



SCHWEIZERISCHE Eidgenossenschaft  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 703 245 A2

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: C25D 3/02 (2006.01)  
C25D 3/38 (2006.01)  
C25D 3/44 (2006.01)  
C25D 3/46 (2006.01)  
C25D 3/48 (2006.01)  
C25D 3/52 (2006.01)

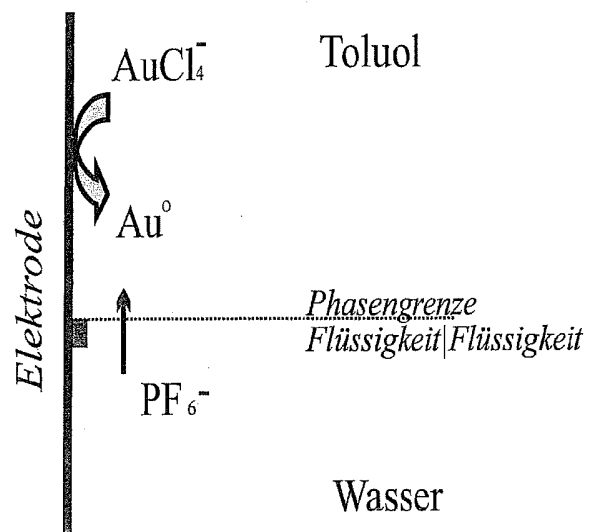
(12) PATENTANMELDUNG

<p>(21) Anmeldenummer: 00790/11</p> <p>(22) Anmeldedatum: 09.05.2011</p> <p>(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.12.2011</p> <p>(30) Priorität: 11.06.2010 PL P-391456</p>	<p>(71) Anmelder: Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52 01-224 Warszawa (PL)</p> <p>(72) Erfinder: Joanna Niedziolka-Jonsson, 01-224 Warszawa (PL) Izabela Kaminska, 01-224 Warszawa (PL) Marcin Opallo, 01-224 Warszawa (PL)</p> <p>(74) Vertreter: Riederer Hasler &amp; Partner Patentanwälte AG, Kappelstrasse 15 9492 Eschen (LI)</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) Verfahren zur Abscheidung von Metall-Nanopartikeln auf der Oberfläche und nach dem Verfahren hergestellte Oberfläche.

(57) Der Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abscheidung von Metall-Nanopartikeln auf der Oberfläche, in dem die Oberfläche eine Elektrode darstellt und in einer wässrigen, anionhaltigen Lösung mindestens teilweise eingetaucht ist, und die genannten Nanopartikel auf der Oberfläche unter Einwirkung des angelegten Elektrospotentials abgeschieden werden, gekennzeichnet dadurch, dass die genannte Oberfläche gleichzeitig mindestens teilweise in einer flüssigen organischen Phase eingetaucht ist, wobei die organische Phase mit der genannten wässrigen Lösung unmischbar ist und ein in der organischen Phase lösbares Metallsalz beinhaltet.

Die Erfindung umfasst auch die mit den Nanopartikeln beschichtete Oberfläche, die mit diesem Verfahren hergestellt ist.



**Beschreibung**

**[0001]** Der Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Abscheidung von Metall-Nanopartikeln auf der Oberfläche durch die Elektroabscheidung der Nanopartikel auf der Elektrodenoberfläche. Die Erfindung umfasst auch die mit den Nanopartikeln beschichtete Oberfläche, die mit diesem Verfahren hergestellt ist.

**[0002]** Die Elektroabscheidung ist eine der Methoden für die Herstellung von Nanopartikeln auf einem leitenden festen Substrat. Das ist eine Reaktion, bei der die sich in wässriger Lösung befindlichen Metallionen unter der Einwirkung der an die Elektroden angelegten Spannung zu Metall reduziert werden. Dadurch werden Nanopartikel mancher Metalle wie z.B. Au, Ag, Cu, Ni, Pt und Pd, erzeugt. Die Eigenschaften der elektroabgeschiedenen Nanopartikel, d.h. die Grösse, die Gestalt, die Dichte der Nanopartikel sowie deren Verteilung auf der Oberfläche, sind von der Art des benutzten Substrats, der Metallsalzkonzentration und der Art des wässrigen Elektrolyts sowie des verwendeten elektrochemischen Verfahrens, und dadurch auch von der angelegten Spannung, der Versuchsdauer oder - bei Pulstechniken - der Pulsanzahl und -dauer, abhängig (Welch and Compton 2006, Analytical and Bioanalytical Chemistry 384(3): 601-619.).

**[0003]** Parallel werden die Arbeiten an der Elektroabscheidung von metallischen Nanostrukturen an der Phasengrenze Flüssigkeit [Flüssigkeit in einer Zweielektrodenanordnung unter Verwendung von Mikro- oder Nanopipetten, oder in der klassischen Vierelektroden-Anordnung, geführt. Die Erzeugung von Nanostrukturen besteht in der Elektroreduktion der Metallionen in der wässrigen Phase durch eine Substanz aus der organischen Phase, die als Elektronendonator fungiert. Die erhaltenen Werkstoffe werden an der modifizierten Phasengrenze Flüssigkeit|Flüssigkeit hergestellt. Dazu werden Dispergierung, poröse Membranen, Adsorption von Kolloidteilchen, z.B. organischen Polymeren oder Oxidstoffen, verwendet (Dryfe 2006, Physical Chemistry Chemical Physics 8(16): 1869-1883.). Es ist auch möglich, eine umgekehrte Anordnung zu verwenden, wobei der Elektronendonator sich in der wässrigen Phase befindet und die Quelle der Metallionen die organische Phase ist (Cheng and Schiffrin 1996, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 92(20): 3865-3871.). Ein einzelnes Beispiel zeigt, dass die Grenze der drei Phasen Elektrode|Flüssigkeit|Flüssigkeit auch zur Erzeugung von Ringen und grossen metallischen Partikeln benutzt werden kann (Davies, Wilkins et al. 2006, Journal of Electroanalytical Chemistry 586(2): 260-275.).

**[0004]** Im Stand der Technik wird grundsätzlich ein Ansatz zur Elektroabscheidung von Nanopartikeln auf leitenden Substraten verwendet. In dem in den beispielhaften Patenten US 200 8081 388 (AI), US 7 449 757, US 2009 0 101 996 (A1) sowie in der Patentanmeldung WO/2009/137 694 (US 2010 0 126 870) offenbarten Ansatz ist das die Metallionen enthaltende Salz in einer sauren wässrigen Lösung gelöst und die Nanopartikel werden auf einem in dieser Lösung eingetauchten Substrat unter Einwirkung des angelegten Potentials elektroabgeschieden. Die Grösse der elektroabgeschiedenen Partikel und deren Anzahl ist vom angelegten Potential, von Pulsanzahl und -breite, sowie von der verwendeten, die Metall-Elektroabscheidung beschleunigenden zusätzlichen Substanz stark abhängig.

**[0005]** Trotz zahlreicher Literaturmitteilungen zur Verwendung der elektrochemischen Methoden zur Herstellung metallischer Nanopartikel, sind diese nicht frei von Schwachstellen. Unseren Erfahrungen nach zeigen die aus wässrigen Lösungen elektroabgeschiedenen Nanopartikel schwache Adhäsion an die Oberfläche mancher Elektroden, z.B. ITO (mit dünnem Indiumzinnoxid-Film beschichtetes Glas), auf. Bei den an der Phasengrenze Flüssigkeit (Flüssigkeit elektroabgeschiedenen Nanopartikeln müssen diese zwecks weiterer Verwendung auf ein festes Substrat übertragen werden. Das Verfahren verlängert bedeutend die Vorbereitung solchen Substrats und benötigt die Verwendung von z.B. Eintauch-oder Langmuir-Blodgett-Verfahren.

**[0006]** Unerwartet hat sich gezeigt, dass durch die Abscheidung der Nanopartikel an der Grenze der drei Phasen, und zwar: der Elektrode, der wässrigen Lösung und der sich mit der wässrigen Lösung nicht mischbaren organischen Phase, eine viel bessere Adhäsion der Nanopartikel an die Elektrodenoberfläche erzielt werden kann.

**[0007]** Das erfindungsgemässe Verfahren zur Abscheidung von Metall-Nanopartikeln auf der Oberfläche, in dem die Oberfläche eine Elektrode darstellt und in einer wässrigen, anionhaltigen Lösung mindestens teilweise eingetaucht ist, und die genannten Nanopartikel auf der Oberfläche unter Einwirkung eines angelegten elektrischen Potentials abgeschieden werden, zeichnet sich dadurch aus, dass die genannte Oberfläche gleichzeitig mindestens teilweise in einer flüssigen organischen Phase eingetaucht ist, wobei die organische Phase mit der genannten wässrigen Lösung unmisierbar ist und ein in der organischen Phase lösbares Metallsalz beinhaltet.

**[0008]** Vorzugsweise ist das in der organischen Phase lösbare Metallsalz ein Salz eines aus der Cu, Ag, Au, Al und Pt umfassenden Gruppe ausgewählten Metalls, weiter bevorzugt ein quartäres Ammoniumsalz, und am vorteilhaftesten ein Alkylammoniumsalz.

**[0009]** Vorzugsweise beträgt die Konzentration des in der organischen Phase lösbaren Metallsalzes von 0,1 mM bis 100 mM, und weiter bevorzugt ca. 1 mM.

**[0010]** In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel beinhaltet die wässrige Lösung ein anorganisches Salz.

**[0011]** Vorzugsweise beinhaltet das anorganische Salz ein aus der  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  umfassenden Gruppe ausgewähltes Anion, am vorteilhaftesten  $\text{PF}_6^-$  Anion.

**[0012]** Gemäss der Erfindung beträgt die Konzentration des anorganischen Salzes in der wässrigen Lösung mindestens 0,05 M, and vorzugsweise von 0,1 M bis 1 M.

**[0013]** Im erfindungsgemässen Verfahren umfasst die Oberfläche vorzugsweise Indiumzinnoxid (ITO), Fluorzinnoxid (FTO), Glaskohlenstoff (GC) oder Gold (Au).

**[0014]** In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel wird zusätzlich eine Bezugselektrode, vorzugsweise in der Form einer Silber| Silber-Elektrode (Ag|AgCl-Elektrode), einer Kalomelelektrode oder eines Silber-Drahtes (Ag-Drahtes), und eine Gegenelektrode, vorzugsweise eine Platin-oder Goldelektrode, verwendet.

**[0015]** Das genannte elektrische Potential wird vorzugsweise chronoamperometrisch angelegt, wobei die Oberfläche die Arbeitselektrode darstellt.

**[0016]** In einem vorteilhaften Ausführungsbeispiel umfasst das erfindungsgemässe Verfahren eine Stufe, in der an die Arbeitselektrode das Potential  $E_1$  gegenüber der Bezugselektrode durch die Zeit  $t_1$  angelegt wird, wobei das Potential  $E_1$  bevorzugt von -30 mV bis +50 mV, weiter bevorzugt von -30 mV bis 0 mV, und am vorteilhaftesten 0 mV beträgt. In dieser Stufe erfolgt die Keimbildung für die Abscheidung der Nanopartikel auf der Oberfläche der Arbeitselektrode. In diesem Fall beträgt die Zeit  $t_1$  vorzugsweise von 50 ms bis 150 ms, weiter bevorzugt von 50 ms bis 75 ms, und am vorteilhaftesten 50 ms.

**[0017]** In einem weiter bevorzugten Ausführungsbeispiel umfasst das erfindungsgemässe Verfahren eine Stufe, in der an die Arbeitselektrode das Potential  $E_2$  gegenüber der Bezugselektrode durch die Zeit  $t_2$  angelegt wird, wobei das Potential  $E_2$  bevorzugt von -200 mV bis -100 mV, weiter bevorzugt von -200 mV bis -150 mV, und am vorteilhaftesten -200 mV beträgt. Diese Etappe umfasst der Wachstum von Nanopartikeln auf der Oberfläche der Arbeitselektrode. In diesem Fall beträgt die Zeit  $t_2$  vorzugsweise von 100 s bis 10 000 s, vorteilhafter ca. 1000 s.

**[0018]** Das erfindungsgemässe Verfahren kann auch zusätzlich eine Waschstufe der genannten Oberfläche in Wasser oder in Ethanol umfassen.

**[0019]** Die Erfindung umfasst auch eine mit Nanopartikeln beschichtete, mit dem obigen Verfahren hergestellte Oberfläche, die sich dadurch auszeichnet, dass die mittlere Grösse der Nanopartikel von 60 nm bis 300 nm beträgt.

**[0020]** Vorzugsweise beträgt der Oberflächenbedeckungsgrad von 1% bis 40%, weiter bevorzugt von 20% bis 30%.

**[0021]** Vorzugsweise beträgt die Dichte der Nanopartikel auf der Oberfläche von 1,5 Partikel/ $\mu\text{m}^2$  bis 5,0 Partikel/ $\mu\text{m}^2$ ,

**[0022]** Unerwartet hat sich gezeigt, dass die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Nanopartikel stabil und beständig gegen mechanische Wirkung sind. Das erfindungsgemässe Verfahren erlaubt Nanopartikel mit reproduzierbaren Grössen und Elektrodenbedeckungsgrad herzustellen. Im Gegensatz zu anderen Verfahren sind die Nanopartikel mechanisch beständig und benötigen keine Stabilisierung mit organischen Schichten. Darüber hinaus ist eine Vorbehandlung des Substrats, wie z.B. durch Abscheidung einer Monoschicht oder Anfügen von Funktionsgruppen, zur Gewährleistung einer besseren Adhäsion der Nanopartikel nicht notwendig.

**[0023]** Die auf einer lichttransparenten ITO-Elektrode elektroabgeschiedenen Gold-Nanopartikel können bei der Entwicklung der auf der lokalisierten Oberflächen-Plasmon-Resonanz (LSPR) oder auf der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS) basierten Sensorik und Biosensorik besonders geeignet sein. Wegen der beschränkten Abmessungen des Mikroreaktors, ein besonderer Vorteil der Elektroabscheidung von Gold-Nanopartikeln in der Drei-Phasen-Junction (eng. three phase junction) stellt die Möglichkeit dar, Muster auf dem Substrat zu erzeugen, was bei der Entwicklung von Multifunktionsgeräten nutzbar sein kann.

**[0024]** Die vorliegende Erfindung ist in den Ausführungsbeispielen näher und mit Bezug auf die beigelegten Abbildungen dargestellt:

- Fig. 1 stellt schematisch einen Mikroreaktor dar, der in der Drei-Phasen-Junction Elektrode | wässrige Phase | organische Phase entsteht;
- Fig. 2 stellt eine mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommene Aufnahme der ITO-Oberfläche mit erfindungsgemäss aus einer  $\text{TOAAuCl}_4$  Toluollösung elektroabgeschiedenen Gold-Nanopartikeln dar; und
- Fig. 3 stellt eine mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommene Aufnahme der ITO-Oberfläche mit erfindungsgemäss aus einer  $\text{HAuCl}_4$  Lösung in einer ionischen Flüssigkeit elektroabgeschiedenen Gold-Nanopartikeln dar.

**[0025]** An einem Beispiel der Abscheidung von Gold-Nanopartikeln wird im Folgenden die erfindungsgemässe Abscheidung von Nanopartikeln auf der Oberfläche ausführlich beschrieben.

**[0026]** Wie schon erwähnt, besteht die vorliegende Erfindung in der Ausnutzung der Junction dreier Phasen: Elektrode|organische Phase| wässrige Phase zur Elektroabscheidung von Metall-Nanopartikeln. Die Quelle der Metalle ist die organische Phase. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel wurden die Nanopartikel in einem Doppel-Puls-Chronoamperometrie-Verfahren (erster Puls Keimbildung, zweiter Puls Wachstum des Metall-Nanopartikels) erzeugt. Das ist ein einstufiges Verfahren zur Herstellung der Gold-Nanopartikel, die unmittelbar und dauerhaft auf dem Elektrodesubstrat abgeschieden werden.

**[0027]** Das erfindungsgemässe Verfahren besteht in der Einrichtung eines Minireaktors durch die Herstellung einer Drei-Phasen-Junction, wobei Phase 1 die Elektrode, Phase 2 die organische Phase, und Phase 3 die wässrige Phase sind. Eine Junction dieser drei Phasen entsteht durch das Eintauchen der Elektrode in eine Zelle mit zwei unmischbaren Phasen: einer wässrigen und einer organischen (Fig. 1). Die Breite dieser Junction reicht von einigen Nanometern bis ungefähr zu einem Dutzend Mikrometer. Die organische Phase enthält ein organisches Salz eines Metalls aus der Gruppen: IB (Cu, Ag, Au) oder IIIA (Al) oder VIII (Pt), vorzugsweise ein quartäres Ammoniumsalz, und besonders vorteilhaft ein Alkylammoniumsalz mit der Konzentration von 1 mM. Die wässrige Phase enthält ein anorganisches Salz, vorzugsweise mit einem der monovalenten Anionen mit verschiedener Hydrophobie, d.h.  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  mit der Konzentration 0,1 M, wobei die Verwendung von  $\text{PF}_6^-$  am vorteilhaftesten ist. Die Elektronübertragung zwischen der Elektrode und dem Chloridoaurat-Ion führt zur Elektroabscheidung von Gold-Nanopartikeln. Die Elektroneutralität des Systems wird dank der Ionenübertragung durch die Phasengrenze Flüssigkeit | Flüssigkeit aufrechterhalten.

**[0028]** Für die Elektroabscheidung der Gold-Nanopartikel werden beliebige, im Stand der Technik benutzte Potentiostate, Referenzelektroden: Ag|AgCl, Kalomelelektrode, Ag-Draht, sowie Gegenelektroden: Platin-, Goldelektrode, verwendet. Die Abscheidung wird in einer typischen elektrochemischen Zelle durchgeführt, wo die Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrode in der wässrigen Lösung und die Arbeitselektrode noch zusätzlich in der organischen Phase, wie in Fig. 1 gezeigt, eingetaucht sind.

**[0029]** Für die erfindungsgemässe Elektroabscheidung der Gold-Nanopartikel wurde ein chronoamperometrisches Verfahren bei zwei Potentialen  $E_1$  und  $t_1$  (Keimbildung) sowie  $E_2$  und  $t_2$  (Wachstum) verwendet. Das Potential  $E_1$  wurde in Grenzen von +50 mV bis -30 mV geändert, vorzugsweise fiel die Keimbildung bei  $E_1 = -30$  mV, und am vorteilhaftesten bei  $E_1 = 0$  mV gegenüber der Referenzelektrode - Ag-Draht. Die Dauer der Keimbildung wurde in Grenzen von 50 ms bis 150 ms geändert, vorzugsweise fiel diese bei  $t_1 = 75$  ms, und am vorteilhaftesten bei  $t_1 = 50$  ms. Der Wachstumsprozess von Gold-Nanopartikeln wurde bei dem Potential  $E_2$  geführt, das in Grenzen von -100 mV bis -200 mV geändert wurde, vorzugsweise fiel der Wachstumsprozess bei  $E_2 = -150$  mV, und am vorteilhaftesten bei  $E_2 = -200$  mV. Der Wachstumsprozess wurde im Zeitintervall von 100 s bis 10000 s geführt, am vorteilhaftesten fällt diesen bei  $t_2 = 1000$  s, Nach dem Abschluss der Elektroabscheidung werden die Elektroden mit den Gold-Nanopartikeln in Wasser und anschliessend in Ethanol gewaschen.

**[0030]** Bei Verwendung der erfindungsgemässen Verfahren zur Elektroabscheidung von Gold-Nanopartikeln werden Nanopartikel erzeugt, die dadurch gekennzeichnet sind, dass ihr Durchmesser von 60 nm bis 300 nm betragen kann. Die Gestalt der Nanopartikel ist von ihrer Grösse stark abhängig und ändert sich von einer kugelförmigen für die Partikel von ca. 60 nm, über kleinere (100 nm - 150 nm) und grössere (über 200 nm) Strukturen, deren Gestalt an scharfrandige Wüstenrosen erinnert. Der Grad der Oberflächenbedeckung mit den Nanopartikeln kann von 1% bis 40% betragen.

**[0031]** Zur Überprüfung der Haftung an das Substrat wurden die Elektroden abwechselnd in Wasser und Ethanol eingetaucht und anschliessend für 30 Minuten einer Ultraschallbeanspruchung ausgesetzt.

### Bevorzugte Ausführungsbeispiele

**[0032]** Reagenzien und verwendetes Material.

**[0033]** Die Reagenzien: anorganische Salze, Toluol, Tetrachloridogoldsäure, Tetraäthylammoniumbromid und das Elektrodenmaterial: ITO (Indiumzinnoxid), FTO, (Fluorzinnoxid), GC (Glaskohlenstoff), Au (Gold) sind handelsüblich.

#### Beispiel 1

**[0034]** Eine ITO-Arbeitselektrode wurde in eine elektrochemische Zelle so angebracht, dass sie im Kontakt mit der wässrigen Phase und der organischen Phase verblieb. Die organische Phase enthielt 1 mM Lösung Tetraäthylammonium-Goldtetrachlorid ( $\text{TOAAuCl}_4$ ) in Toluol, und die wässrige Phase 0,1 M KPF<sub>6</sub>. Die Chronoamperometrie wurde bei dem Potential  $E_1 = 0$  mV (Keimbildung) in der Zeit  $t_1 = 50$  ms und  $E_2 = -200$  mV (Wachstum) in der Zeit  $t_2 = 1000$  s durchgeführt. Die nach dem Beispiel elektroabgeschiedenen Gold-Nanopartikel sind in einer REM-Aufnahme (Fig. 2) dargestellt. Durch die Analyse der Aufnahme kann bestimmt werden, dass die mittlere Partikelgrösse 110 nm, der Oberflächenbedeckungsgrad 29%, und die Partikeldichte 3,7 Partikel/ $\mu\text{m}^2$  betragen. Das Anbringen der Elektrode in Wasser und eine Ultraschallbeanspruchung beeinflussten nicht den Bedeckungsgrad der Elektrode mit den Nanopartikeln.

#### Beispiel 2

**[0035]** Es wurde analog wie im Beispiel 1 vorgegangen, wobei nur die Arbeitselektrode mit FTO oder GC oder Au ersetzt wurde. Das Anbringen der FTO- und GC-Elektrode in Wasser sowie die Ultraschallbeanspruchung beeinflussten nicht den Bedeckungsgrad der Elektrode mit den Nanopartikeln. Darüber hinaus wurden die auf der FTO-Elektrode elektroabgeschiedenen Nanopartikel mit einem Selbstklebeband beansprucht, wobei kein Einfluss auf den Bedeckungsgrad der Elektrode beobachtet wurde.

#### Beispiel 3

**[0036]** Es wurde analog wie im Beispiel 1 vorgegangen, wobei nur die Zusammensetzung der organischen Phase mit der 1 mM Lösung Tetrachloridogoldsäure ( $\text{HAuCl}_4$ ) in der ionischen Flüssigkeit 1-decyl-3-methylimidazolium

bis(trifluormethylsulfonyl)imid ersetzt wurde (Fig. 3). Durch die Analyse der Aufnahme kann bestimmt werden, dass die mittlere Partikelgrösse im Intervall 90 nm-110 nm liegt, und der Oberflächenbedeckungsgrad 34%, und die Dichte der Nanopartikel 5,1 Partikel/ $\mu\text{m}^2$  betragen. Das Anbringen der Elektrode in Wasser und eine Ultraschallbeanspruchung beeinflussten nicht den Bedeckungsgrad der Elektrode mit den Nanopartikeln.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von Metall-Nanopartikeln auf einer Oberfläche, in dem die Oberfläche eine Elektrode darstellt und in einer wässrigen, anionhaltigen Lösung mindestens teilweise eingetaucht ist, und die genannten Nanopartikel auf der Oberfläche unter Einwirkung eines angelegten elektrischen Potentials abgeschieden werden, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Oberfläche gleichzeitig mindestens teilweise in einer flüssigen organischen Phase eingetaucht ist, wobei die organische Phase mit der genannten wässrigen Lösung unmisierbar ist und ein in der organischen Phase lösbares Metallsalz beinhaltet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in der organischen Phase lösbare Metallsalz ein Salz eines aus der Cu, Ag, Au, Al und Pt umfassenden Gruppe ausgewählten Metalls ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das in der organischen Phase lösbare Metallsalz ein quartäres Ammoniumsalz, und vorzugsweise ein Alkylammoniumsalz ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des in der organischen Phase lösbaren Metallsalzes von 0,1 mM bis 100 mM, und vorzugsweise ca. 1 mM beträgt.
5. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung ein anorganisches Salz beinhaltet.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Salz ein aus der  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  umfassenden Gruppe ausgewähltes Anion beinhaltet, am vorteilhaftesten  $\text{PF}_6^-$  Anion.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Salz  $\text{PF}_6^-$  Anion beinhaltet.
8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des anorganischen Salzes in der wässrigen Lösung mindestens 0,05 M, und vorzugsweise von 0,1 M bis 1 M beträgt.
9. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die genannte Oberfläche Indiumzinnoxid (ITO), Fluorzinnoxid (FTO), Glaskohlenstoff (GC) oder Gold (Au) umfasst.
10. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bezugs elektrode, vorzugsweise in der Form einer Ag|AgCl-Elektrode, einer Kalomelektrode oder eines Ag-Drahtes, und eine Gegenelektrode, vorzugsweise eine Platin- oder Goldelektrode, zusätzlich verwendet werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-10, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte elektrische Potential vorzugsweise chronoamperometrisch angelegt wird, wobei die erwähnte Oberfläche die Arbeitselektrode darstellt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Stufe umfasst, in der an die Arbeitselektrode das Potential  $E_1$  gegenüber der Bezugs elektrode durch die Zeit  $t_1$  angelegt wird, wobei das Potential  $E_1$  bevorzugt von -30 mV bis +50 mV, weiter bevorzugt von -30 mV bis 0 mV, und am vorteilhaftesten 0 mV beträgt.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeit  $t_1$  von 50 ms bis 150 ms, mehr bevorzugt von 50 ms bis 75 ms, und am vorteilhaftesten 50 ms beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Stufe umfasst, in der an die Arbeitselektrode das Potential  $E_2$  gegenüber der Bezugs elektrode durch die Zeit  $t_2$  angelegt wird, wobei das Potential  $E_2$  bevorzugt von -200 mV bis -100 mV, weiter bevorzugt von -200 mV bis -150 mV, und am vorteilhaftesten -200 mV beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeit  $t_2$  von 100 s bis 10 000 s, mehr vorteilhaft ca. 1000 s beträgt.
16. Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine Waschstufe der genannten Oberfläche in Wasser oder in Ethanol umfasst.
17. Mit Nanopartikeln beschichtete, mit einem Verfahren nach einem beliebigen der vorstehenden Ansprüche hergestellte Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Grösse der Nanopartikel von 60 nm bis 300 nm beträgt.
18. Oberfläche nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass ihr Oberflächenbedeckungsgrad von 1% bis 40%, bevorzugt von 20% bis 30% beträgt.
19. Oberfläche nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte der Nanopartikel auf der Oberfläche von 1,5 Partikel/ $\mu\text{m}^2$  bis 5,0 Partikel/ $\mu\text{m}^2$  beträgt.

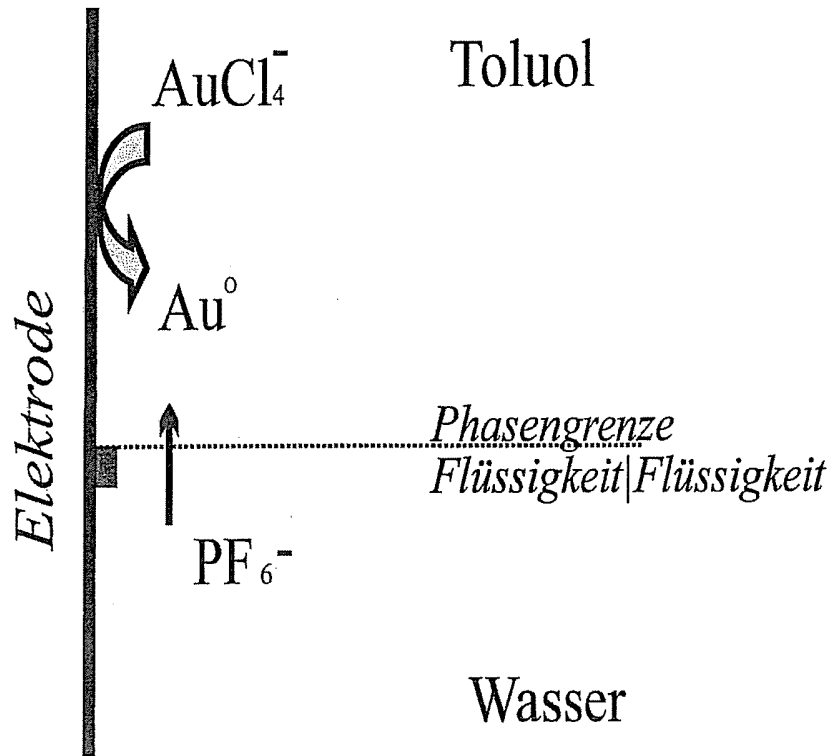


Fig. 1

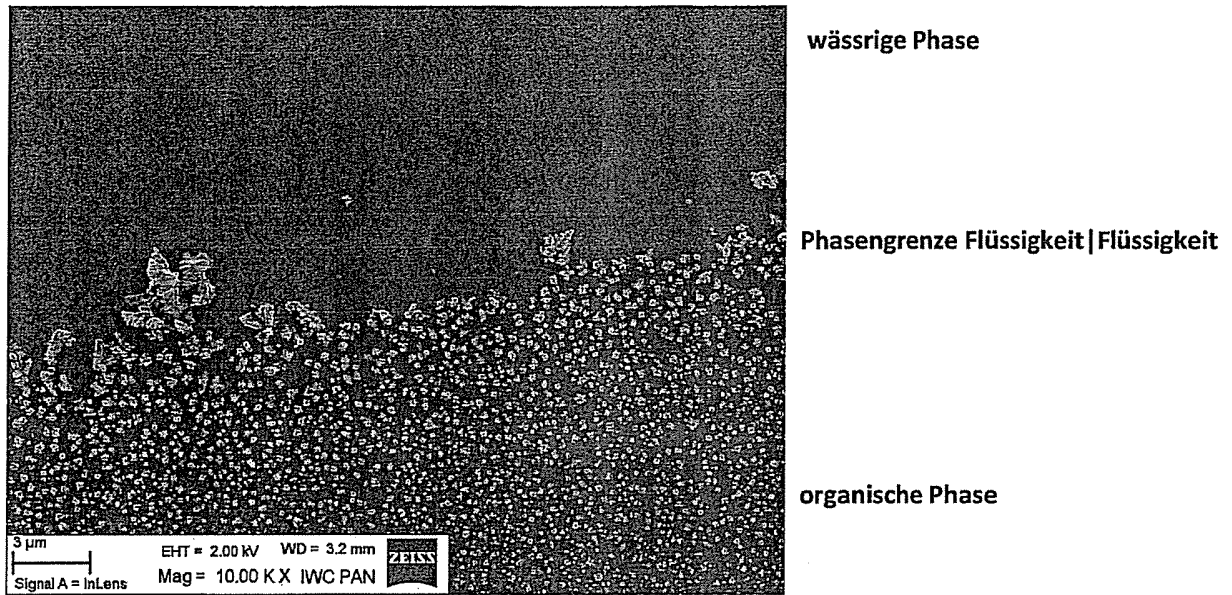
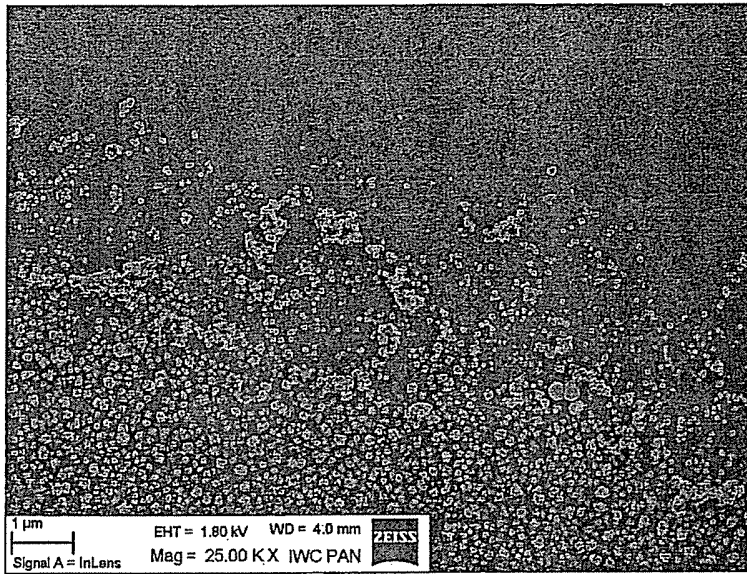


Fig. 2



wässrige Phase

Phasengrenze Flüssigkeit | Flüssigkeit

organische Phase

Fig. 3