

Ein Kupfer-Organo-sol mit wohldefinierter Morphologie**

Von Andrew C. Curtis, Daniel G. Duff, Peter P. Edwards*, David A. Jefferson*, Brian F. G. Johnson*, Angus I. Kirkland und Andrew S. Wallace

Kolloide Metallpartikel, besonders solche, die eine wichtige Rolle bei kommerziellen katalytischen Prozessen spielen, sind nach wie vor von wissenschaftlichem Interesse. Obwohl man erst kürzlich zeigen konnte^[1,2], daß man auch mit konventionellen chemischen Verfahren Proben erhält, die sich wie die durch Vakuumverdampfung^[3] oder Imprägnierungs-Reduktions-Methoden^[4] zugänglichen für strukturelle Studien eignen, so ist doch die totale Kontrolle über die Morphologie der Partikel noch äußerst schwierig. Wir berichten hier über die Herstellung eines polymer-ge-schützten Kupfer-Organo-sols, das einen hohen Prozentsatz an Teilchen mit eng eingegrenzter Partikelgröße und wohldefinierter Morphologie aufweist.

Bei der Reduktion von Kupfer(II)-acetat mit Hydrazinhydrat in siedendem Acetonitril bei 80°C unter Inertgas erhielten wir in Gegenwart von Poly(vinyl-2-pyrrolidon) als Stabilisator ein tiefrotes Kupfersol, das keinen merkli-

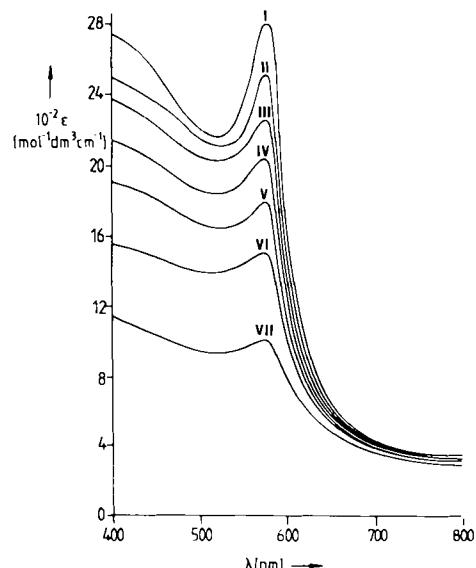


Abb. 1. Absorptionsspektren des frisch hergestellten Sols (Kurve I, $\lambda_{\max} = 575 \text{ nm}$) sowie des Sols nach teilweiser Oxidation (Kurven II-VII).

chen Tyndall-Effekt zeigte. Für weitere Untersuchungen überführten wir es in eine Trockenbox mit Argonatmosphäre; unter diesen Bedingungen ist es unbegrenzt stabil (keine Aggregatbildung). Abbildung 1 zeigt ein typisches Absorptionsspektrum des Kupfersols (Kurve I). Das Maximum liegt bei 575 nm, was gut mit dem Wert übereinstimmt, der nach der Theorie von Mie^[5] vorausgesagt wird.

* Dr. P. P. Edwards, A. C. Curtis, D. G. Duff, Dr. D. A. Jefferson, Dr. B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, A. S. Wallace
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England)

** Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC), von British Alcan (A. I. K.), von der Ciba-Geigy (A. S. W.), von ICI (A. C. C.) sowie von Johnson Matthey (D. G. D.) gefördert.

Der Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum ist mit $\epsilon_{\max} = 2803 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ um mehr als eine Größenordnung größer als derjenige der ursprünglichen Kupfer(II)-acetat-Lösung ($\epsilon_{\max} = 111 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ bei ca. 668 nm). Nach eingeschränktem Luftzutritt verblaßten die auf diese Weise hergestellten Sole allmählich; ihr Absorptionsmaximum blieb konstant, der Extinktionskoeffizient nahm ab (Kurven II bis VII in Abb. 1).

Mit niedrig auflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnten viele Teilchen mit annähernd sechseckigem Umriß nachgewiesen werden, die im folgenden einfach „Sechsecke“ genannt werden. Die Mehrheit war exakt sechseckig, doch beobachteten wir auch wenige Teilchen mit abgestumpftem dreieckigem Umriß. Die durchweg kontrastarmen Sechsecke zeigten keinerlei innere Struktur (Abb. 2). Beim Neigen der Probe gegen den

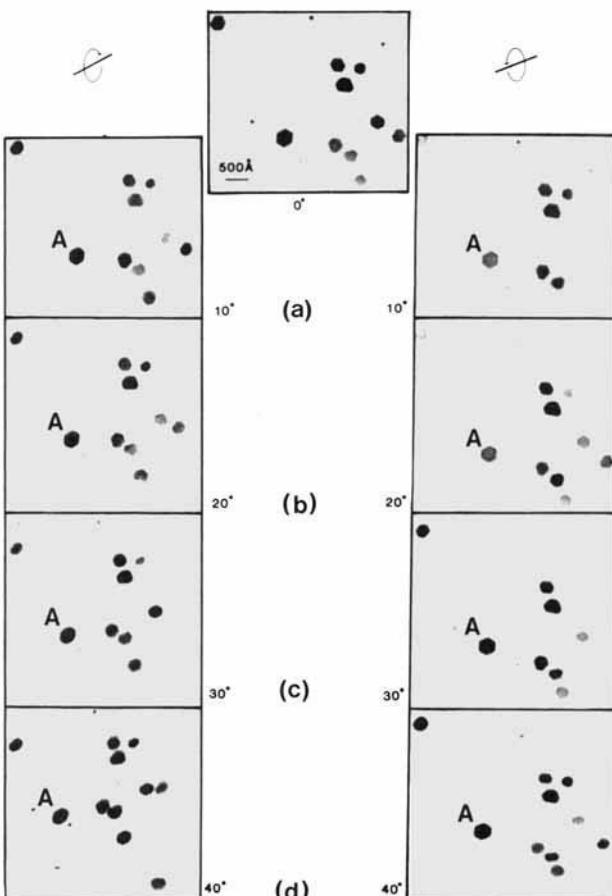


Abb. 2. Typische TEM-Aufnahmen des Sols bei unterschiedlichen Neigungswinkeln der Probe. Es ist deutlich zu erkennen, daß die perspektivische Verzerrung des Umrisses von Partikel A mit größer werdendem Neigungswinkel zunimmt. a) ± 10°, b) ± 20°, c) ± 30°, d) ± 40°.

Elektronenstrahl wurde der Umriß der Teilchen perspektivisch verzerrt (siehe Partikel A in Abb. 2a-d); dies deutet darauf hin, daß es sich bei ihnen um Plättchen handelt. Eine Vermessung von Aufnahmen verschieden stark geneigter Proben ergab im Rahmen der Meßfehler^[6,7], die durch variierenden Defokus der Objektivlinse, unterschiedliche Probendicke und Rest-Astigmatismus je nach Neigungsgrad verursacht wurden, für die Sechsecke ein Verhältnis Dicke/Durchmesser von 0.2. Die Projektionen der übrigen Teilchen waren annähernd elliptisch, wobei

viele von ihnen eine streifige Struktur zeigten, was auf eine Parallel-Verzwilligung hindeutet^[2].

Eine Detailanalyse der niedrig aufgelösten Aufnahmen (Abb. 2a) ergab für die Sechsecke, die ca. 75% aller Teilchen ausmachen, einen mittleren Durchmesser von 270 Å und einen Variationskoeffizienten C_v von 28% ($C_v = \sigma/d \times 100$, wobei σ die Standardabweichung der gemessenen Durchmesser und d den mittleren Teilchendurchmesser bezeichnet), für die elliptischen Partikel einen äquivalenten Kreisdurchmesser von 100 Å und $C_v = 50\%$ (Abb. 3).

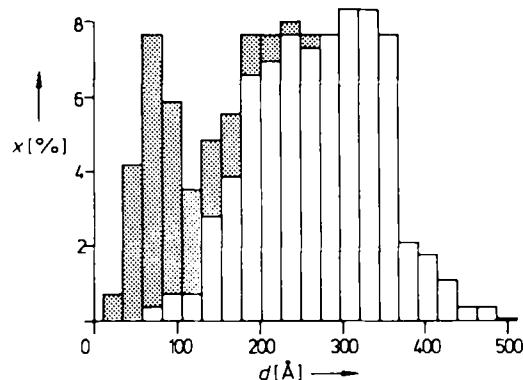


Abb. 3. Größenverteilung der Partikel im Sol. Die leeren Balken beziehen sich auf die „Sechsecke“, die punktierten Balken auf die elliptischen Partikel. Der mittlere Partikeldurchmesser aller Teilchen ist 226 Å, und C_v beträgt 45%.

Bei hoher Auflösung konnte man bei geeigneter Orientierung der Partikel im Abstand von 2.56 Å dünne Fransen auf der gesamten Oberfläche der Plättchen (Abb. 4a) erkennen, die in einem Winkel von 60° gegen die Oberfläche geneigt waren. Das optische Beugungsmuster dieser Aufnahmen (Abb. 4b) stützt die Annahme, daß die Partikel in {111}-Richtung ausgerichtet sind und daß die Fransen den formal verbotenen {110}-Beugungsmaxima entsprechen. Das kann drei Ursachen haben, wobei die ersten zwei durch die dritte noch verstärkt werden können: 1) Die Partikel bestehen aus dichtest gepackten Schichten, deren Anzahl kein Vielfaches von 3 ist, und durchbrechen so die Bedingungen für systematische Auslöschen, die für ein Metallstück gelten. 2) Aufgrund der extrem kleinen Schichtdicke der Kristalle treten von Null verschiedene Laue-Zonen-Effekte^[8, 9] auf. 3) Es treten Stapelfehler und Verzwilligungen parallel zur Plättchenoberfläche auf. Kürzlich konnten Packungsfehler an Gold- und Silberplättchen durch Struktur-Imaging^[8–10] direkt nachgewiesen werden, was die Annahme ähnlicher Erscheinungen bei Kupferplättchen nahelegt. In Gold- und Silbersolen mit teilweiser Aggregatbildung fand man einige Plättchen mit {110}-Orientierung; analoge Untersuchungen an den Kupfer-Sechsecken waren nicht möglich, da es nicht gelang, dieses Sol zur Aggregatbildung zu veranlassen. Weder durch Abdampfen des Lösungsmittels noch durch Beimischung eines mischbaren Lösungsmittels wie Diethylether, in dem das Polymer unlöslich ist, wurden geeignete aggregierte Proben erhalten. Die letztgenannte Methode führte zur Eintrübung der Proben. TEM-Untersuchungen zeigten, daß diese viele gut separierte Teilchen neben in einer Polymermatrix eingebetteten Partikelklumpen enthielten; doch selbst in diesen Klumpen waren keine direkten Partikelkontakte zu erkennen. Obwohl einige der in ihnen enthal-

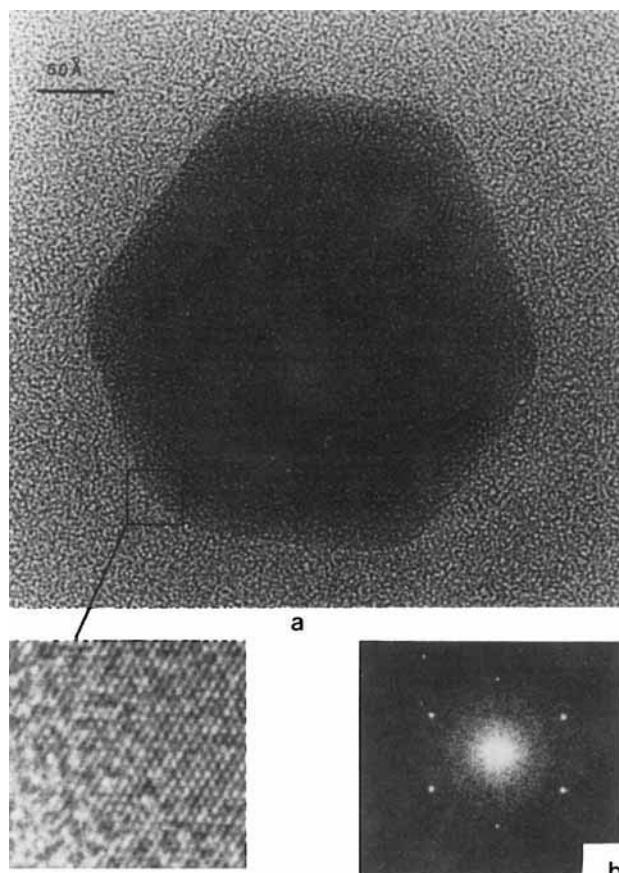


Abb. 4. a) Eine hochauflösende Aufnahme eines Plättchens in {111}-Orientierung mit zwei Sätzen von {110}-Fransen auf der gesamten Oberfläche. b) Optisches Beugungsmuster der Aufnahme in Abb. 4a.

tenen Sechsecke möglicherweise {110}-Orientierung besaßen, waren diese für Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenmikroskopie nicht geeignet, denn sie waren in Folge eines Polymerabbaus durch große Mengen Kohlenstoff verunreinigt.

Kupferplättchen in kolloider Lösung waren bisher nicht bekannt, wohl aber Plättchen aus kolloidem Gold, die in langsam gewachsenen Solen vorliegen^[11, 12]. Diese könnten zwar durch floßartiges Wachstum über die Aggregatbildung von Keimen entstehen^[13], üblicherweise wird ihre Bildung jedoch als selektives Wachstum über Nicht-{111}-Flächen auf einem nicht radial verzwilligten Keim nach der Kossel-Stranski-Theorie des flächenselektiven Kristallwachstums^[14] beschrieben. Möglicherweise wird die Selektivität durch Protonenabsorption auf den {111}-Flächen noch erhöht, indem sie ein Wachsen in dieser „normalen“ Richtung verhindert^[15]. Goldsole bestehen neben den Plättchen meist aus einer großen Anzahl dekaedrischer und ikosaedrischer, mehrfach verzwilligter Partikel (Multiple Twinned Particles, MTPs)^[1, 11]; diese entwickeln sich – analog zu den Plättchen – unter den Bedingungen langsamen Wachstums aus kleinen MTPs zu nahezu perfekten dekaedrischen und ikosaedrischen, durch {111}-Flächen begrenzten Körpern, die wenig oder keine Wulff-Facetierung aufweisen^[16]. Ihr Fehlen in dem von uns untersuchten Sol weist darauf hin, daß hier die Keime in der Standardform einer dichtesten Packung vorlagen. In bereits früher in Methanol hergestellten Kupfersolen^[2] wurden zwar MTPs beobachtet, doch in weitaus kleinerer Zahl als in typischen Gold- und Silberkolloiden. EXAFS sehr kleiner Kupfercluster in Argon^[17] ließen tatsächlich kuboktaedrische Strukturen (abgeleitet aus einer fcc-Packung) für

Cluster mit nur 13 Atomen erkennen, obwohl nach Rechnungen Ikosaeder und ikosaedrische MTPs für sehr kleine Partikel die Körper mit der niedrigsten Energie sind^[18-20]. Die geringere Wachstumsgeschwindigkeit im vorliegenden Sol, verglichen mit den Solen in Methanol, könnte auf der Bildung einer stabilen Kupfer(I)-Zwischenstufe, des farblosen Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-Komplexes, beruhen^[21]. Hierin könnte auch die Ursache für die geringe Anzahl an Keimen (und die somit größeren Partikel) sowie für die bei diesem Sol beobachteten kinetisch kontrollierten Wachstumsformen liegen. Außerdem könnte die Diffusion von Reagentien zur {111}-Fläche durch eine flächenselektive Vernetzungsreaktion des Polymers durch Acetonitril behindert werden.

Wie schon erwähnt, trat, anders als bei ungeschützten Kupfer-Organosolen^[2], beim Abdampfen des Lösungsmittels unter Inertgas keine Aggregatbildung und ein damit verbundener Farbwechsel von rot nach grün auf. Das Sol konnte selbst nach vollständiger Trocknung wieder vollständig redispersiert werden. Durch 30minütiges Erhitzen des getrockneten Sols entstand jedoch ein roter Film, der sich weder in Methanol noch in Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, THF, Wasser oder Acetonitril löste.

Eine TEM-Aufnahme dieses Films zeigte sowohl sphärische als auch abgerundete hexagonale Partikel, die weder eine innere Struktur noch erkennbare Spannungskontraste aufwiesen. Abbildung 5a zeigt eine typische TEM-Auf-

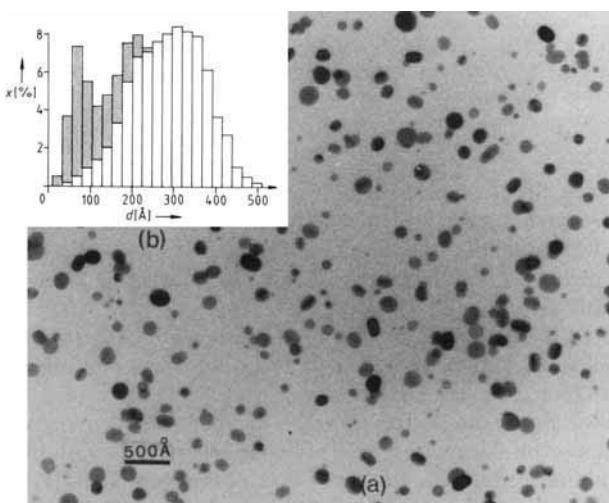


Abb. 5. a) Niedrig aufgelöste TEM-Aufnahme des unlöslichen roten Films. Es ist kein Partikelkontakt zu erkennen. b) Die Größenverteilung der Partikel dieses Films. Die leeren Balken beziehen sich auf die „Sechsecke“ (mittlerer Partikeldurchmesser = 248 Å, $C_v = 32\%$), die punktierten Balken auf die elliptischen Partikel (mittlerer Partikeldurchmesser = 97 Å, $C_v = 49\%$).

nahme des Films. Aus ihr konnte die in Abbildung 5b dargestellte Größenverteilung ermittelt werden. Der mittlere Partikeldurchmesser beträgt 231 Å mit $C_v = 45\%$. Ein Vergleich der Größenverteilungen in den Abbildungen 3 und 5b lässt deutlich erkennen, daß die abgerundeten Partikel von den Sechsecken des Sols abstammen.

Durch Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man aus dem Sol einen roten Feststoff, der in all den Lösungsmitteln redispersiert werden konnte, in denen der beschriebene, mit Hitze behandelte Film unlöslich war. Selbst nach Redispersierung und wiederholtem Trocknen im Vakuum konnte durch TEM keinerlei Aggregatbildung nachgewiesen werden. Erhitzte man die redispersierten Systeme je-

doch, so erhielt man wiederum einen unlöslichen roten Film.

Die Bildung dieses widerstandsfähigen roten Films, der durch Erhitzen des roten Feststoffs nach Entfernen des Lösungsmittels entstand, führen wir auf eine Vernetzung der Polymerschlaufen und -schänze zurück, die die Kupferpartikel umgeben. Die Widerstandsfähigkeit des Sols gegen Aggregierungen und Bildung von Partikelkontakte kann durch Vernetzung des Polymers an der Metalloberfläche erklärt werden, möglicherweise unter katalytischer Mitwirkung des Metalls. Eine solche Struktur sollte zu einer sehr effektiven sterischen Stabilisierung führen und erklärt sowohl die Redispergierbarkeit des roten Feststoffs, als auch die Tatsache, daß nach Zusatz mischbarer Nicht-Lösungsmittel keine Partikelkontakte auftreten. Wir wissen noch wenig über die Vernetzungsreaktion, doch scheint die Anwesenheit von Acetonitril unabdingbar für ihren Ablauf und somit für die beobachtete Stabilität des Sols gegen Aggregatbildung zu sein.

Experimentelles

25.5 mg (0.128 mmol) Kupfer(II)-acetat-Monohydrat und 158.0 mg (entsprechend 1.423 mmol Monomer-Einheiten) Poly(vinyl-2-pyrrolidon) (mittlere Molmasse: 40 000) wurden in 100 mL frisch destilliertem, sauerstofffreiem Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß (80°C) erhitzt; dann wurde eine Lösung von Hydrazinhydrat in sauerstofffreiem Acetonitril zugefügt, worauf sich über ein farbloses Intermediat, das für ca. 2 min zu beobachten war, ein tiefrotes Sol von Kupfer(I)-Partikeln bildete. Das Sol wurde in 1 cm dicken verschlossenen Quarzellen mit Hilfe eines Pye-Unicam-SP8800 UV/VIS-Spektralphotometers charakterisiert.

Die Untersuchung durch niedrig auflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde mit einem JEOL JEM-200CX Elektronenmikroskop mit „standard double-tilt side-entry“-Goniometerkopf, der eine Neigung des Probenträgers bis zu $\pm 45^\circ$ – bezüglich zwei zueinander senkrechten Achsen – gegen den Elektronenstrahl erlaubt, bei einer Betriebsspannung von 200 kV durchgeführt. Die anschließenden Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenmikroskopie wurden mit einem modifizierten JEOL JEM-200CX Elektronenmikroskop [22] durchgeführt, mit dem die strukturelle Charakterisierung der Proben bis zu einer Auflösung von 1.95 Å gelang. Vor Aufnahme der hochauflösten Mikrophotographien (Vergrößerung ca. 450 000× oder ca. 690 000×) wurde die Ausrichtung des Linsensystems optimiert und der Objektivlinse-Astigmatismus so weit wie möglich korrigiert.

Eingegangen am 10. Mai 1988 [Z 2754]

- [1] A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, D. E. Logan, *Angew. Chem. 99* (1987) 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 676.
- [2] A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, A. S. Wallace, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2270.
- [3] L. D. Marks, D. J. Smith, *J. Microsc. (Oxford)* 130 (1983) 249.
- [4] L. A. Freeman, A. Howie, M. M. J. Treacy, *J. Microsc. (Oxford)* 111 (1977) 165.
- [5] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* 25 (1908) 377.
- [6] P. L. Flynn, S. E. Wanke, P. S. Turner, *J. Catal.* 33 (1974) 233.
- [7] M. M. J. Treacy, A. Howie, *J. Catal.* 63 (1980) 265.
- [8] D. Chears, *Philos. Mag.* 30 (1974) 549.
- [9] N. Tanaka, J. M. Cowley, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 41 (1985) 155.
- [10] A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, unveröffentlicht.
- [11] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Farad. Soc.* 11 (1951) 55.
- [12] Y.-S. Chiang, J. Turkevich, *J. Colloid Sci.* 18 (1963) 772.
- [13] J. Turkevich, *Gold Bull.* 18 (1985) 86.
- [14] B. Brücke, *Kolloid-Z.* 170 (1960) 97.
- [15] R. H. Morriss, W. O. Milligan, *J. Electron Microsc.* 8 (1960) 17.
- [16] L. D. Marks, *Philos. Mag.* A 49 (1984) 81.
- [17] P. A. Montano, G. K. Shenoy, E. E. Alp, W. Schulze, J. Urban, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2076.
- [18] M. R. Hoare, P. Pal, *J. Cryst. Growth* 17 (1972) 77.
- [19] S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* 27 (1969) 941.
- [20] A. Howie, L. D. Marks, *Philos. Mag.* A 49 (1984) 95.
- [21] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 90.
- [22] D. A. Jefferson, R. D. Brydson, A. Harriman, G. R. Millward, J. M. Thomas, K. Tsuno, *Nature (London)* 323 (1986) 428.