zugriff am 4 Januar 2022].
- [41] „wikipedia,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/BET-Messung>. [Zugriff am 17 März 2022].
- [42] „chemgapedia,“ [Online]. Available: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/13/pc/praktikum1/farbe/images/spekber.gif>. [Zugriff am 1 März 2022].
- [43] „wikipedia,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/UV/VIS-Spektroskopie>. [Zugriff am 1 März 2022].
- [44] H. Hug, Instrumentelle Analytik, Haan-Gruiten: Europa-Lehrmittel, 2015.
- [45] „GESTIS Stoffdatenbank,“ [Online]. Available: <https://gestis.dguv.de/>. [Zugriff am 23 März 2022].
- [46] „wikiwand,“ [Online]. Available: <https://www.wikiwand.com/de/Methylenblau>. [Zugriff am 24 März 2022].
- [47] J. C. Slater, „Atomic Radii in Crystals,“ *The Journal of Chemical Physics*, 1964.
- [48] „internetchemie,“ 2021. [Online]. Available: <https://www.internetchemie.info/chemielexikon/daten/b/bindungslaengen.php>. [Zugriff am 24 März 2022].
- [49] M. Gutjahr und W. Vielstich, „Zur anodischen Oxidation von Hydrazin in alkalischen Elektrolyten,“ *Chemie-Ingenieur-Technik*, 1968.
- [50] A. Koçak, „Thin Film Preparation, Particle Size and Thickness Analysis Experimental Report,“ *Materials Science ans Engineering*, 2018.
- [51] E. Schweda, Jander/ Blasius Anorganische Chemie I, Stuttgart: S. Hirzel Verlag, 2016.
- [53] „123rf.com,“ [Online]. Available: https://de.123rf.com/photo_85870746_natriumdodecylsulfat-sds-natriumlaurylsulfat-

tensidmolek%C3%BCI-h%C3%A4ufig-in-reinigungsprodukten-verwendet-skelet.html.
[Zugriff am 7 Februar 2022].

- [54] S. Schnurre, T. Hülser und H. Wiggers, „Synthesemethoden für maßgeschneiderte Nanopartikel aus der Gasphase,“ Duisburg, 2013.
- [55] A. Goerfer, „NANOTEILCHEN Artikel 6: Wie werden Nanoteilchen hergestellt?“.
- [56] „simplyscience.ch,“ 2009. [Online]. Available: <https://www.simplyscience.ch/teens/wissen/was-ist-nano>. [Zugriff am 7 März 2022].
- [57] „wikipedia,“ 2018. [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Gr%C3%B6%C3%9Fenquantisierungseffekt>. [Zugriff am 13 März 2022].
- [58] „wikipedia.de,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Ullmann-Reaktion>. [Zugriff am 16 März 2022].
- [59] A.-P. Jia, S.-Y. Jiang, J.-Q. Lu und M.-F. Luo, „Study of Catalytic Activity at the CuO-CeO₂ Interface for CO Oxidation,“ *Journal of Physical Chemistry*, 2010.
- [60] „wikipedia,“ [Online]. Available: <https://de.wikipedia.org/wiki/Ethylenglycol#:~:text=Ethylenglycol%20besitzt%20bei%2020%20%C2%B0,Viskosit%C3%A4t%20von%2020%2C81%20mPas..> [Zugriff am 5 April 2022].

VIII. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Merseburg, den 11.04.2022

Angefertigt von: Franca Drexler

Matrikelnummer: 23305