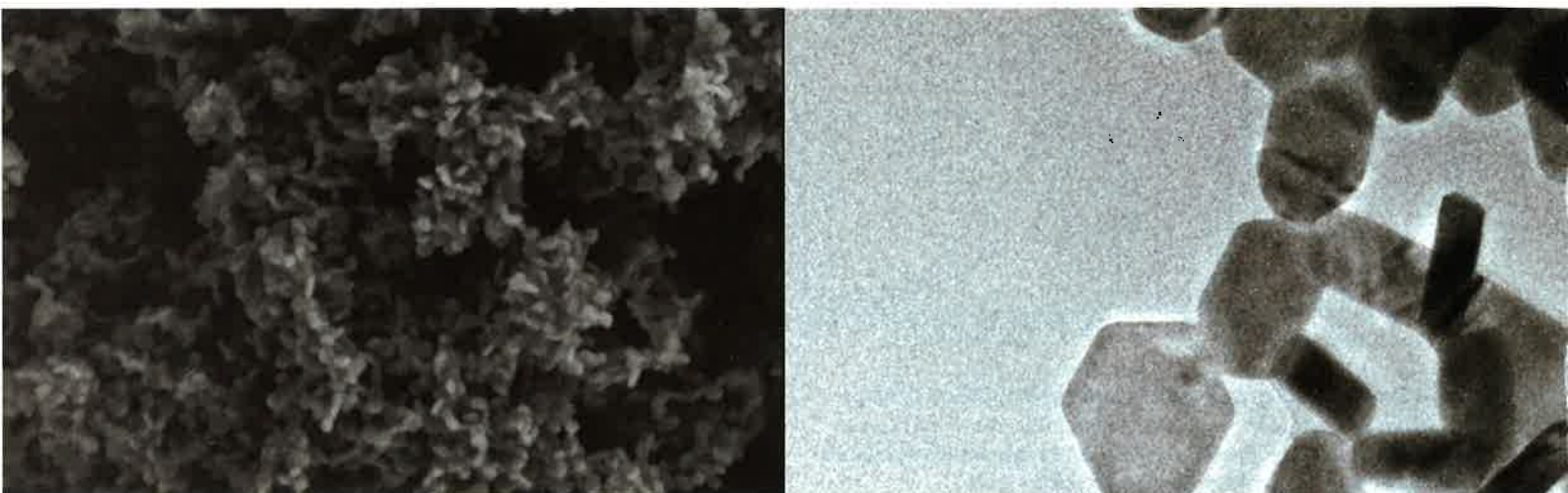


Metalle aus der Mikrowelle

Eine leistungsstarke Methode

Keywords:

Niedertemperatursynthese,
Nanopartikel, Mikrowellen,
Intermetallische Verbindungen



Mit dem mikrowellenunterstützten Polyol-Prozess ist es möglich, hoch schmelzende intermetallische Verbindungen bei moderaten Temperaturen (bis 300 °C) innerhalb von Minuten als Nanopartikel zu synthetisieren. Die Mikrowellenstrahlung erhitzt die Reaktionsgemische schnell und homogen; sie koppelt an die metallischen Kristallite und begünstigt deren Wachstum.

Die klassischen Methoden der Festkörperchemie beruhen auf Hochtemperaturschmelz- und Sinterprozessen über Zeiträume von mehreren Tagen bis Wochen. Bei der konventionellen Synthese intermetallischer Verbindungen, bei der die Edukte aufgeschmolzen werden (Schmelztemperaturen teils über 1000 °C), bevor durch langsames Abkühlen das Produkt kristallisiert, treten häufig Probleme mit der Phasenreinheit auf, die auf inkongruentes Schmelzverhalten zurückzuführen sind. In der Regel lassen sich die Nebenprodukte nur schwer vom gewünschten Produkt trennen. Darüber hinaus sind auf diesem Wege nanopartikuläre Proben nahezu unzugänglich. Hinzu kommen ein beachtlicher apparativer Aufwand und ein hoher Energieeinsatz.

Eine effiziente Alternative kann die Reduktion von Metallsalzen in Lösung unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung sein [1]. Sofern die Lösungsmittelmoleküle einen Dipol besitzen, koppeln sie direkt an die Mikrowellenstrahlung an, und das Reaktionsmedium wird aus dem Inneren schnell und homogen erhitzt. In der organischen Synthese ist diese Heizmethode wegen des zu erzielenden Zeitgewinns und teils höherer Ausbeuten seit Jahrzehnten etabliert [2]. Auch in der anorganischen Chemie beginnt sich ein breites Anwendungsspektrum zu entwickeln [3].

Der Polyol-Prozess

Die chemische Komponente des Verfahrens ist der Polyol-Prozess. Dieser wurde bereits unter Verwendung konventioneller Heizmethoden zur lösungsmittelbasierten Synthese intermetallischer Phasen eingesetzt [4]. Hierzu werden lösliche oder unlösliche Metallsalze in einem Polyol, z.B. Ethylenglykol, gelöst oder suspendiert. Das Polyol hat mehrere Funktionen: Es dient als Lösungsmittel für die Edukte, wirkt bei erhöhten Temperaturen als Reduktionsmit-

tel für die Metallkationen und kann darüber hinaus oberflächenaktiv sein.

Die Kombination von Mikrowellenstrahlung und Polyol-Prozess bringt einen entscheidenden Vorteil: Die in Lösung gebildeten Metallkeime wechselwirken mit der Mikrowellenstrahlung und sind somit die wärmsten Orte im Reaktionsgemisch. Dies begünstigt das weitere Kristallwachstum, so dass typischerweise sehr gut kristallisierte, chemisch wie morphologisch einheitliche, nano- oder mikrokristalline Produkte entstehen. Eine Überhitzung wird vermieden, da die von uns verwendete Mikrowellenapparatur (Abb. 1) mittels Druck- und Temperatursensoren die Bedingungen im Reaktionsgefäß fortwährend konstant hält.

Nanokristalline Katalysatoren

Ein bemerkenswertes Beispiel für die Leistungsfähigkeit des mikrowellenunterstützten Polyol-Prozesses ist die Synthese von BiRh-Nanopartikeln [5]. In einem typischen Laborexperiment werden Bismutacetat und Rhodiumacetat in stöchiometrischen Mengen (Gesamtmasse ca. 50 mg) in Ethylenglykol (20 ml) gelöst und anschließend in einem Glasautoklaven in der Mikrowelle zur Reaktion gebracht. Hierzu wird innerhalb von 3 min auf 240 °C erhitzt und diese Temperatur für 60 min gehalten. Im Anschluss an die Reaktion wird das überschüssige Ethylenglykol durch Zentrifugieren abgetrennt. Das pulverförmige Produkt wird mit Ethanol gewaschen und im dynamischen Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die gesamte Syntheszeit mit Vorbereitung und Aufarbeitung umfasst etwa drei Stunden.

Das so gewonnene Produkt (Ausbeute und Reinheit nahe 100 %) besteht aus Plättchen mit etwa 40 nm Durchmesser (Abb. 2). Diese besitzen chemische Eigenschaften, die das Volumenmaterial nicht zeigt: In der industrierelevanten katalytischen Semihydrierung von Acetylen zu



Abb. 1: Die Synthesemikrowelle CEM Discover SP mit Kamera.

Ethylen erwiesen sie sich als herausragender Katalysator mit Blick sowohl auf Ausbeute als auch Selektivität [5].

Neue Materialien

Der mikrowellenunterstützte Polyol-Prozess eröffnet auch Synthesewege in schwierigen Phasensystemen, wie das zwischen Bismut und Iridium. Die Herausforderung besteht hier in den stark unterschiedlichen Schmelz- bzw. Siedepunkten der Elemente: Iridium schmilzt erst bei einer Temperatur von 2466 °C, wenn also Bismut bereits verdampft ist (Siedepunkt 1560 °C). Mit diesem Prozess werden Verbindungen aus diesen Elementen jedoch leicht zugänglich, wie an Bi_2Ir gezeigt werden konnte [6]. Hierzu wurden Bismutnitratpentahydrat und Iridiumacetat in Ethylenglykol gelöst, das Reaktionsgemisch in der Mikrowelle innerhalb von 4 min auf 240 °C erhitzt und diese Temperatur für 60 min gehalten. Mit Hilfe der integrierten Videokamera lässt sich beobachten, dass sich ab einer Temperatur von 120 °C die grüne Lösung zunächst bräunlich verfärbt und anschließend eine schwarze Suspension entsteht (Abb. 3). Aus dieser kann phasenreines Bi_2Ir mit praktisch quantitativer Ausbeute isoliert werden.

Fazit

Die genannten, aber auch zahlreiche weitere Beispiele [6, 7] belegen eindrucksvoll, dass die Anwendung von Mikrowellenstrahlung eine innovative und ausbaubare Alternative für die Synthese metallischer Pulver in Lösung bietet.

Literatur

- [1] Groh M. F. *et al.*: Nachrichten aus der Chemie 61, 26–29 (2013)
- [2] Kappe C. O.: Angewandte Chemie 116, 6408–6443 (2004)
- [3] Bilecka I. und Niederberger, M.: Nanoscale 2, 1358–1374 (2010)
- [4] Cable R. E. und Schaak, R. E.: Chemistry of Materials 17, 6835–6841 (2005)
- [5] Köhler D. *et al.*: Chemistry of Materials 24, 1639–1644 (2012)
- [6] Boldt R. *et al.*: Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie 638, 2035–2043 (2012)
- [7] Heise M. und Ruck M.: Zeitschrift für Allgemeine und Anorganische Chemie 638, 1568 (2012)

Autoren

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

KONTAKT

Prof. Dr. Michael Ruck

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

M.Sc. Martin Heise

Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
Technische Universität Dresden
Tel.: 0351/463-32027
martin.heise@chemie.tu-dresden.de

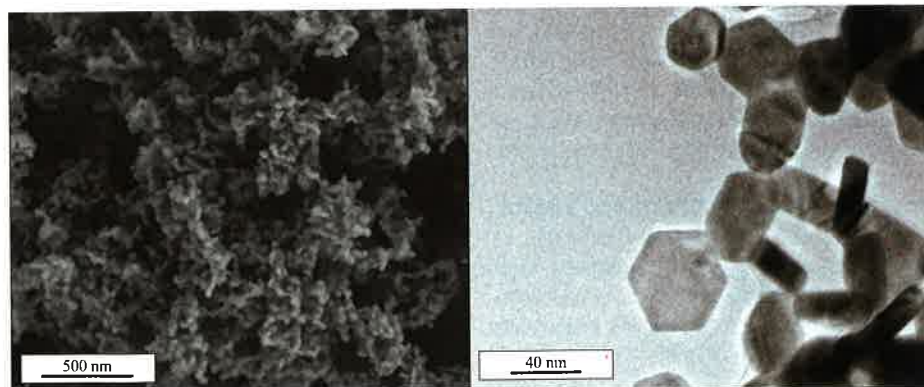


Abb. 2: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der facettierten BiRh -Nanokristalle aus dem mikrowellenunterstützten Polyol-Prozess.



Abb. 3: Beobachtung der Reaktion von Bi_2Ir mit der Kamera. Links die grüne Lösung zu Beginn, in der beim Erhitzen der Reduktionsprozess startet und das schwarze intermetallische Pulver ausfällt (Mitte und rechts).