

## Diplomarbeit

# Plasmaelektrochemische Herstellung von metallischen Nanopartikeln in Ionischen Flüssigkeiten

### Aufbau und Inbetriebnahme der Apparatur

Bearbeiter: Mareike Brettholle

Zeitraum: Okt. 2006 bis Nov. 2007

Methodik: Plasmaelektrochemie, XPS, EDX, REM, TEM, P(C)CS, Zyklische Voltammetrie

Betreuer: PD Dr. W. Maus-Friedrichs  
Prof. Dr. F. Endres



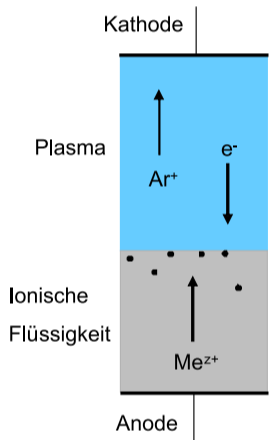
### Einleitung:

Ionische Flüssigkeiten (ILs) bestehen ausschließlich aus Ionen und besitzen einen Schmelzpunkt unter 100°C. Durch ihre einzigartigen Eigenschaften wie vernachlässigbarer Dampfdruck, weites elektrochemisches Fenster von bis zu 7V, hohe ionische Leitfähigkeit, gute Lösungseigenschaften für organische Lösemittel und Salze, mögliche Stabilisierung von Nanopartikeln etc. sind sie von großem Interesse für eine Vielzahl von Anwendungen [1]. Hervorgehoben sei hierbei die Verwendung als Elektrolyt in der Elektrochemie, denn elektrochemische Abscheidungen von metallischen oder Halbleiterschichten sind hier meist mikro- oder nanokristallin [2].

Die Plasmaelektrochemie mit Ionischen Flüssigkeiten bietet in diesem Zusammenhang ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von metallischen Nanopartikeln [3]. In dieser Diplomarbeit wurde eine entsprechende Apparatur aufgebaut und zunächst Kupferpartikel in zwei verschiedenen Flüssigkeiten, 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfon)amid ([EMIm] Tf<sub>2</sub>N) und 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluormethylsulfon)amid ([BMP]Tf<sub>2</sub>N), hergestellt.

Aufgrund des sehr geringen Dampfdrucks der Ionischen Flüssigkeiten ist es sogar möglich, Untersuchungsmethoden zu verwenden, die UHV-Bedingungen benötigen [4]. In dieser Arbeit waren dies TEM und XPS.

## Messungen / Ergebnisse

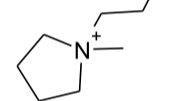
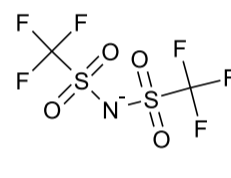
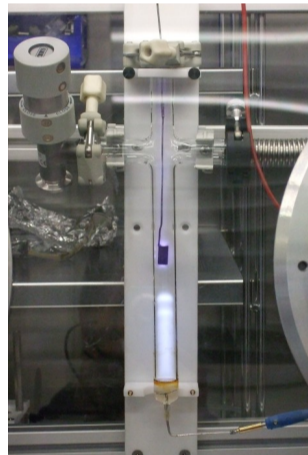


### Versuchsaufbau:

- DC Plasma [5] in Handschuhbox
- Argon der Boxatmosphäre wird für das Plasma verwendet

### Prinzip:

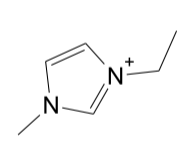
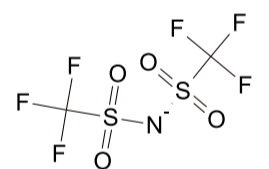
- das Plasma ist gasförmige Elektrode an der Oberfläche der Ionischen Flüssigkeit
- die Precursor (Kupfer-Ionen) werden durch die freien Elektronen des Plasmas reduziert



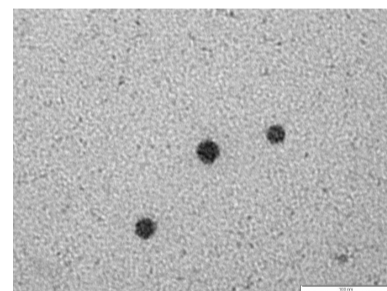
Links ist der zeitliche Verlauf eines Plasmaexperiments mit [BMP]Tf<sub>2</sub>N abgebildet. Unmittelbar nach dem Zünden der Glimmentladung bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkle Schicht, die langsam nach unten wächst.

Die Partikelgrößenanalyse wurde mittels TEM, REM und PCS durchgeführt und ergab Durchmesser um 30nm.

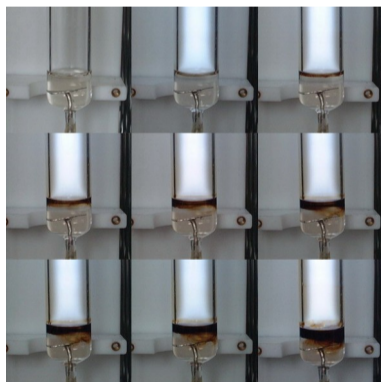
Zur Analyse der Partikelzusammensetzung dienten XPS-Messungen. Hierfür wurden die Partikel mit Aceton und Acetonitril aus der IL herausgewaschen. Im UHV wurde außerdem versucht, die Partikel durch Sputtern und Heizen weiter zu reinigen.



Die Kupferionen werden elektrochemisch mittels anodischer Kupferauflösung in die Ionischen Flüssigkeiten eingebracht.

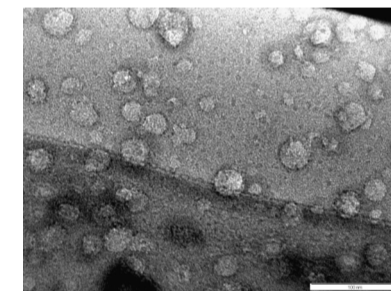
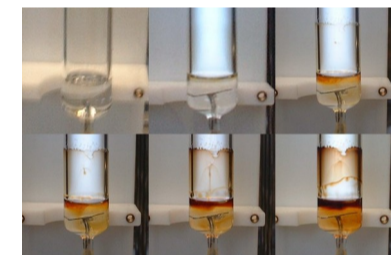
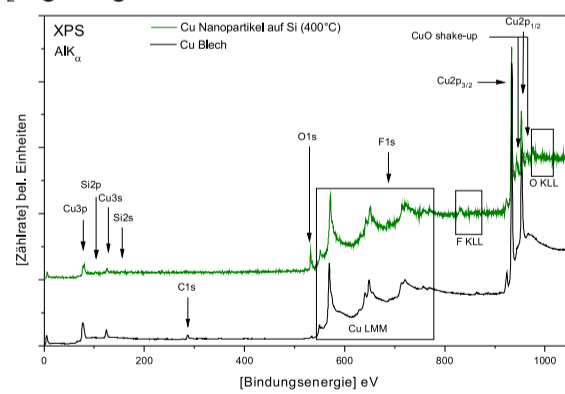


Links ist der zeitliche Verlauf eines Plasmaexperiments in [EMIm]Tf<sub>2</sub>N gezeigt.

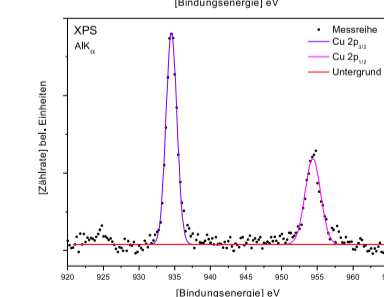
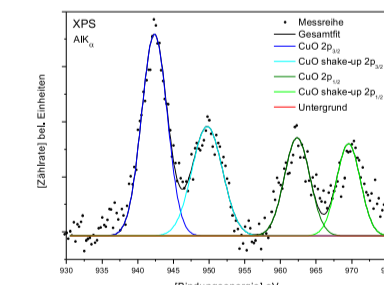


rechts oben: TEM-Aufnahme der Kupferpartikel in der IL. Es ergab sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von 11nm.

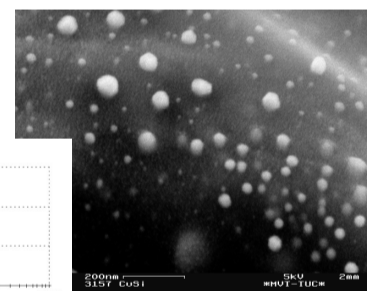
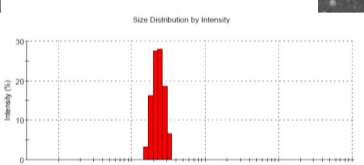
Das XPS-Übersichtsspektrum zeigt den Vergleich der (geheizten und somit reduzierten) Kupferpartikel auf einem Siliziumsubstrat mit einem reinen Kupferblech.



oben: TEM-Aufnahme der Partikel in der IL

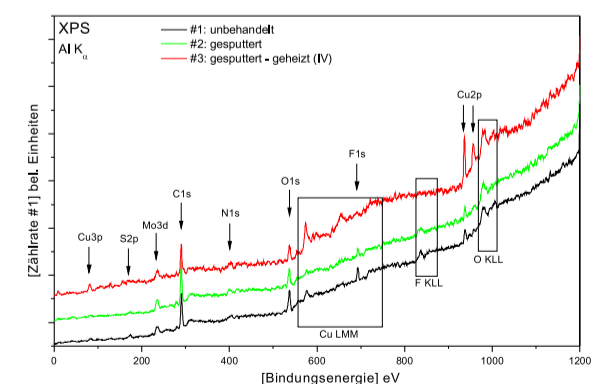


unten: PCS an Partikeln in der IL



oben rechts: REM-Aufnahme der gewaschenen Partikel

unten: Übersichts- und Detailspektren [6] der gewaschenen Partikel vor und nach dem Heizen im UHV



## Ausblick

In der Zukunft soll, eventuell durch ein verbessertes Zelldesign, die Partikelausbeute gesteigert werden. Dies ist insbesondere für XRD-Messungen notwendig, durch welche Informationen über die Kristallinität der Partikel erhalten werden können.

Für weitere XPS-Messungen müssen verbesserte Reinigungsprozeduren gefunden werden, die die Verunreinigungen der Nanopartikel mit Bestandteilen der Ionischen Flüssigkeiten minimieren. Auch die Probenpräparation für TEM-Messungen muss verbessert werden, um hochauflösende Aufnahmen zu erzielen. Generell muss die Reproduzierbarkeit der Messungen gesteigert werden.

Darüber hinaus sollen Partikel in einigen weiteren ILs hergestellt werden, um den Einfluss der Flüssigkeiten auf Form, Größe und Zusammensetzung der Partikel zu untersuchen.

Langfristiges Ziel ist es jedoch, Halbleiternanopartikel herzustellen. Eine modifizierte Apparatur hierfür befindet sich bereits im Aufbau.

## Literaturverzeichnis (Auszug)

- [1] F. Endres, S. Zein El Abedin, Phys. Chem. Chem. Phys., 8 (2006) 2101
- [2] S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q. X. Liu, F. Endres, Electrochim. Acta, 52 (2007) 2746
- [3] S. A. Meiss, M. Rohnke, L. Kienle, S. Zein El Abedin, F. Endres, J. Janek, Chem. Phys. Chem., 8 (2007) 50
- [4] O. Höfft, S. Bahr, M. Himmerlich, S. Krischok, J. A. Schaefer, V. Kemper, Langmuir, 22 (2006) 7120
- [5] Yu. P. Raizer, Gas Discharge Physics, Springer-Verlag, 1997
- [6] G. Schön, Surf. Sci., 35 (1973) 96