

Figure 9: Current autocorrelation function $\langle J(0)J(t) \rangle$ and its decomposition into two damped oscillator functions. The frequency ω_1 of the red oscillator function corresponds to far IR measurements.

At a first glance this current correlation function can be fitted by two damped oscillator functions (see Figure 9, $k=1$ (red dashed line) and $k=2$ (green dash-dotted line)). The frequency of the first component ω_1 corresponds quite well with far IR measurements of Ludwigs group.¹⁹ A more detailed analysis reveals additional relaxation processes at longer time scales.^{6,18} Nevertheless, these processes can also be related to the mean residence time of cage members.¹⁸

This ion cage might also explain that the diffusion coefficient of the cations is usually higher compared to the anions although the size of the cations is larger. Taking the first shell of the ion cage into account, the volumes of cationic and anionic cages differ less than the corresponding volumes of the naked ions. In addition, the cationic ion cage contains often a similar number of cations and anions which weakens the interaction with the central cation. In case of the anionic cage, the number of cations is much higher and hence the interaction of the first shell with its central anion is stronger. Consequently, the anionic cage is more stable and friction with the surrounding media is higher.¹⁸ Altogether, the analysis of the dielectric spectrum reveals the principle motions and the strength of the ionic network in ionic liquids and may help to characterize the solvation process since the solute has to compete with this network (see Figure 1).

COLLECTIVE LEVEL: COMPUTATIONAL STOKES SHIFT

Dielectric spectroscopy applies a spatial homogeneous, external field to the liquid under investigation. The frequency response of the solvent can be measured and interpreted as discussed above. In contrast to this macroscopic polarization of the liquid, solvation dynamics spectroscopy excites a chromophore with a laser beam inside the liquid. This chromophore changes its electronic state and thereby its dipole moment resulting in a local polarization of the solvent molecules in the proximity of the chromophore. This reorganization of the solvent molecules can be monitored by a Stokes shift function $S(t)$

$$S(t) = \frac{\langle \Delta U(0) \Delta U(t) \rangle}{\langle \Delta U(0)^2 \rangle}$$

which correlates the changes in Coulomb energy $\Delta U(t)$ between the solute and all solvent molecules when switching from ground to excited state. Our polarizable force fields reproduce the experimental $S(t)$ of the Ernsting and Maroncelli group very well,²⁰ in particular the initial fast relaxation. Since our induced dipoles in the Drude model are solely defined by additional charged Drude particles (see Figure 3), the Stokes shift function can be decomposed into contributions from permanent and induced dipoles. It turns out that the local polarization by the excitation influences the induced dipoles up to a distance of approximately 10 Å. As expected, the contribution of 1-ethyl-3-methylimidazolium to the Stokes shift function changes significantly when switching the ionic liquid anion. Consequently, both fast and slow component do not depend on single cations or anions but on the interaction of these species. Further studies in this direction are on the way and will be accompanied by solvation free energy calculations.

REFERENCES

- [1] P.A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton. *Chem. Eur. J.* **12** (2006), 6762
- [2] S.M. Urahata, M.C.C. Ribeiro. *J. Chem. Phys.* **120** (2004), 1855
- [3] C. Schröder, O. Steinhauser. *J. Chem. Phys.* **128** (2008), 224503
- [4] C. Schröder. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012), 3089
- [5] T. Yan, C.J. Burnham, M.G. delPopolo, G.A. Voth. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004), 11877
- [6] C. Schröder, T. Sonnleitner, R. Buchner, O. Steinhauser. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011), 12240
- [7] O. Borodin. *J. Phys. Chem. B* **113** (2009), 11463
- [8] C. Schröder, O. Steinhauser. *J. Chem. Phys.* **133** (2010), 154511
- [9] V.M. Anisimov, G. Lamoureux, I.V. Vorobyov, N. Huang, B. Roux, A.D. MacKerell. *J. Chem. Theory Comput.* **1** (2005), 153
- [10] C. Schröder, T. Rudas, O. Steinhauser. *J. Chem. Phys.* **125** (2006), 244506
- [11] C. Schröder, T. Rudas, G. Neumayr, W. Gansterer, O. Steinhauser. *J. Chem. Phys.* **127** (2007), 044505
- [12] M. Haberler, C. Schröder, O. Steinhauser. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011), 6955
- [13] M. Haberler, O. Steinhauser. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011), 17994
- [14] G. Neumayr, C. Schröder, O. Steinhauser. *J. Chem. Phys.* **131** (2009), 174509
- [15] C. Schröder, G. Neumayr, O. Steinhauser. *J. Chem. Phys.* **130** (2009), 194503
- [16] C. Schröder, T. Rudas, G. Neumayr, S. Benkner, O. Steinhauser. *J. Chem. Phys.* **127** (2007), 234503
- [17] M. Haberler, C. Schröder, O. Steinhauser. *J. Chem. Theory. Comput.* DOI:10.1021/ct300191s
- [18] C. Schröder. *J. Chem. Phys.* **135** (2011), 024502
- [19] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010), 449
- [20] M. Maroncelli, X.-X. Zhang, M. Liang, D. Roy, N.P. Ernsting. *Faraday Discuss.* **154** (2012), 409

Oliver Höfft

PLASMAELEKTROCHEMISCHE SYNTHESE VON NANOPARTIKELN IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN

EINLEITUNG

Anwendungen von Gasentladungen bzw. Plasmen lassen sich in vielen Bereichen unseres Lebens finden. So steht heutzutage in vielen Haushalten ein Plasmafernseher, in welchem das Plasma als Quelle für UV Strahlung genutzt wird, die ihrerseits Leuchtstoffe zur Emission von sichtbarem Licht anregt. Eines der ältesten und prominentesten Beispiele für eine Plasmaanwendung ist der 1857 von Werner von Siemens entworfene Ozongenerator, indem mittels einer Koronaentladung aus Sauerstoff Ozon produziert wurde. Die ersten Experimente zur Plasmawechselwirkung mit wässrigen Lösungen fanden 30 Jahre später statt. 1887 hat J. Gubkin (Universität Freiburg) in einer Veröffentlichung in den Annalen der Physik über die „Electrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung“ berichtet [1]. Die Experimente fanden auf Vorschlag von Emil Warburg statt. Für seine Versuche nutzte er Lösungen mit Silbernitrat, Zinksulfat und Platinchlorid, über die er in einer evakuierten Zelle eine Entladung zündete. In Falle der Silber- bzw. Platinlösung konnte er die direkte metallische Abscheidung, also die Reduktion der Silber- bzw. Platinionen, beobachten, während es bei den Versuchen mit den Zinksulfatlösungen zum Ausfall von „weißen Flocken“ kam. Hier wurde das abgeschiedene Zink sofort in der Lösung oxidiert und fiel als ZnO aus. Gubkin berichtet in derselben Veröffentlichung zudem von Abscheidungsexperimenten, die an Luft mit Hilfe eines Funkeninduktors durchgeführt wurden. Bei diesen Versuchen beobachtete er ebenfalls die Entstehung von metallischem Silber. Von anderen Arbeitsgruppen wurden danach weitere Untersuchungen zur Wechselwirkung von Glimmentladungen mit wässrigen Lösungen durchgeführt [2]. Es sollte aber mehrere Jahrzehnte dauern bis wieder Plasmaexperimente an Metalllösungen durchgeführt wurden [3,4]. C. Richmonds *et al.* nutzten die heutigen zur Verfügung stehenden Mikroentladungen, um eine Metallabscheidung an der Plasma - Elektrolytgrenzfläche auszulösen [4]. Mikroentladungen entstehen, indem durch sehr dünne Hohlkathoden, die dicht (1-2 mm) vor die Flüssigkeitsgrenzfläche positioniert

werden, z.B. Argon geleitet wird und mittels einer angelegten Spannung die Entladung zündet. Die Entladung „brennt“ dann in Richtung der Elektrolytgrenzfläche, so dass die in der Entladung vorhandenen Elektronen die in der Flüssigkeit gelösten Metallionen an der Grenzfläche reduzieren können. Diese Technik ist besonders elegant, weil man damit das Problem des hohen Dampfdrucks des Wassers umgehen kann und somit nicht auf eine evakuierte Zelle angewiesen ist. Mit dieser Methode wurden zumeist Edelmetallnanopartikel aus Silber und Gold hergestellt [4,5]. Reaktive Metalle, wie schon Gubkins Experimente zeigten, sind schwer in wässrigen Elektrolyten zu erhalten. Dies ist zum einen damit zu erklären, dass die Abscheidung an Luft stattfindet und dies zur Oxidation des Metalls führen kann. Entscheidend ist aber zum anderen die Wechselwirkung des Plasmas mit dem Wasser selber. So haben A. Hickling und M. D. Ingram 1964 in ihrem Review über „Glow-discharge electrolysis“ ausgeführt, dass während des Plasmaeintrags atomarer Wasserstoff, molekularer Sauerstoff, Hydroxyl-Radikale und Wasserstoffperoxid entstehen [2]. Diese typischen Reaktionsprodukte können einfach mit den Metallatomen weiter reagieren. An dieser Stelle kommen Ionische Flüssigkeiten (ILs) in den Blickpunkt des Interesses. Sie haben einen sehr niedrigen Dampfdruck (weit unter dem konventioneller Lösemittel), der es möglich macht, kontrollierte Atmosphären über der Flüssigkeit herzustellen. Außerdem können auf Vakuum basierende Techniken wie z.B. die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sehr einfach zur mikroskopischen und spektroskopischen Charakterisierung eingesetzt werden [6,7]. Zudem zeichnen sich ILs durch eine hohe elektrochemische Stabilität aus. Elektrochemische Fenster von bis zu 6 V sind möglich. An dieser Stelle sei auf die einschlägigen Übersichtsartikel zu diesem Thema hingewiesen [8-10]. Im Folgenden soll nun am Beispiel der Abscheidung von Metallnanopartikeln in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten die Plasmaelektrochemie vorgestellt werden. Im Anschluss soll gezeigt werden, wie das Verfahren zur Herstellung von Halbleiternanopartikel (insbesondere von Germanium und Silizium) genutzt werden kann. Auf die Bedeutung und das mögliche Anwendungsspektrum von Nanopartikeln an sich wird hier nicht weiter eingegangen und auf die Literatur verwiesen. Es sei nur so viel gesagt, dass die Kombination von Nanopartikeln, gerade Partikel aus Übergangsmetallen, und Ionischen Flüssigkeiten in Hinblick auf Anwendungen in der Katalyse Thema von aktuellen Forschungsarbeiten sind [11].

Dr. rer. nat. Oliver Höfft
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, TU Clausthal
Arnold-Sommerfeld-Str. 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: +49-5323-72-2885
E-Mail: o.hoefft@pe.tu-clausthal.de

Die hier vorgestellten eigenen Arbeiten, sind in einem gemeinsamen Projekt der beiden Arbeitsgruppen von Frank Endres und Jürgen Janek (Universität Gießen) entstanden, welches im Schwerpunktprogramm SPP 1191 „Ionische Flüssigkeiten“ der DFG gefördert wurde. In der Arbeitsgruppe von Jürgen Janek wurden hierzu 2006 die ersten Experimente zur Wechselwirkung von Plasmen mit Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt [12,13].

EXPERIMENTELLE UMSETZUNG

Wie zuvor schon angedeutet, gibt es verschiedene Möglichkeiten, Plasmen zu erzeugen. In Verbindung mit Ionischen Flüssigkeiten beruhen die meisten Arbeiten auf dem Prinzip von Gubkin, bei dem sich eine Elektrode im Elektrolyten befindet und die Gegenelektrode über der Flüssigkeit angebracht ist [12,14,15]. Evakuiert man nun dieses Gefäß und stellt eine kontrollierte Gasatmosphäre (Druck z.B. zwischen 30 und 100 Pa) ein, so kann mit einer Gleichspannungsquelle mit ca. 1000 V eine stabile Glimmentladung gezündet werden. Der Clausthaler Aufbau wurde vollständig in einer Inertgas-Handschuhbox realisiert [16]. Als Gas wird das Argon aus der Handschuhbox bezogen und über ein Ventil in die Plasmazelle (Duranglas) geleitet. Die Bepumpung bzw. Begasung der Zelle wird über eine Drehschieberpumpe außerhalb der Box durchgeführt. Als Elektroden kommen Platinelektroden zum Einsatz. Über eine Heizspirale kann das Gefäß bis zu 100 °C temperiert werden.

Einen anderen Weg verfolgen Xie und Liu. Sie ordnen beide Elektroden über der IL an [17]. Die zu behandelnde Lösung wird in einem Quarztiegel unter der sich ausbildenden „positiven Säule“ der Glimmentladung platziert. Eine weitere Möglichkeit ein stabiles Plasma über der Flüssigkeit zu erzeugen, bieten induktiv bzw. kapazitiv gekoppelte RF (Radiofrequenz)-Entladungen [14,18]. Bei einer induktiv gekoppelten Entladung z.B. wird mit einer Spule durch einen RF-Strom ein magnetisches Wechselfeld erzeugt. Dieses Feld induziert durch ein Dielektrikum im Plasma ein elektrisches Feld, welches somit als „Antrieb“ für den Strom im Plasma fungiert. Man kann diesen Aufbau mit einem Transformator vergleichen, bei dem die äußere Spule die Antenne ist und das Plasma nur eine Sekundärwicklung darstellt. Bei dieser Methode ist es möglich, zusätzliche elektrische Potentiale im Elektrolyten anzulegen, was bei einer Glimmentladung nicht machbar ist. Dadurch wäre vielleicht der Zugang zu einer Referenzelektrode offen. Eine Referenzelektrode, wie sie in der klassischen Elektrochemie verwendet wird, fehlt bis jetzt in der Plasmaelektrochemie. Des Weiteren wird in der Literatur die Anwendung von Barrierenentladungen zur Erzeugung des Plasmas berichtet [19]. Bei Barrierenentladungen handelt es sich um nichtthermische Atmosphärenplasmen, mit Elektronenenergien von 1-10 eV [20]. Vorteil hier ist, dass auf eine Evakuierung verzichtet werden kann. In Kombination mit Ionischen Flüssigkeiten muss aber darauf geachtet werden, dass für Grundlagenuntersuchungen eine Inertgasatmosphäre über der Flüssigkeit herrscht, um den Einfluss von z.B. Wasser (einige ILs sind nicht wasserstabil) ausschließen zu können. Mikroplasmen, wie an wässrigen Elektrolyten, wurden bei ILs noch nicht verwendet. Im Folgenden richtet sich nun der Fokus auf die Plasmaelektrochemie mit Glimmentladungen.

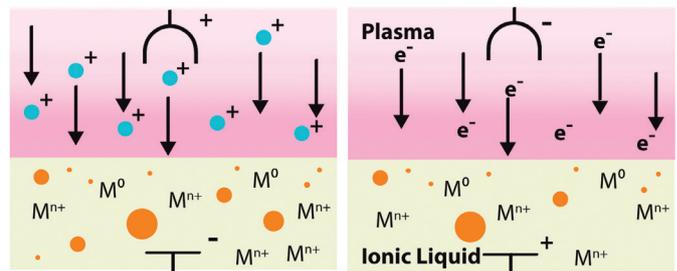
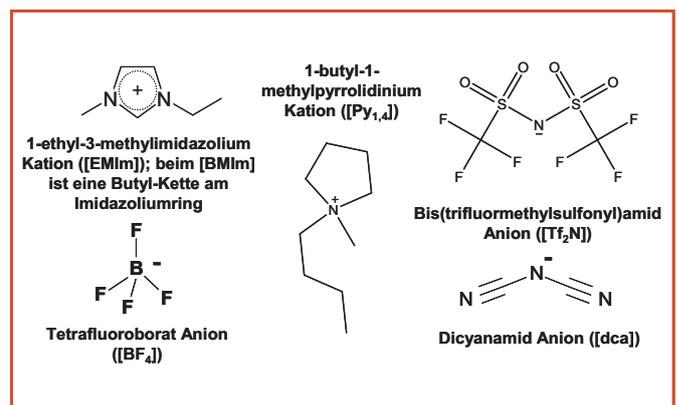


Abbildung 1: Beispiel möglicher Elektrodenanordnungen für eine Glimmentladung über einer ionischen Flüssigkeit. Auf der linken Seite befindet sich die Kathode (⊖) in der Ionischen Flüssigkeit und die Anode (⊕) in der Gasphase. Auf der rechten Seite ist der entgegengesetzte Fall (Anode: ⊖, Kathode: ⊕) dargestellt. Die Pfeile deuten an, welche Plasmabestandteile mit der Grenzfläche wechselwirken. Links sind es die positiven Gasionen (•+) und rechts die Elektronen (e-), die zur Grenzfläche hin beschleunigt werden. In beiden Fällen werden die gelösten Metallionen (Mⁿ⁺) zu Metallatomen (M⁰) reduziert. Die entstehenden Nanopartikel sind durch die orangefarbene Kreise symbolisiert.

In Abbildung 1 sind die möglichen Elektrodenanordnungen für die Gleichspannungsentladung skizziert. Auf der linken Seite ist die Situation dargestellt, bei der sich die Kathode in der IL befindet und die Elektrode in der Gasphase die Anode ist (Fall 1). Auf der rechten Seite ist die entgegengesetzte Schaltung gezeigt (Fall 2). Mit beiden Polaritäten können stabile Plasmen erzielt werden. Das erscheint für den Fall der mit Flüssigkeit bedeckten Kathode zunächst verwunderlich, da über die IL-Grenzfläche Elektronen zur Verfügung gestellt werden müssen, um eine Entladung aufrechtzuerhalten. Die Gruppe von R. Hatakeyama (Tohoku University; Japan) hat sich intensiv mit diesem Phänomen und der Charakterisierung der Plasma IL-Grenzfläche beschäftigt [21,22]. Mit einer Langmuir-Sonde hat die Gruppe den Potentialverlauf für beide Elektrodenkonfigurationen bestimmt. Für die Grenzfläche zwischen Argonplasma und der IL 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat ([BMIm]BF₄, Strukturformeln siehe Box) konnte gezeigt werden, dass im Fall 1 der größte Spannungsabfall über der IL-Grenzfläche stattfindet. Im Fall 2 fällt die Spannung direkt an der Kathode in der Gasphase ab. Angemerkt sei an dieser Stelle, dass Flüssigkeiten mit diesem Anion problematisch sind und in der Gegenwart von Wasser (bspw. in der Synthese) schnell hydrolysieren [23]. Vergleicht man nun beide Spannungsabfälle, so ändert sich an der Metallkathode über der Flüssigkeit die Spannung stärker als über der IL-Plasma-Grenzfläche. Hatakeyama folgert aus dieser Beobachtung,



BOX: Strukturformeln der eingeführten Ionischen Flüssigkeiten

dass die verwendete Flüssigkeit [BMIm]BF₄ Sekundärelektronen bereitstellen muss, damit die Entladung stabil weiterlaufen kann. Diese Bereitstellung scheint sogar effektiver als bei einer Metallelektrode abzulaufen [21,22]. Die Sekundärelektronen entstehen bei der Kollision der Argonionen mit der IL, die durch das entstehende Feld zur Flüssigkeitsoberfläche hin beschleunigt werden. Durch optische Emissionsspektrometrie konnte zudem die Entstehung von CH-Radikalen und die Entstehung von weiteren Kohlenstoffkomponenten nachgewiesen werden. Im Fall 1 werden die Moleküle der ionischen Flüssigkeit teilweise zerlegt. Eine Reduktion von gelösten Metallionen findet trotzdem im Fall 1 statt, da ein Teil der Sekundärelektronen in der Flüssigkeit verbleiben und somit als Reduktionsmittel zur Verfügung stehen. Eine Reaktion der entstehenden Metallatome bzw. Cluster-Bildung mit den Zerlegungsprodukten muss hierbei mit in Betracht gezogen werden. Im Fall 2 wurde von der Hatakeyama Gruppe keine Radikalproduktion berichtet. Xie et al. konnten mit IR Spektroskopie an behandelten Proben, für ihren Aufbau, ebenfalls keine Zersetzungsprodukte feststellen [17]. Eigene Beobachtungen zeigen aber, dass die Flüssigkeiten 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamid ([BMIm]dca) und 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluormethylsulfonyl)amid ([Py_{1,4}]Tf₂N) eine Farbänderung während der Plasmawechselwirkung erfahren [16,24]. Ein Nachweis über die entstandenen Produkte konnte aber bis jetzt noch nicht geführt werden. Damit ist an dieser Stelle aber ersichtlich, dass bei der Plasmaelektrochemie ein komplexes Zusammenspiel mehrerer Faktoren auftritt und sich daher verschiedene Flüssigkeiten durchaus verschieden verhalten können. Man muss schon bei der Beschreibung der ablaufenden Prozesse an reinen ionischen Flüssigkeiten die Primärelektronen, die Sekundärelektronen (Fall 1), die Wechselwirkung mit den Gasen, die Zersetzungsprodukte und sogar die im Plasma entstehende UV-Strahlung mit einbeziehen. Löst man zum Beispiel für die Goldnanopartikelherstellung HAuCl₄ · 3 H₂O in einer IL, entstehen zusätzlich die oben genannten Zersetzungsprodukte des Wassers [25]. Jeder Teilaspekt an sich ist auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. So wird zum Beispiel intensiv an der Erforschung der Wechselwirkung von Elektronen mit ILs oder an der Wirkung von Gamma-Strahlung gearbeitet [26,27]. Es ist dabei sogar möglich mit Gamma-Strahlung Metallnanopartikel zu erzeugen [28]. Hierfür sind aber ionische Flüssigkeiten wie z.B. [BMIm]Tf₂N zu wählen, die nicht stabil gegenüber Strahlung sind [28]. Die Degradationsprodukte der IL sorgen in diesem Fall für die Reduktion. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von S. Krischok (TU Ilmenau) konnten wir zeigen, dass es bei der Wechselwirkung von nicht monochromatischer AlK α -Strahlung, die für XPS genutzt wird, mit [EMIm]Tf₂N zu Strahlenschäden kommt, die insbesondere das Tf₂N Anion betrifft [29].

SYNTHESE VON METALLNANOPARTIKELN

Im Folgenden wird nun auf die Herstellung von Metallnanopartikeln näher eingegangen. Am Anfang wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen und durch eigene Arbeiten demonstriert, dass sich, wie in wässrigen Elektrolyten, sehr einfach Edelmetallpartikel (Au, Ag, Pd und Pt) herstellen lassen

[12,15,21,30]. Die Plasmawechselwirkung führte z.B. bei einer Lösung aus HAuCl₄ · 3 H₂O mit [BMIm]BF₄ zur einer Reduktion von Au³⁺ zu Au(0) [15]. Damit konnte schon früh gezeigt werden, dass die Metallionen an der Grenzfläche mehrere Reduktionsschritte durchlaufen können. Die Frage ist nun, können sich auch reaktivere Metalle wie Kupfer in Form von Nanopartikeln abscheiden lassen? Die ersten Versuche fanden an den Flüssigkeitsoberflächen von [EMIm]Tf₂N und [Py_{1,4}]Tf₂N statt [16]. In diesen Flüssigkeiten wurde das Kupfer elektrochemisch über eine Salzbrücke gelöst. Dieses aufwendige Verfahren begründet sich durch die schlechte Löslichkeit von Metallsalzen in diesen ILs. Leider führte die elektrochemische Einbringung des Kupfers in die Flüssigkeit auch nur zu einer Ausgangskonzentration von 62 mmol L⁻¹ gelöstes Kupfer. Die Wahl viel zunächst trotzdem auf diese Flüssigkeiten, da ihre Verwendung z.B. bei der klassischen elektrochemischen Abscheidung von Aluminium unterschiedliche Effekte auf die Größe des Deposits zeigten. So führte die Abscheidung in [Py_{1,4}]Tf₂N zur nanokristallinen Abscheidung von Aluminium, wobei in [EMIm]Tf₂N Mikrokristallite gebildet wurden [31]. Die Wechselwirkung des Plasmas mit beiden Kupferlösungen lieferte in beiden Fällen einen Niederschlag, der direkt nach Zündung des Plasmas an der IL-Grenzfläche sichtbar war, und somit auf eine Reaktion hindeutet. Die mikroskopische Analyse der behandelten Lösung direkt im TEM ergab die Bildung von Partikeln. Die in [EMIm]Tf₂N gebildeten Partikel waren, im Gegensatz zu denen, die elektrochemisch abgeschieden wurden, nicht mikrokristallin, sondern mit einem Durchmesser um die 10 nm sogar kleiner als die in [Py_{1,4}]Tf₂N entstandenen (ca. 20 nm). Eine genauere Größenverteilungsfunktion konnte aufgrund der geringen Ausbeute nicht ermittelt werden. Die chemische Analyse der gebildeten Partikel mit Hilfe von XPS zeigte, dass die Partikel auch in der Flüssigkeit oxidiert in Form von CuO vorlagen [16]. Eine mögliche Erklärung für die unerwartet starke Oxidation könnte der Transport der Proben nach Ilmenau und dem damit verbundenen Atmosphärenkontakt sein. Aufgrund der Tatsache, dass [EMIm]Tf₂N sich gegenüber einem Plasma sehr stabil verhält, haben wir die Annahme von Degradationsprodukten verworfen. Um einen noch besseren Einblick in die Chemie zwischen Plasma und IL zu bekommen, haben wir uns eingehend mit dem System CuCl bzw. CuCl₂ gelöst in [BMIm]dca beschäftigt [24]. Dabei zeichnet sich die Flüssigkeit mit dem Dicyanamid-Anion durch eine sehr gute Löslichkeit von Metallsalzen aus [32]. Somit konnte 1 mol L⁻¹ Kupfersalz gelöst werden. Der Nachteil ist, dass diese ILs einen höheren Wasseranteil (mehr als 100 ppm) enthalten, was zum Beispiel bei CuCl zu einer Disproportionierungsreaktion führen kann. Die XPS-Analyse ergab jedoch keine Anzeichen für diese Reaktion. In Abbildung 2 ist beispielhaft ein Plasmaexperiment mit diesen Lösungen gezeigt. Es ist besonders in den oberen Bildern die Entstehung eines Niederschlags mit zunehmender Behandlungszeit zu erkennen. Im Gegensatz zu den Experimenten mit [EMIm]Tf₂N und [Py_{1,4}]Tf₂N weist die Schaumbildung auf eine heftige Reaktion der Lösung mit dem Plasma hin. Hier entsteht höchstwahrscheinlich Chlorgas, dieses soll in der nahen Zukunft mit einem Massenspektrometer *in situ* verifiziert werden. In Abbildung 3 sind die entsprechenden TEM Bilder zu sehen. Die Ausbeute an Partikeln war in diesem Fall, bedingt durch die größere gelöste Menge, höher. So war es möglich für beide Experimente eine Partikelgrößen-

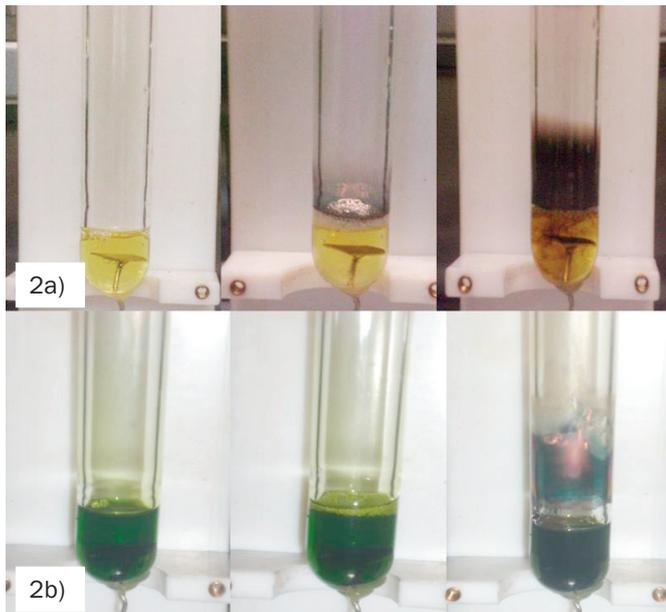


Abbildung 2: Zu sehen sind Momentaufnahmen zweier dreißigminütiger Plasmaexperimente. Die obere Reihe zeigt die Behandlung einer $\text{CuCl}/[\text{BMIm}]\text{dca}$ Lösung (2a), die untere Reihe die Behandlung einer $\text{CuCl}_2/[\text{BMIm}]\text{dca}$ Lösung (2b). Die linken Bilder wurden jeweils vor dem Experiment aufgenommen, die mittleren Bilder zeigen die Lösungen während des Versuchs und die rechten Bilder sind kurz vor dem Ende des Experimentes entstanden. (Aus Ref. [24] entnommen, mit Genehmigung von John Wiley and Sons © 2011)

verteilung zu erhalten. Die Partikelgrößen, die in diesem untersuchten System unabhängig von der Oxidationsstufe des gelösten Metalls ist, liegen in beiden Fällen zwischen 2 und 10 nm. Die chemische Analyse ergab wieder eine Oxidation der Partikel zu CuO , als Folge des *ex situ handling* [24].

Vergleicht man nun die Größen der Partikel nur für die Kupferexperimente, so kann man schließen, dass die Wahl des Anions einen größeren Effekt auf die Partikel hat als die Änderung des Kations. Diese Behauptung wird durch aktuelle Untersuchungen der Kuwabata Gruppe (Osaka University, Japan) unterstützt. Kuwabata *et al.* haben für ihre Experimente jeweils Imidazolium-Kationen unterschiedlicher Kettenlänge mit drei Anionen kombiniert und in diesen Flüssigkeiten $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gelöst. Die Metallionen wurden dann hauptsächlich von Sekundärelektronen, die in einem Rasterauger-mikroskop durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit einem dünnen Film der Lösung entstanden sind, reduziert [33]. Die Änderung des Anions führte dabei zu deutlich unterschiedlichen Partikelgrößen, die Länge der Alkylkette am Kation hatte dabei keinen Einfluss auf die Größe. Sie erklären diesen Effekt mit verschiedenen Anordnungen der IL um die Partikel, so dass diese Orientierung der Kationen und Anionen die Partikelgröße determiniert. Dies bedarf jedoch weiterer Experimente. Einen ähnlichen Effekt sieht man bei elektrochemischen Abscheidungen. Man spricht von sogenannten „solvation layers“ (geordneten Strukturen), die sich an der IL-Festkörpergrenzfläche ausbilden und die Abscheidung stark beeinflussen können [34]. Vergleicht man nun die bis jetzt erzielten Partikelgrößen der verschiedenen Metalle, sei es durch Plasma oder durch Elektronenstrahl, so findet man Strukturgrößen kleiner als 100 nm [35]. Die Größenordnung

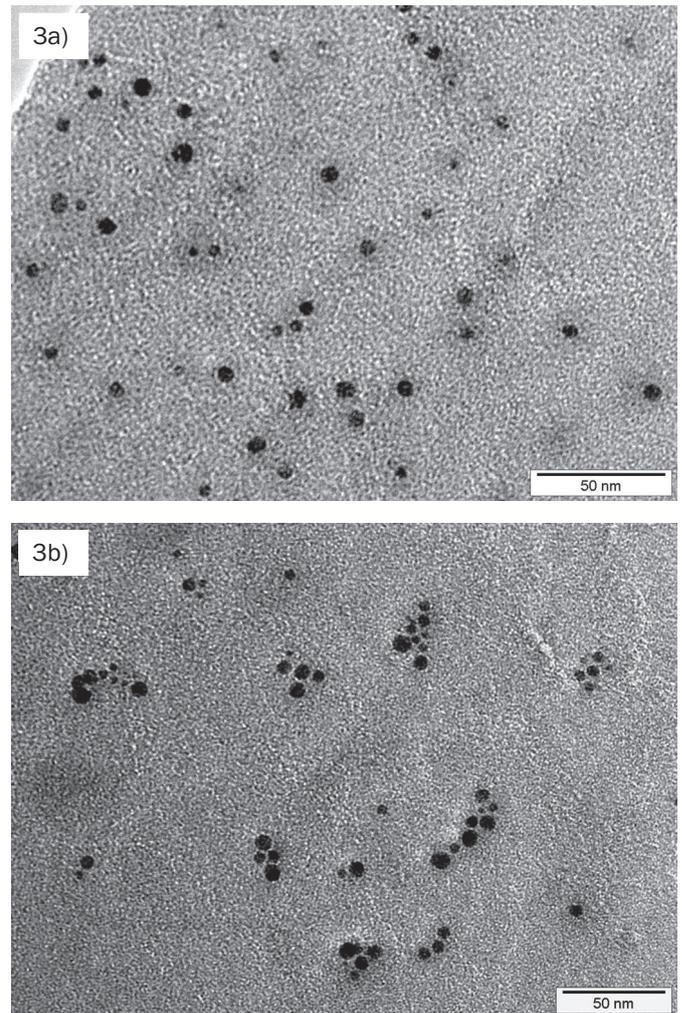


Abbildung 3: TEM Bilder zu den Plasmaexperimenten in Abbildung 2; Kupferpartikel aus $\text{CuCl}/[\text{BMIm}]\text{dca}$ (3a) Kupferpartikel aus $\text{CuCl}_2/[\text{BMIm}]\text{dca}$ (3b) (Aus Ref. [24] entnommen, mit Genehmigung von John Wiley and Sons © 2011)

liegt im Bereich von Partikeln, die in wässrigen Elektrolyten mittels Plasma hergestellt wurden [36]. Nanopartikel, die im Volumen durch chemische Reduktion gewonnen wurden, oder Partikel, die durch Sputtern im Vakuum auf die IL-Oberfläche entstanden sind, weisen meistens einen mittleren Durchmesser kleiner als 10 nm auf [6-37,38].

HALBLEITERNANOPARTIKEL

Man kann nun die berechtigte Frage stellen, warum die Plasmaelektrochemie eine mögliche Alternative für die Herstellung von Nanopartikeln sein soll, wenn alternative Verfahren vergleichbare Ergebnisse liefern. Das Interessante an der Plasmamethode in Kombination mit ionischen Flüssigkeiten ist die Chance, mit diesem Verfahren Halbleiternanopartikel zu erzeugen. Mit den anderen Methoden scheint dieses Ziel deutlich schwieriger erreichbar zu sein. Auf elektrochemischen Wege konnten ja bereits kristalline Germanium- bzw. Siliziumschichten abgeschieden werden [39,40]. Eine der Herausforderungen ist zurzeit, geeignete Halbleiterprekursor-

ren zu finden, die einen niedrigen Dampfdruck besitzen und somit eine Plasmabehandlung möglich machen. Oder man muss vorhandene Prekursoren mit hohem Dampfdruck, wie z.B. SiCl_4 , so dem Prozess zuführen, dass immer genug Substanz an der Grenzfläche zur Verfügung steht und nicht durch die Vakuumpumpe aus der Lösung entfernt wird. Die ersten Versuche in Clausthal fanden mit Siliziumtetraiodid statt. Siliziumtetraiodid liegt im Gegensatz zu SiCl_4 als Feststoff vor und hat dementsprechend einen niedrigeren Dampfdruck. Die Plasmawechselwirkung mit SiI_4 gelöst in $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ ergab Partikel, die eindeutig mittels TEM nachgewiesen werden konnten, allerdings sich nicht als stabil erwiesen [41]. Deswegen gehen wir davon aus, dass subvalente Siliziumspezies ($\text{Si}_{x>1, y<4}$) entstanden sind. Untermauert wird diese Erklärung durch Experimente der Arbeitsgruppe von Andreas Bund (TU Ilmenau), die bei der elektrochemischen Abscheidung auf einer Quarzmikrowaage kein elementares Silizium nachweisen konnten [42]. Falls in Zukunft endgültig der Nachweis erbracht werden sollte, dass es sich wirklich um subvalente Spezies, insbesondere um Siliziummonohalogenide, handeln würde, so könnte sich dieser anscheinende „Fehlschlag“ vielleicht doch noch als Gewinn erweisen. In der Anorganischen Chemie ist es nämlich sehr schwierig, Monohalogenide von Silizium bzw. Germanium herzustellen [43]. Nach den zunächst wenig zielführenden Versuchen mit Siliziumtetraiodid, haben wir uns zunächst dem Germanium zugewandt. Mit dem Germanium-Dioxankomplex ($\text{GeCl}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) liegt ebenfalls ein Feststoff mit niedrigem Dampfdruck vor [44]. Mit diesem Komplex konnte, im Gegensatz zu SiI_4 , elektrochemisch Germanium abgeschieden werden. Damit ist er ein guter Kandidat für die Plasmaelektrochemie. Die Versuche mit $\text{GeCl}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ gelöst in $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$ führten zur Bildung von stabilen Partikeln in der Größenordnung von 50 nm. Es hat sich zudem gezeigt, dass eine Erwärmung der Flüssigkeit zu einer besseren Löslichkeit des Komplexes führt. Des Weiteren führt eine Temperaturerhöhung zur Absenkung der Viskosität der Flüssigkeiten, somit konnte gleichzeitig der Einfluss der Viskosität auf das Wachstumsverhalten der Partikel untersucht werden. Leider konnte bis jetzt noch nicht herausgefunden werden, wie sich die Größe der Partikel eindeutig beeinflussen lässt. Die ausgewerteten TEM Bilder zeigen zwar die Bildung von vermehrt kleineren Partikeln bei höheren Temperaturen, es treten aber zusätzlich auch größere Partikel als bei Raumtemperatur auf. Dies legt den Schluss nahe, dass Wachstumsprozesse auf mehreren Zeitskalen stattfinden müssen: Einmal das Wachstum direkt während des Plasmaprozesses an der Grenzfläche und dann ein weiterer Wachstumsschritt, wenn der Primärpartikel die Grenzfläche verlassen hat. Anzeichen für unterschiedliche Wachstumsprozesse finden sich ebenfalls bei Untersuchungen an Partikeln, die durch Sputtern in ILs hergestellt wurden [38].

Eine XPS Analyse ist beispielhaft in Abbildung 4 gezeigt. Zu sehen sind Detailspektren der Germanium 2p Peaks. Betrachtet wird im Folgenden jeweils nur der $\text{Ge } 2p_{3/2}$ Peak bei ca. 1220 eV. Im oberen Spektrum ist bei 1220,2 eV nur eine $\text{Ge } 2p_{3/2}$ Struktur zusehen. Die energetische Lage des Peaks spricht für die Oxidationsstufe Ge^{2+} , wie sie auch im Dioxan-komplex vorliegt. Vergleicht man nun dieses Spektrum mit dem mittleren der plasmabehandelten Probe, so fällt auf,

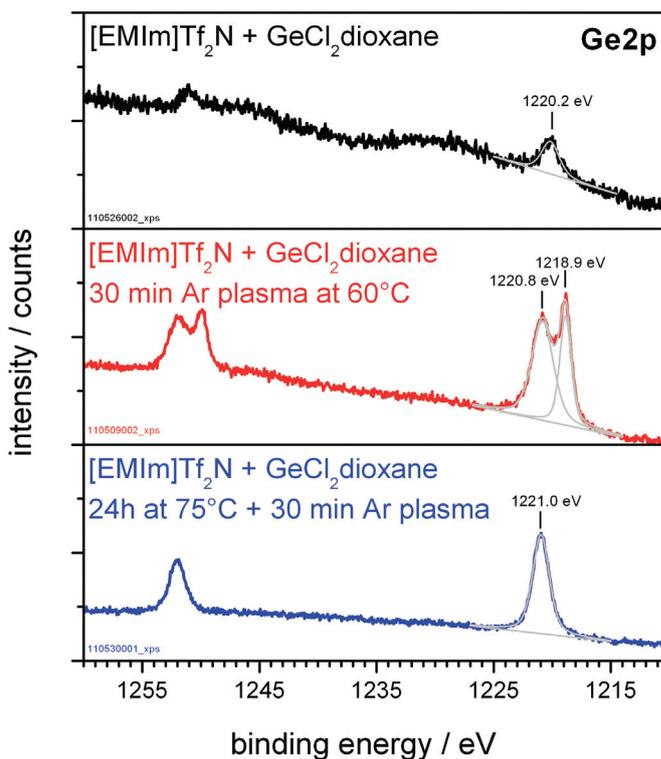


Abbildung 4: XPS Detailspektren, für unterschiedlich behandelte Proben, der Germanium 2p Peaks ($\text{Ge } 2p_{3/2}$ bzw. $\text{Ge } 2p_{1/2}$; Messung durchgeführt an der TU Ilmenau, AG S. Krischok). Oberes Spektrum: Messung an der unbehandelten Lösung des Germanium-Dioxankomplexes in $[\text{EMIm}]\text{Tf}_2\text{N}$. Der $\text{Ge } 2p_{3/2}$ Peak liegt bei 1220,2 eV und der $\text{Ge } 2p_{1/2}$ bei ca. 1251 eV. Das mittlere Spektrum zeigt die Messung an der, bei 60 °C, plasmabehandelten Lösung. Im Vergleich zum oberen Spektrum ist eine Aufspaltung der Germaniumpeaks zu sehen, mit einer Komponente des $\text{Ge } 2p_{3/2}$, die zu niedriger Bindungsenergie (1218,9 eV) verschoben ist, und einer, die zu höherer Energie verschoben ist. Unteres Spektrum: Messung an der plasmabehandelten Lösung, die vor dem Plasma 24 Std. bei 75 °C geheizt wurde. Hier sind wieder nur zwei Germanium Peaks zu erkennen, die aber, im Vergleich zur unbehandelten Probe, zu höherer Bindungsenergie verschoben sind.

dass sich der $\text{Ge } 2p_{3/2}$ Peak in 2 Komponenten aufgespalten hat. Die Komponente, die sich zur niedrigen Bindungsenergie verschoben hat, ist ein Beweis dafür, dass mindestens eine Reduktion von Ge^{2+} zu Ge^{1+} stattgefunden haben muss. Die Komponente bei höherer Bindungsenergie zeigt aber zusätzlich eine Oxidationsreaktion zu wahrscheinlich Ge^{4+} an. Die Probe, die vor der Plasmabehandlung längere Zeit geheizt wurde, weist nur den $\text{Ge } 2p_{3/2}$ Peak für Ge^{4+} auf. Das bedeutet, die erhöhte Temperatur führt zu einer chemischen Reaktion des Komplexes in der ionischen Flüssigkeit. Dies ist natürlich für eine detaillierte Analyse der Plasmachemie eher hinderlich, zumal die Proben bei unserem jetzigen Aufbau beim Transport von der Handschuhbox immer zumindest kurzzeitig mit Sauerstoff in Kontakt kommen. Aus diesem Grund haben wir unsere Plasmazelle so modifiziert, dass wir die Prekursoren wie Siliziumtetrachlorid dem Plasmaprozess kontinuierlich zufügen können. Dafür wurde ein Gaseinlass unterhalb der IL-Plasma-Grenzfläche angefügt (siehe Abb. 5). Durch diesen Einlass wird dem Gefäß Argon zugeführt, welches zuvor durch SiCl_4 geleitet wurde. Die eingeleiteten Moleküle können dann direkt an der Oberfläche reduziert werden. Die ersten Versuche lieferten schon erfolgversprechende Resultate, so dass wir dem Ziel, Halbleiternanopartikel erzeugen zu können, einen deutlichen Schritt näher gekommen sind.



Abbildung 5: Modifizierte Plasmazelle für Experimente mit z.B. SiCl_4

AUSBLICK

Dieser Artikel sollte einen kurzen Einblick in die Möglichkeiten der Plasmaelektrochemie in ILs geben. Es zeigt sich, dass noch viel Arbeit vor uns liegt, um die ablaufenden Prozesse besser verstehen zu können. Ein Vorteil von Ionischen Flüssigkeiten ist, dass mögliche Teilreaktionen, wie z.B. die Wechselwirkung von Elektronen mit ILs, experimentell einfacher realisierbar sind. Es ist im Gegensatz dazu sehr aufwendig, ein wässriges System einem Elektronenstrahl auszusetzen. Ein weiterer Pluspunkt ist die Vielzahl an Analysetechniken die bei ILs angewendet werden können. Bedingt durch den niedrigen Dampfdruck sind die vakuumbasierten Methoden in der Regel problemlos einsetz-

bar. Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist heute bereits eine Routinemethode bei der Untersuchung von IL-Oberflächen [7]. Somit ist, bei der richtigen Wahl der Ausgangsstoffe, sowohl die Synthese als auch die Analyse unter sehr kontrollierbaren Bedingungen möglich. Diese Aspekte werden uns helfen, noch detailliertere Einblicke in die Wechselwirkung von Plasmen mit ionischen Flüssigkeiten und darin gelösten Stoffen zu erhalten. In Zukunft werden aber noch weitere Variationsmöglichkeiten dazukommen. Bis jetzt z.B. blieb der Einfluss der Gasart ziemlich unbeachtet. Zum überwiegenden Teil wurde Argonplasma verwendet. Die Hatakeyama Gruppe hat Untersuchungen mit Wasserstoffplasma durchgeführt und konnten damit zeigen, dass die Ausbeute an erhaltenen Goldpartikeln erhöht wurde [15]. Eine interessante Frage ist auch, ob es möglich ist, Legierungen oder Verbindungen mit der Plasmaelektrochemie zu generieren. T.A. Kareem und A.A. Kaliana haben vor kurzem über die Herstellung von Zinksulfidpartikeln in $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ durch Plasmawechselwirkung berichtet [45]. Der Schwerpunkt muss aber zunächst darauf liegen, die bisherigen Erkenntnisse durch weitere Untersuchungen zu erweitern, damit man die entscheidenden Schritte des Partikelwachstums aufklären kann. Denkt man an zukünftige industrielle Anwendungen der Plasmaelektrochemie, so muss der Forschungsraum auf weitere Plasmaarten wie z.B. Atmosphärenplasmen ausgedehnt werden. Diese Punkte zeigen exemplarisch, dass zukünftig viele spannende Experimente anstehen.

DANKSAGUNG

Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Frank Endres und allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre Unterstützung. Hervorzuheben sind Mareike Brettholle und Norman Spitzcok von Brisinski. Sie haben die Versuche aufgebaut, die Plasmazellen kontinuierlich verbessert und die Clausthaler Experimente durchgeführt. Jürgen Janek, Manuel Pölleth, Markus Göttlicher, Angela Ulbrich und Stefan Krischok sei für die Kooperation gedankt. Zum Schluss danke ich der DFG für die Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1191 „Ionische Flüssigkeiten“.

REFERENZEN

- [1] J. Gubkin, *Ann. Phys.*, 1887, **32**, 114-115.
- [2] A. Hickling und M.D. Ingram, *J. Electroanal. Chem.*, 1964, **8**, 65-81
- [3] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews und S. J. Dowey, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, **122**, 73-93.
- [4] C. Richmonds und R. Mohan Sankaran, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 131501.
- [5] D. Mariotti, J. Patel, V. Svrcek und P. Maguire, *Plasma Process. Polym.*, 2012, DOI: 10.1002/ppap.201200007
- [6] S. Kuwabata, T. Tsuda, und T. Torimoto, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3177-3188.
- [7] K. R. J. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier und H.-P. Steinrück, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 5158-5190.
- [8] *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed.; Wasserscheid, P., Welton, T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008.

- [9] F. Endres und S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 2101-2116.
- [10] N. V. Plechkova und K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123-150.
- [11] J. D. Scholten, B. C. Leal und J. Dupont, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 184-200.
- [12] S. A. Meiss, M. Rohnke, L. Kienle, S. Zein El Abedin, F. Endres und J. Janek, *ChemPhysChem*, 2007, **8**, 50-53.
- [13] S. Zein El Abedin, M. Pölleth, S. A. Meiss, J. Janek und F. Endres, *Green Chem.*, 2007, **9**, 549-553.
- [14] J. Janek, M. Rohnke, M. Pölleth und S. A. Meiss, *Plasma electrochemistry with ionic liquids*, In *Electrodeposition from Ionic Liquids*; Endres, F., MacFarlane D., Abbott, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008; p. 259-285
- [15] K. Baba, T. Kaneko und R. Hatakeyama, *Appl. Phys. Express*, 2009, **2**, 035006.
- [16] M. Brettholle, O. Höfft, L. Klarhöfer, S. Mathes, W. Maus-Friedrichs, S. Zein El Abedin, S. Krischok, J. Janek und F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1750-1755.
- [17] Y. B. Xie und C. L. Liu, *Plasma Process. Polym.*, 2008, **5**, 239-245.
- [18] K. Baba, T. Kaneko und R. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 201501.
- [19] Z. Wei und C. L. Liu, *Materials Letters*, 2011, **65**, 353-355.
- [20] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2003, **23**, 1-46.
- [21] T. Kaneko, K. Baba und R. Hatakeyama, *Plasma Phys. Controlled Fusion*, 2009, **51**, 124011.
- [22] T. Kaneko, Q. Chen, T. Harada und R. Hatakeyama, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2011, **20**, 034014.
- [23] M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho und A. M. Fernandes, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 3744-3749.
- [24] N. Kulbe, O. Höfft, A. Keppler, S. Zein El Abedin, S. Krischok, J. Janek, M. Pölleth und F. Endres, *Plasma Process. Polym.*, 2011, **8**, 32-37.
- [25] Q. Chen, T. Kaneko und R. Hatakeyama, *Appl. Phys. Express*, 2012, **5**, 086201.
- [26] J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3225-3231.
- [27] E. Bossé, L. Berthon, N. Zorz, J. Monget, C. Berthon, I. Bisel, S. Legand und P. Moisy, *Dalton Trans.*, 2008, 924-931.
- [28] T. Tsuda, S. Seino und S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, 2009, 6792-6794.
- [29] A. Keppler, M. Himmerlich, T. Ikari, M. Marschewski, E. Pachomow, O. Höfft, W. Maus-Friedrichs, F. Endres und S. Krischok, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 1174-1181.
- [30] T. Kaneko, K. Baba, T. Harada und R. Hatakeyama, *Plasma Process. Polym.*, 2009, **6**, 713-718.
- [31] S. Z. E. Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter und F. Endres, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 1535-1543.
- [32] M. Y. Deng, P. Y. Chen, T. I. Leong, I. W. Sun, J. K. Chang und W. T. Tsai, *Electrochem. Commun.*, 2008, **10**, 213-216.
- [33] A. Imanishi, S. Gonsui, T. Tsuda, S. Kuwabata und K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 14823-14830.
- [34] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. S. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund und S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 1724-1732.
- [35] O. Höfft und F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 13472-13478.
- [36] T. A. Kareem und A. A. Kaliani, *Ionics*, 2012, **18**, 315-327.
- [37] K. Richter, A. Birkner und A.-V. Mudring, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 7136-7141.
- [38] E. Vanecht, K. Binnemans, S. Patskovsky, M. Meunier, J. W. Seo, L. Stappers und J. Fransaer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5662-5671.
- [39] F. Endres und S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, **4**, 1649-1657.
- [40] S. Z. El Abedin, N. Borissenko und F. Endres, *Electrochem. Commun.*, 2004, **6**, 510-514.
- [41] A. A. Aal, R. Al-Salman, M. Al-Zoubi, N. Borissenko, F. Endres, O. Höfft, A. Prowald und S. Zein El Abedin, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 10295-10305.
- [42] A. Ispas und A. Bund, private Mitteilung
- [43] A. Schnepf und R. Köppe; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 2914-2918.
- [44] V. Ya. Lee, A. A. Basova, I. A. Matchkarovskaya, V. I. Faustov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, R. D. Rakhimov und K. P. Butin, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **499**, 27-34.
- [45] T. A. Kareem und A. A. Kaliani, *J. Plasma Physics*, 2012, **78**, 189-197.