

Universität Hamburg
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Institut für Physikalische Chemie

Kontrolle der Struktur und Zusammensetzung von Metallspitzen auf elongierten CdSe/CdS-Nanopartikeln

Control of the structure and composition of metal tips on
elongated CdSe/CdS nanoparticles

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Mareike Isgard Ragnhild Annerose Dittmar
August 2025

Gutachter der Dissertation	Prof. Dr. Alf Mews Prof. Dr. Wolfgang Parak
Prüfungskommission der Disputation	Prof. Dr. Alf Mews Prof. Dr. Dorota Koziej PD Dr. Tobias Vossmeier
Datum der Disputation	26.09.2025
Datum der Druckfreigabe	07.11.2025

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Alf Mews im Zeitraum zwischen April 2020 bis August 2025 durchgeführt.

*„Dass ich erkenne, was die Welt
Im Innersten zusammenhält...“*

(Faust Monolog – Johann Wolfgang von Goethe)

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XII
Tabellenverzeichnis	XIII
Abkürzungsverzeichnis	XVI
Kurzfassung	XVIII
Abstract	XIX
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretischer Hintergrund	5
2.1. Herstellung von Legierungen in Metallnanopartikeln	5
2.2. Heterogene Nukleation und Wachstum	10
2.3. Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen	13
2.3.1. Halbleiter-Metall-Kontakte	13
2.3.2. Photokatalyse mit Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen	14
2.4. Metallwachstum an Cadmium-Chalkogenid basierten <i>Rods</i> und <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	17
2.4.1. Materialsysteme und Synthesemethoden	17
2.4.2. Kontrolle von Position, Größe und Anzahl der Metallspitzen	19
2.4.3. Einfluss der Metallspitze auf optische Eigenschaften und Ladungsträgerdynamiken	23
2.4.4. Photokatalyse	24
3. Charakterisierungsmethoden	29
3.1. UV/Vis-Spektroskopie	29
3.2. Emissionsspektroskopie	30
3.3. Röntgenbeugung	32
3.4. Transmissionselektronenmikroskopie	34
4. Experimenteller Teil	39
4.1. Verwendete Chemikalien	39
4.2. Präparation der Vorläuferlösungen	39
4.2.1. Präparation der Selenvorläuferlösung mit Trioctylphosphin	39

4.2.2.	Präparation der Selenvorläuferlösung mit Tributylphosphin	39
4.2.3.	Präparation der Schwefelvorläuferlösung mit Trioctylphosphin . . .	40
4.3.	Entgasung und Trocknung von Oleylamin	40
4.4.	Herstellung von elongierten CdSe/CdS-Nanopartikeln	40
4.4.1.	Synthese von sphärischen CdSe- <i>Dots</i>	40
4.4.2.	Synthese von CdSe- <i>Rods</i>	40
4.4.3.	Synthese von CdSe/CdS- <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	41
4.5.	Herstellung von elongierten ZnSe/CdS-Nanopartikeln	42
4.5.1.	Synthese von sphärischen ZnSe- <i>Dots</i> mit 3 nm Durchmesser	42
4.5.2.	Synthese von elongierten ZnSe/CdS- <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen .	42
4.6.	Synthese von elongierten Halbleiter-Metall-Hybridnanopartikeln	43
4.6.1.	Synthese von Platinspitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	43
4.6.2.	Synthese von Nickelspitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	44
4.6.3.	Synthese von Nickelspitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen zur Untersuchung des Einflusses von Trioctylphosphin	44
4.6.4.	Synthese von NiPt-Spitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	45
4.6.5.	Synthese von NiPt/Ni-Kern/Schale-Spitzen durch die Zugabe von Trioctylphosphin	45
4.7.	Ligandenaustausch mit 11-Mercaptoundecansäure	46
4.8.	Durchführung der Charakterisierung	47
4.8.1.	Transmissionselektronenmikroskopie	47
4.8.2.	Auswertung von Transmissionselektronenmikroskopie-Daten	47
4.8.3.	UV-Vis-Spektroskopie	49
4.8.4.	Emissionsspektroskopie	49
4.8.5.	Bestimmung der Quantenausbeute	49
4.8.6.	Röntgendiffraktometrie	50
4.8.7.	Röntgenabsorptionsspektroskopie	50
4.8.8.	Kernspinresonanzspektroskopie	50
4.8.9.	Gaschromatographie	51
4.8.10.	Photokatalyse	51
4.8.11.	Elektrokatalyse	52
5.	Ergebnisse und Diskussion	53
5.1.	Synthese von chalcogenidbasierten, elongierten Nanostrukturen	54
5.2.	Synthese von Platinspitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	59
5.2.1.	Charakterisierung von Platinspitzen	59
5.3.	Synthese von Nickelspitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	63
5.3.1.	Einfluss der Reaktionszeit auf das Wachstum der Nickelspitzen . . .	63
5.3.2.	Einflussparameter Trioctylphosphin	67

5.3.3.	Strukturelle Untersuchung von Nickelspitzen und Charakterisierung der Oxidschicht	76
5.3.4.	Wachstum von Nickelspitzen auf ZnSe/CdS- <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen und CdSe/CdS- <i>Rod-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	83
5.3.5.	Zusammenfassung Synthese von Nickelspitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	84
5.4.	Synthese von NiPt-Spitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	86
5.4.1.	Strukturelle Charakterisierung von NiPt-Spitzen	87
5.4.2.	Bildung von NiPt-Spitzen	90
5.4.3.	Abbau der Oxidschicht	97
5.4.4.	Reduktion von Platin und NiPt-Legierungsbildung	113
5.4.5.	Katalyse	115
5.4.6.	Zusammenfassung Synthese von NiPt-Spitzen auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	119
5.5.	Synthese von Nickel- und Platinbasierten Kern/Schale-Strukturen	121
5.5.1.	Strukturelle Charakterisierung von NiPt/Ni-Spitzen	121
5.5.2.	Synthetische Einflussparameter auf die Herstellung von NiPt/Ni-Spitzen	124
5.5.3.	Herstellung von Pt/Ni-Spitzen durch die Verwendung von Triocetylphosphin	130
5.5.4.	Zusammenfassung Synthese von Nickel- und Platinbasierten Kern/Schale-Strukturen	131
5.6.	Anwendung der hergestellten Proben in anderen Forschungsarbeiten	133
5.6.1.	CdSe/CdS- <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen mit Platinspitzen	133
5.6.2.	CdSe/CdS- <i>Rod-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen mit NiPt-Spitzen	134
6.	Zusammenfassung und Ausblick	137
7.	Sicherheit	141
7.1.	Verwendete Chemikalien	141
7.2.	Gefahrenhinweise	146
7.3.	Sicherheitshinweise	147
Literatur		149
A. Anhang		167
A.1.	Publikationen	167
A.2.	Zusätzliche Abbildungen zu <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	169
A.3.	Platinwachstum auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	170
A.3.1.	Zusätzliche Abbildungen zum Platinwachstum	170

A.3.2. Untersuchung der Reaktionsparameter und Reaktanden beim Wachstum von Platinspitzen	170
A.4. Nickelwachstum auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	184
A.4.1. Zusätzliche Abbildungen zum Nickelwachstum	184
A.4.2. Untersuchung des Einflusses weiterer Reaktionsparameter und Reaktanden auf das Nickelwachstum	186
A.4.3. Kernspinresonanzspektroskopie-Daten	193
A.5. NiPt-Bildung auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	196
A.5.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie-Analyse	196
A.5.2. Zusätzliche Abbildungen zur NiPt-Bildung	197
A.5.3. Ätzen von Nickel bei der NiPt-Bildung	204
A.5.4. Einfluss weiterer Reaktionsparameter und Reaktanden auf das Wachstum von NiPt-Spitzen	207
A.5.5. Zusätzliche Abbildungen zur Katalyse	219
A.6. NiPt/Ni-Wachstum auf <i>Dot-in-a-Rod</i> -Nanostrukturen	221
A.6.1. Zusätzliche Informationen zum NiPt/Ni-Wachstum	221
A.6.2. Einfluss der Vorläufermengen auf das Wachstum der NiPt/Ni-Spitzen	223

Eidesstattliche Versicherung	231
-------------------------------------	------------

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung des GE	8
2.2. Diffusion über den Vakanzmechanismus und der nanoskopische Kirkendall-Effekt	9
2.3. Darstellung der Beziehungen von Grenzflächenenergien und freier Oberflächenenergie bei der heterogenen Nukleation	11
2.4. Depositionsmoden auf <i>Rods</i>	12
2.5. Schematische Darstellung von Halbleiter-Metall-Kontakten	13
2.6. Schematische Darstellung der Ladungstrennung und der HER am DR . . .	15
2.7. Übersicht der bisher realisierten monometallischen und bimetallichen Spitzenmaterialien für Cadmium-Chalkogenid basierte <i>Rods</i> oder DRs.	18
3.1. Schematische Darstellung der Röntgenbeugung	32
3.2. Schematischer Strahlengang im Elektronenmikroskop	35
5.1. Charakterisierung von CdSe/CdS-DRs, ZnSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RRs	55
5.2. Charakterisierung von Platinspitzen	60
5.3. Einfluss der Reaktionszeit bei Nickelspitzen auf die strukturellen Eigenschaften	64
5.4. Einfluss der Reaktionszeit bei Nickelspitzen auf die optischen Eigenschaften	67
5.5. Einfluss des Ni:TOP-Verhältnis auf das Nickelspitzenwachstum	70
5.6. Vorgeschlagnene Struktur eines Komplex aus Ni(acac) ₂ und TOP	72
5.7. ¹ H-NMR-Spektren zur Untersuchung der Koordination von TOP an Ni(acac) ₂	74
5.8. Strukturelle Untersuchung der Nickelspitzen und der Oxidschicht	77
5.9. Charakterisierung von CdSe/CdS/Ni-DRs und ihrer Oxidschicht mittels HERFD-XANES	79
5.10. Strukturelle Untersuchung der Nickelspitzen und der Oxidschicht	81
5.11. Untersuchung des Einschlusses der DRs während des Nickelwachstums durch Markierung der DR-Spitze durch Pt	82
5.12. Validierung des Nickelwachstums auf ZnSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RRs .	84
5.13. TEM-, HRTEM- sowie HAADF-STEM-Daten und EDX-Karten von DRs mit Nickel- und NiPt-Spitzen	88
5.14. TEM-Aufnahmen von Aliquots, entnommen zwischen 1 min und 5 min während des NiPt-Wachstums	91

5.15. XRD-Diffraktogramme für die CdSe/CdS/Ni-Ausgangssprobe sowie den Aliquots und dem finalen Produkt mit NiPt-Spitzen	93
5.16. HRTEM-,HAADF-STEM- und EDX-Daten von einem bei 3 min Reaktionszeit entnommenen Aliquots beim NiPt-Wachstum	94
5.17. Untersuchung von NiPt-Spitzen, hergestellt mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht	96
5.18. TEM-Aufnahmen für den Nachweis der Notwendigkeit des Abbaus der Oxidschicht	98
5.19. HRTEM- sowie HAADF-STEM-Aufnahmen inklusive EDX-Daten von Nickelspitzen, die ohne OAm und HDD sowie ohne Oxidschicht mit Platin reagiert wurden	101
5.20. TEM-Aufnahmen und XRD-Diffraktogramme bei der Mengenvariation von OAc	104
5.21. TEM-Aufnahmen der Untersuchung des Einflusses von NaOAc auf die Reaktion	108
5.22. XRD-Diffraktogramme der Proben für die Untersuchung des Einflusses von NaOAc auf die Reaktion	111
5.23. TEM-Aufnahmen der verwendeten Proben sowie scheinbare QE der Photokatalyse	116
5.24. CV-Messungen an DRs mit verschiedenen Metallspitzen	118
5.25. Strukturelle Analyse von NiPt/Ni-Spitzen	122
5.26. Einfluss der Reaktionszeit auf die Eigenschaften von CdSe/CdS/NiPt/Ni-DRs	125
5.27. Einfluss des Injektionszeitpunkts von TOP auf das Wachstum von NiPt/Ni-Spitzen	128
5.28. Herstellung von Pt/Ni-Spitzen	131
5.29. Von Hentschel <i>et al.</i> in der Photokatalyse eingesetzte Proben	134
5.30. CdSe/CdS/NiPt-RRs für KPFM-Messungen	135
A.1. TEM-Aufnahme der CdSe-Rods und Histogramme von Größenverteilungen für CdSe-Rods, CdSe/CdS-DRs, ZnSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RRs . . .	169
A.2. Histogramm der Spitzengrößenverteilung für Platinspitzen auf CdSe/CdS-DRs und die Charakterisierung von CdSe/CdS/Pt-RRs	170
A.3. TEM-Aufnahmen von Aliquots bei der Herstellung von Platinspitzen abhängig von der Reaktionszeit	172
A.4. Einfluss der Reaktionszeit auf die Spitzengröße und -zahl pro DR sowie XRD-Daten des Produkts beim Platinwachstum	173
A.5. Einfluss der Reaktionszeit auf die optischen Eigenschaften der CdSe/CdS/Pt-DRs	175

A.6. Einfluss der Menge der Platinvorläuferverbindung auf das Platinwachstum	177
A.7. Einfluss der Liganden OAc und OAm auf das Platinwachstum	178
A.8. Veränderung des DR-Durchmessers während des Nickelwachstums und Darstellung anisotrop gewachsener Nickelspitzen	184
A.9. Schwefelkarte von Nickelspitzen auf DRs	184
A.10. Optische Charakterisierung und XRD-Daten der ZnSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RRs mit Nickelspitzen	185
A.11. Einfluss von OAc und OAm bei der Nickelspitzensynthese	189
A.12. NMR-Spektren von unterschiedlichen Verhältnissen von Ni(acac) ₂ und TOP	193
A.13. EELS-Daten für DRs mit NiPt-Spitzen	197
A.14. Nickel-, Platin-, und Schwefelkarte von DRs mit NiPt-Spitzen	197
A.15. ZnSe/CdS-DRs mit NiPt-Spitzen	198
A.16. Optische Daten sowie Spitzengröße und Anteil von DRs mit einer gewissen Spitzenzahl für DRs mit NiPt-Spitzen	198
A.17. TEM-Daten und Analyse von Aliquots mit unterschiedlichen Reaktionszei- ten für das Wachstum von NiPt-Spitzen, hergestellt mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht	199
A.18. Zusätzliche HRTEM-Daten zu NiPt-Spitzen hergestellt mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht	200
A.19. SAED-Daten der Aliquots zu verschiedenen Reaktionszeiten für die Bildung von NiPt-Spitzen aus Nickelspitzen ohne Oxidschicht	200
A.20. Nickelpartikel vor und nach dem Umsetzen mit einer Platinvorläuferver- bindung	201
A.21. TEM-Aufnahmen von Partikeln zur Untersuchung des Einflusses von OAc	201
A.22. Analyse der Chromatogramme aus der GC sowie TEM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel	202
A.23. Größerer Ausschnitt der XRD-Diffraktogramme der Proben für die Unter- suchung des Einflusses von NaOAc auf die Reaktion	203
A.24. TEM-Aufnahmen von scheinbar hohlen Spitzen	203
A.25. TEM-Aufnahmen und Histogramme der Spitzengrößenverteilung bei Ätz- versuchen von Nickelspitzen	205
A.26. Ätzversuche an Nickelspitzen abhängig von der Oxidschicht	206
A.27. Einfluss der Platinvorläuferverbindung auf das NiPt-Spitzenwachstum	215
A.28. TEM-Aufnahmen von DRs mit NiPt-Spitzen zur Untersuchung weiterer Reaktionsparameter und -reaktanden	216
A.29. Extinktionsdaten sowie Informationen zu den Photokatalysmessungen	219
A.30. Verwendete DRs mit NiPt-Spitzen und Untersuchung der Stabilität in zu- nehmenden Potentialbereichen der DRs mit Nickel- und NiPt-Spitzen	220

A.31.Strukturelle Daten von NiPt/Ni-Spitzen hergestellt mit $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{Ni}(\text{acac})_2$	221
A.32.Einfluss der Menge der Platinvorläuferverbindung auf das Wachstum von NiPt/Ni-Spitzen	224
A.33.Einfluss der Menge der Nickelvorläuferverbindung auf das Wachstum von NiPt/Ni-Spitzen	226

Tabellenverzeichnis

7.1. Sicherheitsangaben zu verwendeten Chemikalien	141
A.1. Verhältnis aus L_3/L_2 für die Proben	196
A.2. Innendurchmesser, Schalendicke und Anteil der Spitzen mit Kern/Schale- Struktur von NiPt/Ni-Spitzen abhängig von der Reaktionszeit	222

Abkürzungsverzeichnis

$\tau_{\text{ave,A}}$	amplitudengewichtete Lebensdauer
H_2-QY	Wasserstoffquantenausbeute (<i>hydrogen quantum yield</i>)
11-MUA	11-Mercaptoundecansäure
acac	Acetylacetonat
CV	Cyclovoltammetrie
DCB	1,2-Dichlorbenzol
ddH₂O	doppelt demineralisiertes Wasser
DPE	Diphenylether
DR	Punkt-in-einem-Stäbchen (engl. <i>Dot-in-a-Rod</i>)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. <i>electron energy loss spectroscopy</i>)
FFT	Schnelle Fourier Transformation (engl. <i>fast Fourier transformation</i>)
FTO	fluordotiertes Zinnoxid
GC	Gaschromatographie
GE	galvanischer Austausch (engl. <i>galvanic exchange</i>)
HAADF-STEM	großwinklige annulare Dunkelfeld Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy</i>)
HDD	1,2-Hexadecandiol
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>hydrogen-evolution reaction</i>)
HERFD-XANES	Hochenergieaufgelöste, fluoreszenzdetektierte Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. <i>high energy resolution fluorescence detected X-ray absorption near-edge structure spectroscopy</i>)
HPA	Hexylphosphonsäure
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
HSAB	Harte und weiche Säuren und Basen (engl. <i>hard and soft acids and bases</i>)
KPFM	Raster-Kelvin-Mikroskopie (engl. <i>Kelvin probe force microscopy</i>)
LA	Ligandenaustausch

LB	Leitungsband
LC	Linearkombination (engl. <i>linear combination</i>)
NaOAc	Natriumoleat
NHE	Normalwasserstoffelektrode (engl. <i>normal hydrogen electrode</i>)
Ni(ac)₂	Nickel(II)-acetat
Ni(acac)₂	Nickel(II)-acetylacetonat
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
OAc	Ölsäure (engl. <i>oleic acid</i>)
OAm	Oleylamin
ODA	Octadecylamin
ODE	1-Octadecen
ODPA	Octadecylphosphonsäure
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. <i>oxygen-evolution reaction</i>)
PL	Photolumineszenz
PMePh	Dimethylphenylphosphin
Pt(acac)₂	Platin(II)-acetylacetonat
PTFE	Polytetrafluorethylen
QY	Quantenausbeute (engl. <i>quantum yield</i>)
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl. <i>reversible-hydrogen electrode</i>)
RR	Stäbchen-in-einem-Stäbchen (engl. <i>Rod-in-a-Rod</i>)
S:TOP	Schwefelvorläuferlösung mit Trioctylphosphin
SAED	Elektronenbeugung an einem definierten Bereich (engl. <i>selected area electron diffraction</i>)
Se:TBP	Selenvorläuferlösung mit Tributylphosphin
Se:TOP	Selenvorläuferlösung mit Trioctylphosphin
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>)
TBP	Tributylphosphin
TDPA	Tetradecylphosphonsäure
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
VB	Valenzband
XRD	Röntgenbeugung (engl. <i>X-ray diffraction</i>)

Kurzfassung

Photokatalysatoren besitzen zur Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie großes Potential. Maßgeschneiderte Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen können als Photokatalysatoren dienen, wobei sowohl der Halbleiter als auch der Metall-Cokatalysator für die katalytische Anwendung optimiert werden können. Für die photokatalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion eignen sich elongierte CdSe/CdS-Nanopartikel, mit einer Punkt-in-einem-Stäbchen (engl. *Dot-in-a-Rod*) Struktur, auf deren Spitzen ein metallischer Cokatalysator abgeschieden wurde. Aufgrund ihrer Bandstruktur besitzen diese Hybridnanostrukturen die Fähigkeit, durch Anregung mit sichtbarem Licht Wasserstoff zu produzieren, wobei der Cokatalysator eine Oberfläche bietet, auf der die Reaktion mit einer geringen Aktivierungsenergie ablaufen kann.

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung neuartiger Cokatalysatoren auf CdSe/CdS-Nanopartikeln. Dafür wurden zunächst Platin und Nickel als literaturbekannte, monometallische Spitzen auf den Nanopartikeln synthetisiert, die Partikel charakterisiert und die relevanten Aspekte der Reaktionen identifiziert. Bei der Nickelspitzensynthese war besonders der Ligand Trioctylphosphin relevant, wahrscheinlich aufgrund einer Komplexierung mit der Nickelvorläuferverbindung. Auch wurde nach Luftkontakt eine Oxidschicht an den Nickelspitzen beobachtet.

Die Partikel mit Nickelspitzen wurden im Anschluss verwendet, um mittels eines saattvermittelten Ansatzes Platin auf ihnen abzuscheiden und so bimetallische Spitzen zu erhalten. Unabhängig von dem Vorhandensein einer Oxidschicht auf den Nickelspitzen wurde eine NiPt-Legierung erhalten. Bei der Untersuchung der NiPt-Bildung zeigte sich, dass eine Oxidschicht diese nur verzögert. Eine vorhandene Oxidschicht wurde während der Reaktion wahrscheinlich überwiegend durch *in situ* entstandenes Oleat reduziert. Nach Abbau der Oxidschicht und Reduktion von Platin, fand die Legierungsbildung durch Diffusion statt. Durch die Wahl der Reaktanden war es einerseits möglich nur NiPt, oder NiPt und reines Platin zeitgleich zu synthetisieren, andererseits eine NiPt-Bildung zu verhindern und damit Nickel und Platin getrennt auf einem CdSe/CdS-Nanopartikel zu erhalten. Erste photo- und elektrokatalytische Messungen zeigten, dass NiPt unter alkalischen Bedingungen einen effektiven Cokatalysator für die Wasserstoffproduktion darstellt.

Durch Trioctylphosphin ließ sich bei der gleichzeitigen Reduktion von Nickel- und Platinvorläuferverbindungen gezielt die Platinnukleation stoppen, um NiPt/Ni-Kern/Schale-Spitzen zu erhalten.

Die Ergebnisse hier zeigen, dass unterschiedliche nickel- und platinbasierte Cokatalysa-

Kurzfassung

toren hergestellt werden können und ein tiefes Reaktionsverständnis Raum für Optimierungen der Strukturen für die photokatalytische Wasserstoffproduktion bietet.

Abstract

Photocatalysts have great potential for converting solar energy into chemical energy. Tailor-made semiconductor-metal hybrid nanostructures can serve as photocatalysts, whereby both the semiconductor and the metal co-catalyst can be optimized for the catalytic application. Elongated CdSe/CdS nanoparticles with a dot-in-a-rod structure and metallic co-catalysts at their tips, whose surface requires a lower activation energy for the reaction, are suitable for the photocatalytic hydrogen evolution reaction. Due to their band structure, these hybrid nanostructures have the ability to produce hydrogen by excitation with visible light.

The aim of this study was to synthesize novel co-catalysts on CdSe/CdS nanoparticles. For this purpose, platinum and nickel were first synthesized as monometallic tips on the nanoparticles, based on methods previously reported in the literature. These particles were subsequently characterized and the critical aspects of the reactions were identified. In the synthesis of nickel tips, the ligand trioctylphosphine was found to play a particularly important role, likely due to its ability to complex with the nickel precursor. An oxide layer, formed through exposure to air, was also observed on the nickel tips.

A seed-mediated approach was used to deposit platinum onto the nickel tips to obtain bimetallic tips. A NiPt alloy formed regardless of whether the nickel tips had an oxide layer. The study of NiPt formation revealed that an oxide layer only delays the alloying process. The existing oxide layer was most likely primarily reduced by the oleate that was formed *in situ* during the reaction. After degradation of the oxide layer and reduction of platinum, alloy formation took place by diffusion. By carefully selecting the reactants, it was possible to selectively grow NiPt only, both NiPt and pure platinum, or to suppress NiPt formation entirely, thus producing separate nickel and platinum domains on the CdSe/CdS nanoparticles. Preliminary photo- and electrocatalytic measurements demonstrated that NiPt functions as an effective co-catalyst for hydrogen production under alkaline conditions.

Moreover, trioctylphosphine was used to inhibit platinum nucleation specifically during the simultaneous reduction of nickel and platinum precursors to obtain NiPt/Ni core/shell tips.

These findings demonstrate that a range of nickel- and platinum-based co-catalysts can be synthesized, and that a thorough understanding of the underlying reaction mechanisms provides opportunities to optimize nanostructures for efficient photocatalytic hydrogen production.

1. Einleitung und Zielsetzung

Die globale Erwärmung im Zusammenspiel mit der zunehmenden Verknappung der fossilen Energieträger drängt die Gesellschaft langfristig dazu, ihre Energie aus nachhaltigen Quellen zu beziehen. Solarenergie stellt eine der wichtigsten Säulen der nachhaltigen Energiequellen dar und sie übersteigt den weltweiten Bedarf etwa um das 5000-fache.^[1] Aufgrund der periodischen Verfügbarkeit von Solarenergie ist die Speicherung der Energie notwendig, um den Energiebedarf dauerhaft decken zu können.

Eine Möglichkeit zur Energiespeicherung ist die Umwandlung von Solarenergie in chemische Energie, beispielsweise durch die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff mittels Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. *hydrogen-evolution reaction*) (HER) und Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. *oxygen-evolution reaction*) (OER). Sowohl die HER als auch die OER können elektrochemisch effizient mittels Katalysatoren realisiert werden. Metallnanopartikel sind bekannt für ihren Einsatz als Elektrokatalysatoren.^[2–4] Speziell die HER unter sauren Bedingungen wird dabei besonders effizient von Platin katalysiert.^[5] Die HER kann unter basischen Bedingungen allerdings effizient von Nickel- und NiPt-Legierungs-Oberflächen katalysiert werden.^[6–9]

Legierungsnanostrukturen, wie beispielsweise NiPt, zeigen in der Elektrokatalyse oft höhere Effizienzen verglichen zu reinen Metallen, was auf veränderte elektronische Strukturen oder modifizierte Oberflächen der Katalysatoren zurückgeführt wird.^[10–12] Anstatt solche Legierungsnanostrukturen als Elektrokatalysatoren auf Elektroden zu verwenden, können Legierungsnanopartikel auch an Halbleiternanostrukturen gekoppelt werden, um Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen als Photokatalysatoren herzustellen. Der Halbleiter in diesen Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen dient als photonenabsorbierende Einheit, in der Exzitonen generiert werden. Vom Halbleiter werden die Elektronen in das Metall mit der katalytisch aktiven Oberfläche transportiert, wo sie Protonen zu Wasserstoff reduzieren. Die Löcher hingegen bleiben im Halbleiter und müssen mittels Lochfängern aus der Struktur entfernt werden. Mithilfe von Photokatalysatoren kann Solarenergie direkt als chemische Energie gebunden werden, anstatt zunächst mittels Photovoltaik in elektrische Energie und anschließend mittels Elektrolyse in chemische Energie umgewandelt zu werden.

Halbleiternanopartikel, wie CdS-Stäbchen (engl. *Rods*) oder CdSe/CdS-Punkt-in-einem-Stäbchen (engl. *Dot-in-a-Rod*) (DR)s, ausgestattet mit monometallischen^[13–16] oder bimetallichen^[17, 18] Cokatalysatoren auf ihren Spitzen, haben sich als attraktive HER-Katalysatoren bewiesen. CdS eignet sich als das photonenabsorbierende Halbleitermate-

rial für eine photokatalytische HER aufgrund seiner Bandstruktur mit der Leitungsbandkante über dem Redoxpotential des Redoxpaares H^+/H_2 .^[19] In CdSe/CdS-DRs findet eine effiziente Trennung der zuvor mittels Licht angeregten Ladungsträger statt, weil die Löcher im CdSe-Punkt (engl. *Dot*) lokalisiert werden, während sich Elektronen effizient in die Metallspitze bewegen.^[13, 20, 21]

Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen können nasschemisch synthetisiert werden, indem zunächst *Rods* oder DRs hergestellt werden und diese als Nukleationskeime für Metallnanopartikel dienen. Dabei kann die Nukleation entweder entlang der gesamten DR-Oberfläche, oder aber selektiv an den Spitzen stattfinden.^[22–25] Die Kontrolle der Anzahl und Position der Metallpartikel auf der Halbleiteroberfläche ist für eine photokatalytische Anwendung maßgeblich, allerdings nicht trivial zu realisieren. Die Anzahl Metallpartikel pro DR ist relevant für die photokatalytische Aktivität, wobei Strukturen mit einer einzelnen Metallspitze pro DR eine höhere HER-Aktivität aufweisen als welche mit mehreren Metallpartikeln.^[26–28]

Diverse Metalle wie Au,^[14, 17, 29, 30] Pt,^[13, 17, 20, 27, 31, 32] Ag,^[18] Ni,^[15, 33, 34] Pd,^[16, 18, 30] PdAg,^[16] AuPt,^[17] und AuPd^[18, 30] wurden bisher für die photokatalytische HER an CdS-basierten stäbchenförmigen Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen verwendet. CdSe/CdS-DRs mit Platinspitzen zeigten ihre höchste photokatalytische Aktivität gegenüber der HER in Wasser unter alkalischen Bedingungen.^[35–37] Das steht im Gegensatz zu den zuvor erwähnten elektrochemischen Untersuchungen, bei denen gezeigt wurde, dass Platin unter sauren Bedingungen die höchste katalytische Aktivität aufweist. Saure Bedingungen in der HER sind mit CdS-basierten Nanostrukturen nicht ohne weiteres realisierbar, da dadurch die kolloidale Stabilität, bedingt durch die Liganden, beeinträchtigt wird. Die hohen HER-Aktivitäten unter basischen Bedingungen für CdS-basierte Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen mit Platin-Cokatalysatoren wurden mit der effizienten Entfernung der Löcher aus dem Halbleiter begründet.

Die hohe elektrokatalytische Aktivität von Nickel und NiPt unter alkalischen Bedingungen legt eine, im Vergleich zu Platin, bevorzugte Nutzung für die photokatalytische HER auch in Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen nahe. CdS-basierte Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen mit Nickelpartikeln an den Spitzen bzw. entlang der Halbleiteroberfläche wurden hergestellt und photokatalytische Experimente mit den Strukturen durchgeführt.^[15, 33] Die Herstellung von NiPt-Spitzen an CdS-*Rods* wurde durch die gleichzeitige Reduktion einer Nickel- und Platinvorläuferverbindung realisiert. Allerdings war die Spitzenzahl nur bedingt kontrollierbar^[38] und es wurden keine photokatalytischen Experimente durchgeführt. Anstatt zwei Metallvorläuferverbindungen zeitgleich zu reduzieren, können Legierungen durch das Wachstum zweier verschiedener Metalle nacheinander mittels eines saattvermittelten Reaktionsansatzes realisiert werden.^[39, 40]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen platin- und nickelbasierte Metallspitzen auf CdSe/CdS-DRs hergestellt werden. Nach einer Einführung der verwendeten Halbleiterstrukturen, sollen die monometallischen Spitzen charakterisiert sowie relevante Reaktionsparameter und Reaktanden für die Reaktionskontrolle identifiziert werden. Die gewonnenen Erkenntnisse zu den Eigenschaften und zur Synthese monometallischer Spitzen sollen zur Herstellung bimettallischer Spitzen, bestehend aus Platin und Nickel, verwendet werden. Dazu soll zunächst ein saattvermittelter Ansatz mit Nickelspitzen als heterogenen Nukleationskeim für Platin realisiert werden, um selektiv aus den Nickelspitzen NiPt-Spitzen herzustellen. Nach einer Charakterisierung und Analyse der Wachstumsdynamik der NiPt-Spitzen, soll der Bildungsmechanismus genauer analysiert werden. Dazu soll der Einfluss einer möglichen Oxidschicht auf den Nickelspitzen für die NiPt-Bildung untersucht werden. Die hergestellten Metallspitzen sollen anschließend katalytisch unter basischen Bedingungen charakterisiert werden. Mithilfe einer gezielten Ligandenkontrolle bei der zeitgleichen Reduktion von je einer Nickel- und Platinvorläuferverbindung sollen NiPt/Ni- sowie Pt/Ni-Kern/Schale-Spitzen als weitere bimettallische, nickel- und platinbasierte Spitzen hergestellt werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Herstellung von monometallischen und bimettallischen, platin- und nickelbasierten Metallspitzen sollen verwendet werden, um optimierte Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen für beispielsweise die Photokatalyse herzustellen, welche in Kooperation mit anderen Gruppenmitgliedern durchgeführt wurde. Die Daten zu den photokatalytisch untersuchten Strukturen wurden bereits in einer Publikation mit dem Titel *Activation and Deactivation of the Photocatalytic Hydrogen Production Activity of Pt-Tipped CdSe/CdS Nanorods* von den Autoren Sebastian Hentschel, Mareike Dittmar, Christian Strelow, Charlotte Ruhmlieb, Thomas Hackl und Alf Mews veröffentlicht.^[37] Teile dieser Arbeit sind Teile eines Manuskripts zur detaillierten Untersuchung der Bildung von NiPt-Spitzen auf CdSe/CdS-DRs mit dem Titel *Seed-Mediated Synthesis of Alloyed-NiPt Tipped CdSe/CdS Nanocrystals for Photocatalysis* von den Autoren Mareike Dittmar, Julia Voß, Sebastian Hentschel, Lars Klemeyer, Dorota Koziej, Dennis Bonatz, Charlotte Ruhmlieb, Tobias Kipp und Alf Mews, welches sich zur Zeit im Begutachtungsverfahren befindet.

2. Theoretischer Hintergrund

Im Rahmen dieser Arbeit sollten basierend auf Nickel und Platin einerseits monometallische Spitzen, andererseits bimetallische Metallspitzen in Form von Legierungen oder Kern/Schale-Strukturen auf CdSe/CdS-DRs realisiert werden. Im ersten Abschnitt werden Methoden zur Herstellung von Legierungsnanopartikeln erläutert. Im zweiten Abschnitt folgt eine Beschreibung des Konzepts der heterogenen Nukleation. Im dritten Abschnitt werden die Eigenschaften von Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen behandelt, darunter die Folgen eines Halbleiter-Metall-Kontakts auf die Bandstrukturen und die Prozesse bei der photokatalytisch unterstützen HER. Zuletzt folgt ein Abschnitt über den Stand der Forschung von Metallspitzen auf Cadmium-Chalkogenid basierten, elongierten Nanostrukturen.

Weitere theoretische Hintergründe zu den verwendeten Halbleiternanopartikeln und Konzepten wie der homogenen Nukleation, die beispielsweise für die Bildung von CdSe-*Dots* relevant ist, werden im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt und können in Dissertation und Übersichtsartikeln^[41, 42] nachgeschlagen werden.

2.1. Herstellung von Legierungen in Metallnanopartikeln

Metallnanopartikel, die aus Legierungen bestehen, unterscheiden sich teilweise deutlich in ihren Eigenschaften verglichen zu monometallischen Nanopartikeln. Dazu zählen ihre elektronische Struktur oder die Anordnung der Oberflächenatome, was sich auch positiv auf die katalytische Aktivität der Nanopartikel auswirken kann.^[10–12, 43] Es werden dabei Legierungen, in der die verschiedenen Atome regelmäßig verteilt (intermetallisch) oder zufällig angeordnet sind (statistische Legierungen), unterschieden.^[44–46] Dabei können sich die katalytischen Eigenschaften von statistischen Legierungen und intermetallischen Spezies trotz gleicher Stöchiometrie voneinander unterscheiden.^[47, 48] Anhand der in dieser Arbeit gezeigten Daten wird davon ausgegangen, dass hier höchstwahrscheinlich statistische Legierungen hergestellt wurden. Im Folgenden wird daher die Herstellung dieser Legierungen behandelt. Die Änderung der Gibbs-Energie ΔG_L bei der Bildung einer Legierung kann thermodynamisch vereinfacht als

$$\Delta G_L = \Delta H_L - T \Delta S_L \quad (2.1)$$

mit der Änderung der Enthalpie ΔH_L , der Entropie ΔS_L und der Temperatur T beschrieben werden.^[44] Wenn ΔG_L negativ ist, sollte sich eine Legierung in einer entsprechenden

2. Theoretischer Hintergrund

Reaktion spontan bilden. Es wird angenommen, dass die ΔS_L bei der Mischung von zwei Metallen positiv ist, sodass die Bildung einer Legierung allgemein entropisch bevorzugt stattfindet. Dementsprechend besitzt ΔH_L eine entscheidende Rolle bei der Bildung einer Legierung. Wenn die Mischung der Atome exotherm ($\Delta H_L < 0$) ist, findet die Bildung der Legierung spontan statt. Ist die Mischung der Atome hingegen endotherm ($\Delta H_L > 0$), ist die Bildung der Legierung temperaturabhängig. Entsprechend der Gleichung 2.1 sollten sich die Metalle bei einem positiven ΔH_L bei ausreichend hohen Temperaturen mischen, während sie bei zu niedrigen Temperaturen separiert voneinander bleiben.^[44] Sowohl ΔH_L als auch $T\Delta S_L$ sind von der Zusammensetzung der Legierung abhängig.^[49] In der Realität wird die Bildung auch noch von anderen Effekten beeinflusst, wie der Oberflächenenergie, die beispielsweise von der Ordnung an der Oberfläche abhängt. Auch können kinetische Effekte relevant sein, die besonders im Zusammenhang mit Bindungsbrüchen und -bildungen sowie der Diffusion von Atomen stehen.^[44, 46] Thermodynamisch stabile Legierungen bilden sich bevorzugt, sofern die Hume-Rothery-Regeln eingehalten werden: 1. Die Diskrepanz der Atomradien ist weniger als 15 %, 2. die Metalle besitzen ähnliche Kristallstrukturen und Elektronegativitäten und 3. es liegen gleiche Valenzen vor.^[44] Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Legierungen, bei der Platin in Nickel gelöst wird, besteht eine Diskrepanz der Atomradien von 9 % (Ni: $r_{\text{Metall, Ni}} = 125 \text{ pm}$, Pt: $r_{\text{Metall, Pt}} = 137 \text{ pm}$). Nickel und Platin kristallisieren beide in der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Die Elektronegativitäten von Nickel und Platin sind mit 1.75 für Nickel und 1.44 für Platin entsprechend der Allred-Rochow-Berechnung ähnlich. Die Valenz kann bei Nebengruppenmetallen variieren, Nickel nimmt oft die Oxidationsstufen +2 und +3 ein, während Platin oft +2 und +4 einnimmt.^[50] Anhand der Hume-Rothery-Regeln ist daher die Bildung einer stabilen Legierung wahrscheinlich.

Die Herstellung von Legierungen bei Nanopartikeln kann mittels verschiedener Ansätze realisiert werden. Eine naheliegende Methode zur Legierungsherstellung ist die gleichzeitige Reduktion der entsprechenden Metallvorläuferverbindungen, die anschließend zeitgleich nukleieren und wachsen.^[51–56] Ähnlich können über eine thermische Zersetzung unter Hitzeeinfluss von Vorläuferverbindungen mit teilweise kombinierter Reduktion Legierungen gebildet werden, was beispielsweise auch die Zersetzung von Organometallkomplexen mit ungeladenen Metallzentren einschließt.^[44] Ein Beispiel ist die thermische Zersetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kombiniert mit einer zeitgleichen Zersetzung und Reduktion von Platin(II)-acetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$), die in die Bildung von FePt-Nanopartikeln mündet.^[57, 58] Weitere Beispiele für die thermische Zersetzung sind bekannt.^[59–61] Nach einem ähnlichen Konzept können auch Legierungen hergestellt werden, die aus mehr als zwei Metallen bestehen. Solche Legierungen werden Hoch-Entropie-Legierungen genannt.^[62] Die Grenzen zur Unterscheidung von Reduktion und thermischer Zersetzung mit gleichzeitiger Reduktion erscheinen mit Blick auf die Literatur allerdings teilweise fließend.^[44] Sowohl

bei der gleichzeitigen Reduktion als auch bei der thermischen Zersetzung, sind Faktoren wie beispielsweise die Wahl des Lösungsmittels, der Liganden, der eventuell vorhandenen Reduktionsmittel, dem Mengenverhältnis der Vorläuferverbindungen zueinander, sowie die Reaktionszeit und -temperatur relevant.^[44]

Eine andere Herstellungsmethode für Legierungen bei Nanopartikeln ist die saattvermittelte Methode. Dabei wird ein Metallpartikel einer Ausgangskomponente vorgelegt und in einem nachträglichen Schritt ein anderes Metall bzw. andere Metalle darauf reduziert. Einerseits sind mit der Methode Kern/Schale-Partikel ohne die Legierung der Metalle herstellbar.^[63–65] Andererseits können bei geeigneten Bedingungen und der gleichzeitigen Reduktion von zwei verschiedenen Vorläuferverbindungen auch Legierungen auf einem metallischen Kern erhalten werden.^[66, 67] Durch Diffusionsprozesse bei der Synthese können teilweise auch während der Abscheidung eines anderen Metalls auf einen metallischen Kern Legierungen erhalten werden.^[39, 68] Legierungen können auch durch anschließendes Ausheilen (engl. *annealing*) von Kern/Schale-Strukturen bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden.^[69]

Der galvanischer Austausch (engl. *galvanic exchange*) (GE) stellt ebenfalls eine Methode zur Herstellung von Legierungsnanopartikeln dar. Die Bildung der zumeist hohlen Strukturen basiert auf den unterschiedlichen Redoxpotentialen der beiden beteiligten Metalle. Dabei wird ein Metall M_1 als Templat eingesetzt, welches während der Reaktion zu M_1^{m+} oxidiert wird. Ein Metallkation M_2^{n+} eines Metalls mit einem höheren Redoxpotential, also ein edleres Metall, wird verwendet, welches durch die abgegebenen Elektronen des Templats zu M_2 reduziert wird. Die oxidierten Metallkationen M_1^{m+} des Templats gehen dabei in Lösung, was in Abbildung 2.1a in Schritt 1 dargestellt ist. Die entsprechenden Redoxgleichungen sind in Abbildung 2.1b gezeigt. Folgend bildet sich in Schritt 2 in Abbildung 2.1a eine unvollständige Schicht von M_2 auf der Oberfläche aus. Entstehen Löcher in der Struktur (auch engl. *pin holes*),^[70] sorgen sie für die Möglichkeit der Diffusion von M_1^{m+} und M_2^{n+} in und aus dem Kern hinaus. In Schritt 3 findet eine Legierungsbildung zwischen M_1 und M_2 statt. Es kommt zum Herauslösen des gesamten metallischen M_1 im Kern, sodass nur eine Legierung in der Schale übrig bleibt. Teilweise kommt es wieder zu dem Schluss kleinerer Löcher an der Oberfläche. Bei entsprechend großen Mengen M_2^{n+} kann es in Schritt 4 zu einer Auflösung der Legierung durch Herauslösen der M_1 -Atome kommen und die Wände der Struktur werden zunehmend porös. Komplettes Auflösen der Legierung führt zu einem Kollaps der Struktur und Fragmente von M_2 bleiben zurück, erkennbar in Schritt 5.^[71] Typischerweise bleibt beim GE die Form des Templats bis auf eine leichte Zunahme der Größe erhalten.^[44] Bei der Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen kann ein Nanopartikel mit einer Legierung als Schale und einem hohlen Kern zurückbleiben.^[44, 71] Ein klassisches Beispiel ist die Reaktion von Silbernanopartikeln und $HAuCl_4$, bei der der GE bevorzugt an Stellen mit hoher Oberflächenenergie, wie Defek-

2. Theoretischer Hintergrund

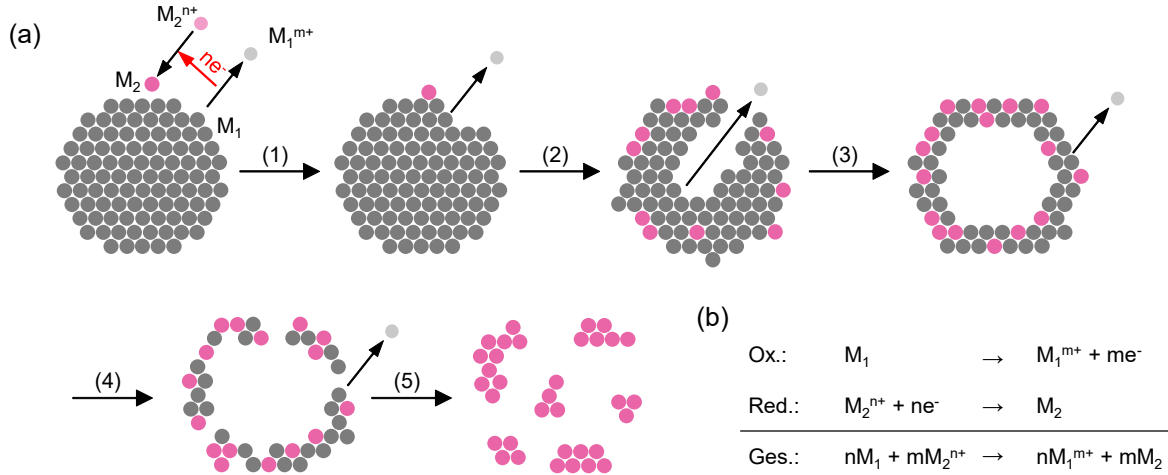


Abbildung 2.1. (a) Schematische Darstellung des GE. Die Abbildung wurde angelehnt an Xia *et al.*^[71] erstellt, wobei in Xia *et al.* der vorgestellte Mechanismus in Sun *et al.* als Grundlage diente.^[72] (b) Redoxgleichungen der schematischen Darstellung des GE.

ten, startet. Goldatome werden durch die ähnlichen Gitterkonstanten von Gold und Silber epitaktisch abgeschieden.^[72]

Das oxidative Ätzen basiert, ähnlich wie der GE, auf der Oxidation einer ungeladenen, metallischen Spezies, allerdings durch alternative oxidative Ätzmittel, wie beispielsweise Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid.^[44, 73] Dadurch lässt sich die Struktur bzw. die Zusammensetzung einer Legierung verändern, beispielsweise indem ein hohler Nanorahmen, bestehend aus einer Legierung, erhalten bleibt.^[74, 75] Gleichzeitig lassen sich auch in Lösung gegangene Metallkationen potentiell wieder reduzieren und auf der Nanostruktur abscheiden.^[76]

Hohle Nanopartikel mit Legierungen in der Schale lassen sich auch mittels des nanoskopischen Kirkendall-Effekts realisieren.^[77] Der Kirkendall-Effekt basiert auf unterschiedlichen Diffusionsraten zweier Materialien, die sich eine Grenzfläche teilen und ineinander diffundieren. Wenn bei einer Legierungsbildung der Materialien A und B die Diffusionsrate eines Materials A in ein Material B beispielsweise größer ist als die Diffusionsrate des Materials B in A, bilden sich an der Grenzfläche von A und B Vakanzen, die durch Koaleszenz zu Hohlräumen führen können.^[44] Der Kirkendall-Effekt basiert auf dem Vakanzenmechanismus der Diffusion, wie in Abbildung 2.2a dargestellt ist. Der Vakanzenmechanismus ist der dominante Diffusionsmechanismus von substitutionell gelösten Atomen in Metallen. Dabei bewegen sich die Atome, indem sie zu benachbarten Vakanzen springen. Der nanoskopische Kirkendall-Effekt ist in Abbildung 2.2b gezeigt. Im ersten Schritt ist eine Kern/Schale-Struktur aus den Materialien A und B mit einer gemeinsamen Grenzfläche bei Start der Diffusion, beispielsweise zu Beginn eines Ausheilungsprozesses, dargestellt. Material A diffundiert mit der viel größeren Teilchenstromdichte J_A in das Material B, als

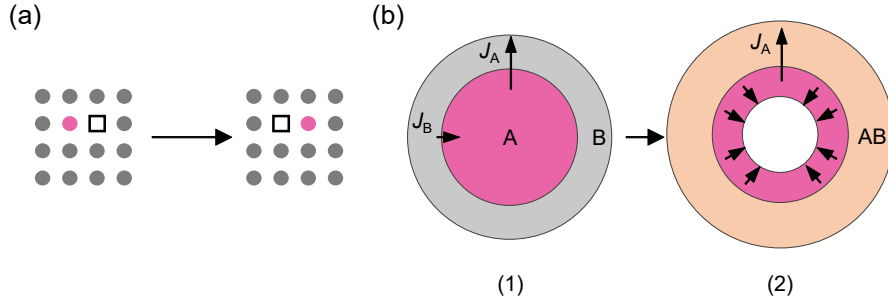


Abbildung 2.2. (a) Vakanzmechanismus bei der Diffusion, bei dem sich das Fremdatom (rosa) über Vakanzen bewegt. Abbildung nach Mehrer.^[78] (b) Vereinfachtes Modell des nanoskopischen Kirkendalleffekts. Abbildung angelehnt an Fan *et al.*^[79] und El Mel *et al.*^[86]

das Material B mit der Teilchenstromdichte J_B in A diffundiert, also ist $J_A > J_B$. Deshalb kommt es im zweiten Schritt zu der Ausbildung einer Legierung AB, während sich der Überschuss der Vakanzen im Mittelpunkt der Struktur sammeln und hohle Nanopartikel formen. Wie im makroskopischen Festkörper können die Diffusionsraten der jeweiligen Materialien beim nanoskopischen Kirkendall-Effekt vereinfacht mittels dem 1. Fick'schen Gesetz

$$J_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \text{und} \quad J_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (2.2)$$

beschrieben werden. Dabei sind in Gleichung 2.2 J_A bzw. J_B die Teilchenstromdichten des Materials A in B bzw. B in A, D_A bzw. D_B die Diffusionskonstanten für das Material A bzw. B, und C_A bzw. C_B die Konzentrationen von A bzw. B im jeweiligen Medium.^[78] In diesem Zusammenhang bedeuten die Gleichungen 2.2, dass die Diffusion der Atome und der Vakanzen in den Nanopartikeln durch die Differenz der Atomkonzentrationen beschrieben werden kann. In der Realität gibt es bei Nanopartikeln unterschiedliche Einflüsse, die dafür sorgen, dass die Fick'schen Gesetze nicht mehr zwangsläufig gelten. Dazu gehören beispielsweise kurze Diffusionswege oder Spannungen an der Grenzfläche.^[79] Der nanoskopische Kirkendall-Effekt lässt sich mit dem GE kombinieren.^[70, 80–82] Der Kirkendall-Effekt spielt auch bei der Oxidation von metallischen Nanopartikeln eine Rolle.^[83–85]

2.2. Heterogene Nukleation und Wachstum

Metalle können heterogen an Halbleiterstrukturen abgeschieden werden, sodass Halbleiter/Metall-Hybridnanostrukturen vorliegen. Bei Synthese von Metallpartikeln auf *Rods* oder DRs liegt ein saattvermittelter Ansatz vor, ähnlich wie in Kapitel 2.1 bezüglich der Legierungsnanopartikel, bei dem die DRs als Substrat vorgelegt und anschließend Metalle auf ihnen abgeschieden werden.^[13, 15, 22] Generell wäre aber auch zunächst ein Wachstum von Metallnanopartikeln und anschließendem Abscheiden von Halbleitermaterialien denkbar.^[87]

Die Abscheidung von Metallen erfolgt durch heterogene Nukleation und durch anschließendes Wachstum. Die Aktivierungsenergie der homogenen Nukleation ΔG_{hom} ist höher als die Aktivierungsenergie für die heterogene Nukleation ΔG_{het} , weil das Substrat dem Nukleationskeim bei der heterogenen Nukleation eine energiearme Grenzfläche anbietet. Dadurch findet die heterogene Nukleation bei geringeren Temperaturen und/oder geringeren Übersättigungen der Vorläuferverbindungen im Vergleich zur homogenen Nukleation statt.^[88] ΔG_{het} der heterogenen Nukleation wird durch

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}} \cdot f(\theta) \quad (2.3)$$

beschrieben.^[88] Dabei ist $f(\theta)$ eine Funktion, die auf dem Kontaktwinkel θ zwischen dem nukleierenden Kristall und der entsprechenden Oberfläche des vorgelegten Substrats beruht^[88] und die Werte zwischen 0 ($\theta = 0^\circ$) und 1 ($\theta = 180^\circ$) einnehmen kann, wobei bei einem Wert von 1 eine homogene Nukleation vorliegt.^[89] θ ist dabei mit der Fähigkeit des nukleierenden Materials zur Benetzung des Substrats verknüpft und diese nimmt mit abnehmender Grenzflächenspannung zwischen dem Substrat und dem nukleierenden Material zu. Eine bessere Benetzbarkeit führt zu geringeren θ , was wiederum die Energiebarriere für die Nukleation verringert und daher zu höheren Nukleationsraten führt.^[88] Die homogene und die heterogene Nukleation unterscheiden sich besonders in der Anzahl der relevanten Grenzflächen: Während bei der homogenen Nukleation nur ein Grenzflächentyp relevant ist, nämlich die Lösung/Nukleationskeim-Grenzfläche mit der Grenzflächenenergie γ_{LN} , sind bei der heterogenen Nukleation drei Grenzflächen mit den jeweiligen Grenzflächenenergien relevant, dargestellt in Abbildung 2.3a. Es handelt sich um die Lösung/Nukleationskeim- (γ_{LN}), die Nukleationskeim/Substrat- (γ_{NS}) und die Substrat/Lösung-Grenzflächenenergien (γ_{SL}).^[88] Die drei Grenzflächenenergien lassen sich als

$$\gamma_{\text{SL}} = \gamma_{\text{NS}} + \gamma_{\text{LN}} \cos \theta \quad (2.4)$$

abhängig von θ in Relation setzen. Das Zusammenspiel der Grenzflächenenergien bestimmt θ , wobei die entstehende Form des Nukleationskeims letztendlich die Grenzflächenenergien minimiert.^[88]

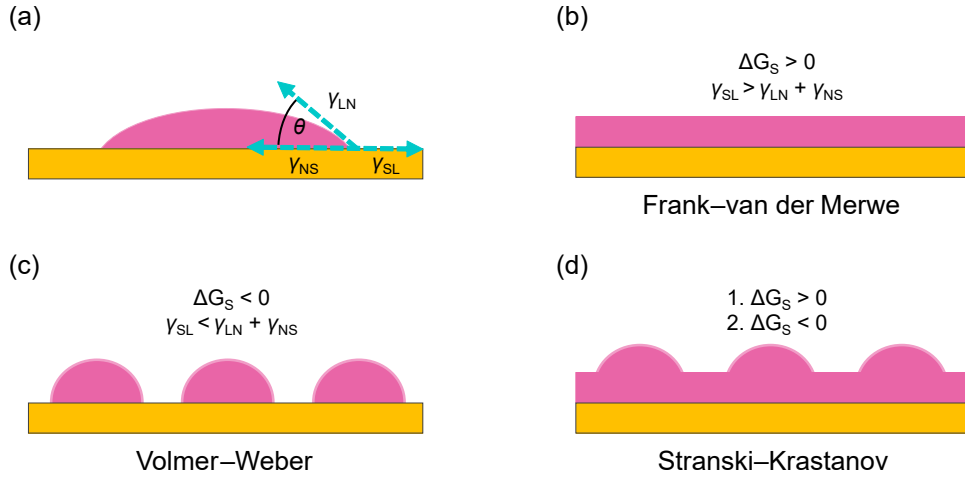


Abbildung 2.3. (a) Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel θ und den Grenzflächenenergien γ_{LN} , γ_{NS} und γ_{SL} bei der heterogenen Nukleation von dem Nukleationskeim (rosa) auf dem Substrat (gelb). Abbildung angelehnt an Groeneveld *et al.*^[88] Unterschiedliche Depositionsmoden bei der heterogenen Nukleation nach (b) Frank-van der Merwe, (c) Volmer-Weber und (d) Stranski-Krastanov von einem nukleierenden und wachsenden Material (rosa) auf einem Substrat (gelb). Abbildung angelehnt an Carbone *et al.*,^[91] Ben-Shahar *et al.*^[89] und Casavola *et al.*^[90]

Bezogen auf die freie Oberflächenenergie ΔG_S ergibt sich

$$\Delta G_S = \gamma_{SL} - (\gamma_{LN} + \gamma_{NS}) \quad (2.5)$$

relativ zu den Grenzflächenenergien.^[89, 90] Während sich die Grenzflächenenergien γ_{LN} und γ_{SL} durch Adhesion von Liganden, Vorläuferverbindungen und Lösungsmittel beeinflussen lassen, ist γ_{NS} von der Bindungsstärke und der Kompatibilität der beiden Kristallgitter der betreffenden Materialien abhängig.

Wenn $\Delta G_S > 0$ ist, dann wird das abscheidende Material wahrscheinlich Schicht für Schicht (engl. *layer-by-layer deposition*) wie in Abbildung 2.3b entsprechend dem Modus von Frank-van der Merwe das Substrat als Film bedeckend aufwachsen. Es wird $\Delta G_S > 0$, wenn das aufwachsende Material eine geringere Oberflächenenergie als das Substrat hat ($\gamma_{LN} < \gamma_{SL}$) und/oder die Materialien gut kristallografisch zueinander passen (kleines γ_{NS}).

Ist $\Delta G_S < 0$, durch die größere Oberflächenenergie des aufwachsenden Materials ($\gamma_{LN} > \gamma_{SL}$) verglichen zu der des Substrats und/oder durch eine große Abweichung der Gitterparameter zueinander (großes γ_{NS}), wird das nukleierende Material wahrscheinlich als Inseln aufwachsen, entsprechend dem Modus von Volmer-Weber in Abbildung 2.3c, um die Grenzfläche vom aufwachsenden Material mit dem Substrat zu minimieren.^[89]

Eine weitere Möglichkeit für heterogenes Wachstum ist das Wachstum nach dem Stranski-Krastanov Modus in Abbildung 2.3d. Zunächst kann sich ein Film des abscheidenden

2. Theoretischer Hintergrund

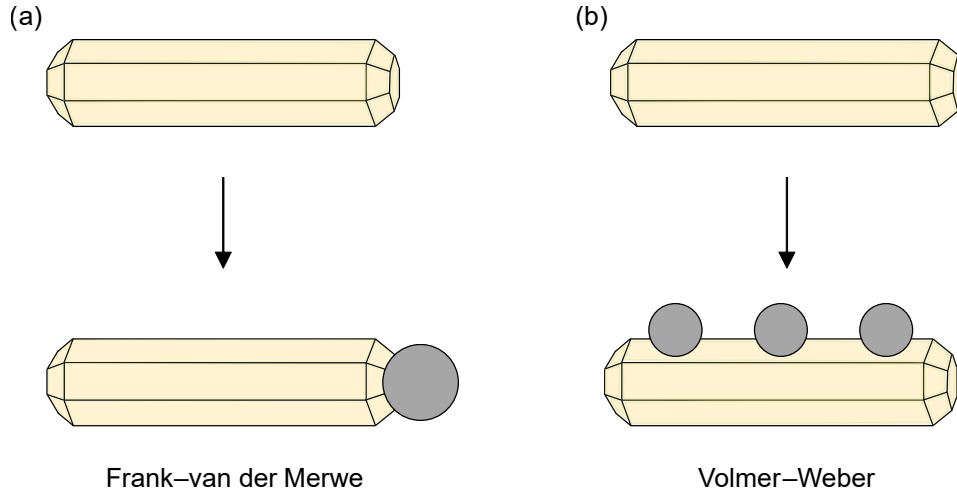


Abbildung 2.4. (a) Frank-van der Merwe und (b) Volmer-Weber Depositionsmodus auf einem facettierten Nano-Rod. Abbildung angelehnt an Carbone *et al.*^[91]

Materials bilden ($\Delta G_S > 0$). Dabei nehmen die Spannungen aufgrund der großen Abweichungen der Gitterparameter zwischen den Materialien zu, bis nach einer kritischen Filmdicke Inseln des abscheidenden Materials wachsen, um die Spannungen zu verringern ($\Delta G_S < 0$).^[89, 91]

Die in Abbildung 2.3 gezeigten Depositionsmodes lassen sich auf Nanopartikel übertragen. Dabei sind für das Metallwachstum auf DRs insbesondere der Frank-van der Merwe Modus und der Volmer-Weber Modus relevant. Wie bereits erwähnt, ist θ mit der Fähigkeit des nukleierenden Materials zur Benetzung des Substrats eng verknüpft, indem eine bessere Benetzbarkeit θ verringert. Sind bei einem Substrat-Nanopartikel mehrere Facetten vorhanden, führt eine gute Benetzbarkeit der Oberfläche zu einem Frank-van der Merwe Depositionsmodus. Dabei kommt es entweder zu einer Schale des nukleierenden Materials auf dem Substrat-Nanopartikel, wenn alle Facetten gut benetzbar sind, oder zu selektivem Wachstum des nukleierenden Materials auf bestimmten Facetten, wenn eine gute Benetzbarkeit nur bei einzelnen Facetten vorliegt (Abbildung 2.4a). Ist eine Facette partiell benetzbar, kann es zu dem Volmer-Weber Depositionsmodus mit mehreren Domänen des nukleierenden Materials auf den entsprechenden Facetten kommen, wie in Abbildung 2.4b dargestellt ist.^[91]

2.3. Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen

2.3.1. Halbleiter-Metall-Kontakte

Durch die Kopplung von Halbleitern mit Metallen lassen sich die Eigenschaften der Halbleiter-Metall-Hybridnanostruktur im Vergleich zu denen der einzelnen Komponenten verändern. Dazu zählen optische oder photokatalytische Eigenschaften, welche in Kapitel 2.4.3 oder 2.4.4 am Beispiel von *Rods* bzw. *DRs* detaillierter diskutiert werden.

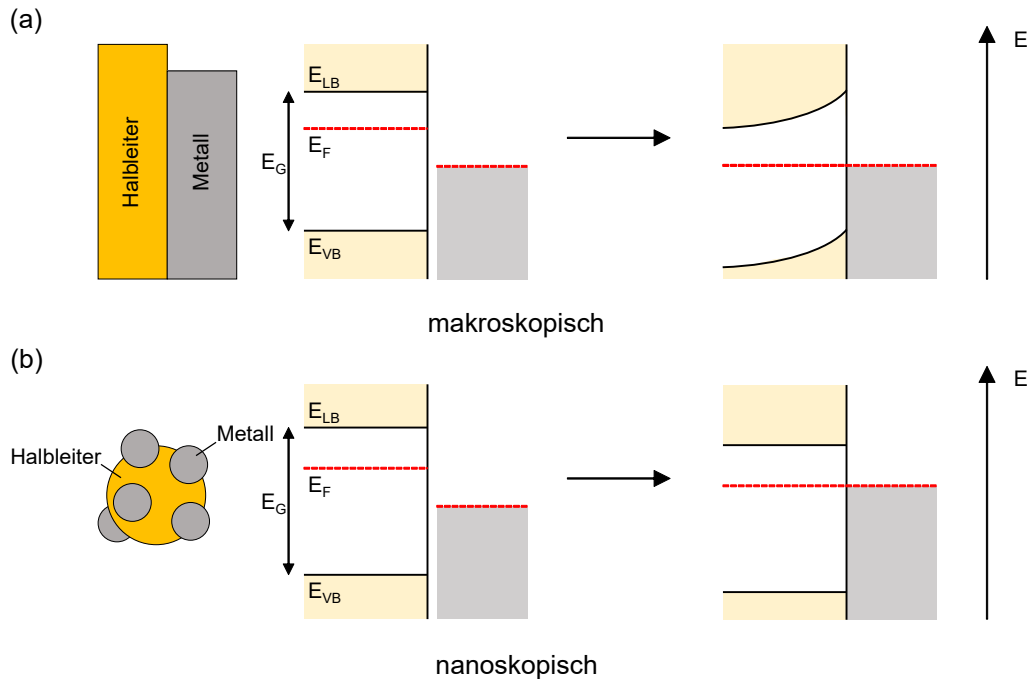


Abbildung 2.5. Schematische Darstellung von Halbleiter-Metall-Kontakten in der (a) makroskopischen und (b) der nanoskopischen Größenordnung. Das Valenzband (VB) mit der Energie E_{VB} und das Leitungsband (LB) mit der Energie E_{LB} werden im Halbleiter von der Bandlücke E_G getrennt, in der sich das Fermi-Level E_F befindet. Während es in (a) zu einer Bandverbiegung kommt, ist die Bandverbiegung in (b) nicht vorhanden. Abbildung angelehnt an Kamat.^[92]

Zur Herstellung einer Halbleiter-Metall-Hybridstruktur als Photokatalysator müssen der Halbleiter und das Metall in Kontakt gebracht werden. Abhängig von der Dimension der Strukturen (makroskopisch oder nanoskopisch) treten dabei unterschiedliche Effekte auf. Beim Kontakt von Halbleiter und Metall gleichen sich die Fermi-Level E_F der beiden Materialien an, sodass es im Makroskopischen zu einer Bandverbiegung vom VB mit der Valenzbandkantenenergie E_{VB} und vom LB mit der Leitungsbandkantenenergie E_{LB} sowie der Ausbildung einer Raumladungszone kommt, dargestellt in Abbildung 2.5a. Eine Raumladungszone kann abhängig von der Ladungsträgerdichte bis zu einigen Mikrometern groß sein.^[92] CdS entspricht einem n-Typ-Halbleiter, sodass das Fermi-Level nicht mittig in der Bandlücke liegt.^[93] Beim Kontakt von CdS mit einem Metall wie

2. Theoretischer Hintergrund

Platin werden Elektronen vom Halbleiter in das Metall übertragen. Durch die Bandverbiegung an der Grenzfläche bildet sich ein Schottky-Kontakt.^[1] Ob im Nanoskopischen eine Bandverbiegung vorliegt, wird diskutiert.^[89, 92, 94] Ohne eine Bandverbiegung könnte ein Halbleiter-Metall-Kontakt wie in Abbildung 2.5b dargestellt werden.^[92]

2.3.2. Photokatalyse mit Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen

Durch die Kopplung von passenden Halbleiternanopartikeln mit entsprechenden Metallen als Cokatalysatoren in einer Halbleiter-Metall-Hybridnanostruktur lässt sich theoretisch die Wasserspaltung



photokatalysieren. Die Gesamtreaktion der Wasserspaltung in Gleichung 2.6 kann in eine HER-Halbreaktion



und in eine OER-Halbreaktion



aufgeteilt werden. Für eine elektrochemische Wasserspaltung in einer idealen elektrochemischen Zelle muss thermodynamisch eine Potentialdifferenz von 1.23 V angelegt werden. Für die photokatalytische Wasserspaltung müssten bei einem idealen Photokatalysator Photonen mit einer Energie von 1.23 eV vorliegen. In der Realität sind kinetisch bedingte Überpotentiale notwendig, die die real nötige Spannung bzw. Energie vergrößern, sodass mindestens 2.3 eV bis 2.4 eV nötig sind. Besonders die OER benötigt hohe Überspannungen.^[1] Durch die Kopplung von CdS-Nanopartikeln an Metallnanopartikel kann die HER photokatalytisch unterstützt ablaufen.^[89] Der Photokatalyse zugrunde liegend ist die Absorption von Photonen im Halbleiter (CdS) und die damit verbundene Anregung von Elektronen vom VB ins LB. Im VB bleibt nach Anregung eines Elektrons ein Loch zurück, zusammen entsprechen die beiden Ladungsträger einem Elektron-Loch-Paar oder einem Exziton. Um mit den angeregten Elektronen Protonen zu reduzieren, muss die Leitungsbandkante erstens über dem Redoxpotential des H^+/H_2 Redoxpaares liegen.^[1] CdS eignet sich als Halbleitermaterial für die HER, weil es im Makroskopischen eine Bandlücke E_G von 2.4 eV mit der Valenzbandkante bei 1.88 V vs. Normalwasserstoffelektrode (engl. *normal hydrogen electrode*) (NHE) und der Leitungsbandkante bei -0.52 V vs. NHE aufweist.^[19] Zweitens muss die schnelle Rekombination der Ladungsträger verhindert werden.^[1] Dafür ist eine Ladungstrennung notwendig, die durch das Hinzufügen eines Metallnanopartikels als Cokatalysator erreicht werden kann. Die Ladungstrennung und die HER sind schematisch in Abbildung 2.6 anhand der

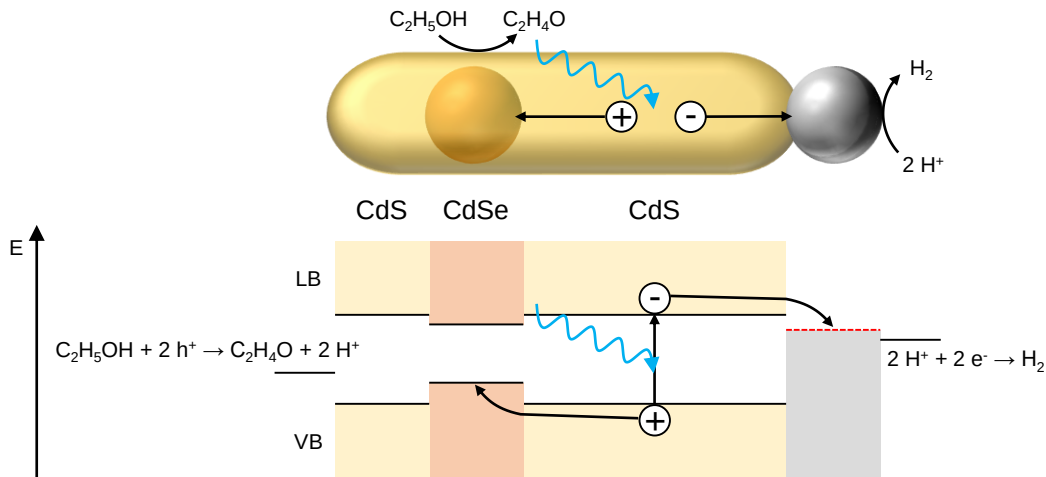


Abbildung 2.6. Schematische Darstellung der Ladungstrennung und der HER am CdSe/CdS-DR mit Metallspitze.

im Rahmen dieser Arbeit verwendeten DRs gezeigt. Ein prominentes Beispiel für einen metallischen HER-Cokatalysator ist Platin, da es kaum Überspannung voraussetzt.^[1] Nach der Absorption eines Photons (in Abbildung 2.6 mit einer blauen Linie angedeutet) und der Anregung eines Elektrons vom VB ins LB im Halbleiter, bewegt sich das Elektron in das Metall.^[89, 95] Vom Metall aus können zwei Elektronen zwei Protonen zu H_2 reduzieren. Das Loch bleibt im Halbleiter.^[1]

Statt CdS-Nanopartikel mit Metallnanopartikeln kann eine Kern/Schale-Struktur, bestehend aus einem CdSe-*Dot* mit einer CdS-Schale, mit Metallnanopartikeln für die Photokatalyse verwendet werden. Die entstehende Bandstruktur, die einer Typ-I-Struktur entspricht, ermöglicht eine Lokalisation der Löcher im CdSe.^[13] Die Ladungstrennung kann zusätzlich verbessert werden, indem als Halbleiterstruktur quasi-Typ-II-Strukturen oder Typ-II-Strukturen für die Photokatalyse verwendet werden, weil in beiden Strukturtypen die Ladungstrennung bereits inhärent ist. Ein Beispiel für eine quasi-Typ-II-Struktur sind CdSe/CdS-Kern/Schale-Nanopartikel mit einem besonders kleinen CdSe-*Dot* (unter 2.8 nm).^[96] Ein Beispiel für eine Typ-II-Struktur sind ZnSe/CdS-Kern/Schale-Nanopartikel.

Strukturen mit einem CdSe-*Dot* in einem elongierten CdS-*Rod* werden CdSe/CdS-DRs genannt. Sowohl reine *Rods* als auch DRs weisen mehrere Nukleationsstellen für metallische Cokatalystoren auf, wobei die $(00\bar{1})$ -Facette an einem Ende der Partikel die bevorzugte Nukleationsstelle für Metalle darstellt.^[22, 24, 25] Das $(00\bar{1})$ -Ende mit der bevorzugten Metallnukleationsstelle liegt bei DRs in der Regel gegenüber vom CdSe-*Dot*.^[24, 97] Durch die räumliche Trennung von Metall und CdSe-*Dot* und der damit einhergehenden räumlichen Trennung von Löchern und Elektronen wird die Rekombination der Ladungsträger unwahrscheinlicher.^[13]

Da bei der HER nur die Elektronen übertragen werden, müssen die Löcher in der Regel durch Lochfänger (engl. *hole scavenger*) aus der Struktur entfernt werden, um eine

2. Theoretischer Hintergrund

Ladungsneutralität zu gewährleisten.^[89] Durch das Entfernen der Löcher wird die Photostabilität der DRs erhöht.^[98] Lochfänger können beispielsweise Alkohole wie Ethanol sein, aber auch Sulfite.^[20, 36, 99] Die Lochfänger selber werden dabei oxidiert.^[33] Alternativ könnte ein OER-Katalysator an eine Nanostruktur gekoppelt werden, der mit den entstehenden Löchern Wasser oxidiert und Sauerstoff freisetzt. Allerdings sind die Effizienzen von OER-Katalysatoren bisher geringer als die für die HER.^[95]

Die Bestimmung der Wasserstoffquantenausbeute (*hydrogen quantum yield*) (H_2 - QY) der HER erfolgt, indem die Wasserstoffproduktionsrate R_{H_2} und die Photonenabsorptionsrate $R_{h\nu}$ nach

$$H_2\text{-}QY = \frac{2R_{H_2}}{R_{h\nu}} \quad (2.9)$$

ins Verhältnis gesetzt werden. $R_{h\nu}$ kann anhand der Intensität des transmittierten Lichts bestimmt werden, also dem Licht, welches nach dem Durchschreiten der Probe detektiert wird. Beim Durchschreiten der Probe führen diverse Prozesse zur Abnahme der Intensität des ursprünglich eingestrahlt Lichts. Dazu gehören einerseits die Absorption von Photonen durch den Halbleiter, was zu der Bildung von Exzitonen führt, oder durch das Metall, andererseits zählen dazu Streu- und Reflexionsprozesse. Zur Wasserstofffreisetzung können aber nur die Photonen beitragen, die nach ihrer Absorption zu der Entstehung von Exzitonen im Halbleiter führten. Für die scheinbare H_2 - QY wird das transmittierte Licht berücksichtigt und diese entspräche, sofern ausschließlich Absorptionsprozesse innerhalb der verwendeten Strukturen stattfänden, der realen H_2 - QY . Bei Vorliegen weiterer Prozesse, wie der Streuung, ist die reale H_2 - QY größer als die bestimmte scheinbare H_2 - QY .

2.4. Metallwachstum an Cadmium-Chalkogenid basierten Rods und Dot-in-a-Rod-Nanostrukturen

Nachdem bereits die Eignung von DRs mit Metallspitzen in Kapitel 2.3 diskutiert wurde, folgt nun ein Überblick der relevanten Veröffentlichungen bezüglich Cadmium-Chalkogenid basierter Rods und DRs mit Metallspitzen. Neben den hier vorgestellten Publikationen bietet eine Übersichtsarbeit von Ben-Shahar *et al.* eine ausführliche Einführung,^[89] die auch als Grundlage für das Kapitel 2.4 dient.

2.4.1. Materialsysteme und Synthesemethoden

Die erste Veröffentlichung bezüglich selektiv gewachsenen Metallen auf Cadmium-Chalkogenid basierten Rods stammt aus dem Jahr 2004 von Mokari *et al.*^[22] Dabei wurde Gold auf CdSe-Rods aufgewachsen. Die erste selektive Abscheidung von Platin auf CdS-Rods gelang im Jahr 2008 von Habas *et al.*,^[38] wo sie, basierend auf einer modifizierten Synthese von Ahrenstorff *et al.*,^[55] mittels heißer Injektion (engl. *hot injection*) und chemischer Reduktion durch Reduktionsmittel, Platin, NiPt- oder PtCo-Spitzen realisieren konnten. Abbildung 2.7 gibt eine Übersicht der mono- und bimetallischen Spitzen auf Cadmium-Chalkogenid basierten Rods bzw. DRs wieder.

Die erste selektive Platin-Abscheidung auf der Spitze von CdSe/CdS-DRs mittels chemischer Reduktion erfolgte 2010 von Amirav *et al.*,^[13] die synthetisch an der Methode von Habas *et al.* angelehnt war. Monometallische, selektiv gewachsene Nickelspitzen wurden erstmals 2016 von Nakibli *et al.* synthetisiert.^[15] Sie konnten basierend auf einer Synthese von Carencio *et al.*^[112] mittels Trioctylphosphin (TOP) als Liganden, Oleylamin (OAm) als Reduktionsmittel und Nickel(II)-acetylacetonat ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) als Nickelvorläuferverbindung Nickel exklusiv an den Spitzen der CdSe/CdS-DRs abscheiden.

Beim Wachstum von Metallen auf Rods bzw. DRs wird in der Regel zwischen chemischer Reduktion, abhängig vom Material bei Temperaturen über Raumtemperatur, und Photodeposition unterschieden. Während bei der chemischen Reduktion die reduzierenden Elektronen von einem Reduktionsmittel stammen, werden bei der Photodeposition Ladungsträger aus dem mit Licht angeregten Rods bzw. DRs verwendet. Nach Absorption von Photonen und Anregung von Exzitonen, sammeln sich die Elektronen an der Rod-Oberfläche an Oberflächenfehlstellen oder bereits existierenden Metallkeimen. Metallionen aus der Lösung werden dann an den Fehlstellen auf der Halbleiteroberfläche oder den Metallkeimen reduziert. Um eine Rekombination der Exzitonen zu verhindern, werden Lochfänger, wie zum Beispiel Ethanol, zur Entfernung der Löcher verwendet.^[89] Die erste Photodeposition von Metallen an DRs erfolgte 2008 von Dukovic *et al.*,^[104] bei der (1,5-Cyclooctadien)dimethylplatin(II) als Platinvorläuferverbindung und tertiäre Amine als Lochfänger verwendet wurden. Die Synthese erfolgte hier allerdings nicht selek-

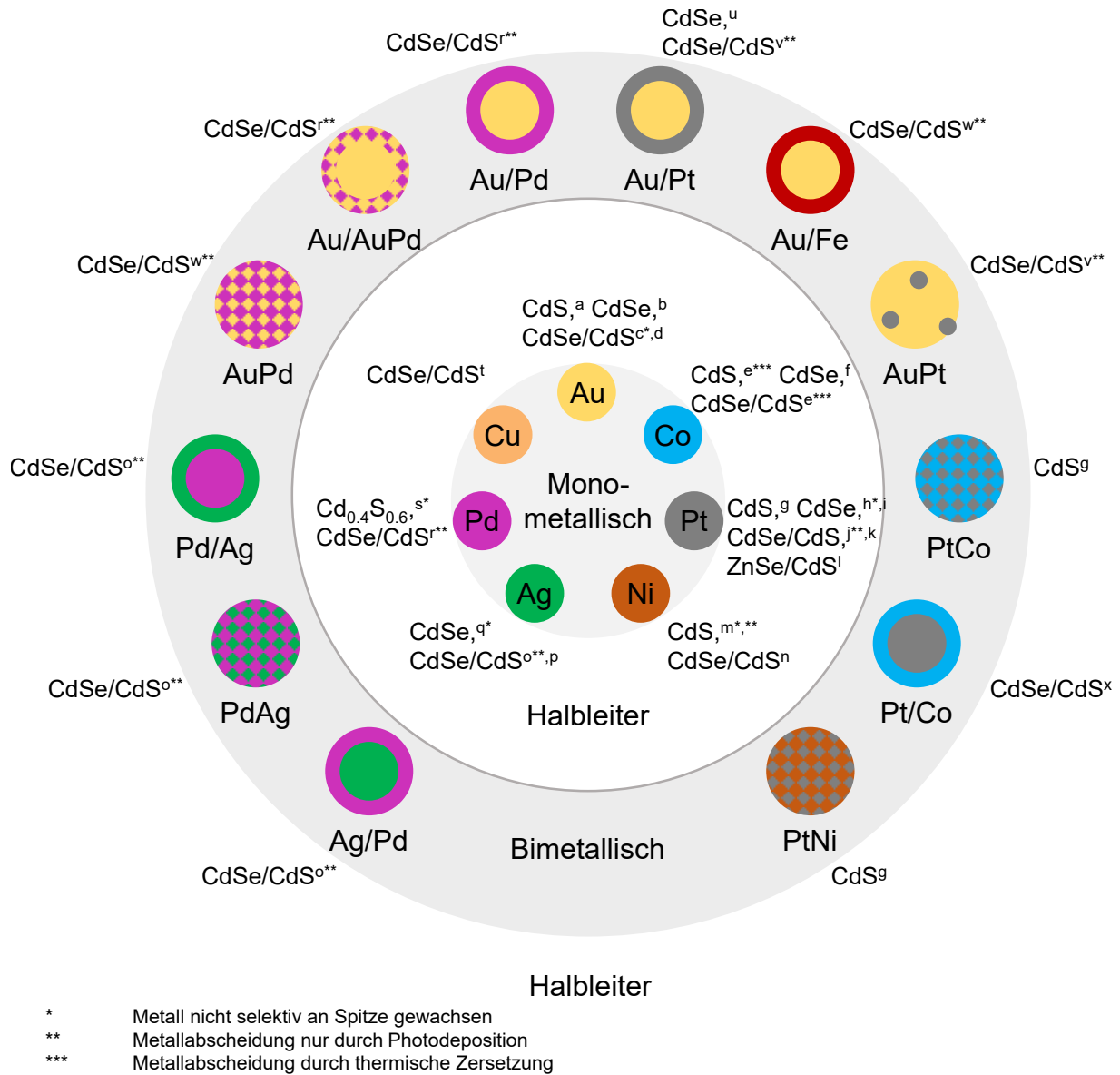


Abbildung 2.7. Übersicht der bisher realisierten monometallischen und bimetallicen Spitzenmaterialien für Cadmium-Chalkogenid basierte Rods oder DRs. Im inneren Kreis sind die monometallischen Spitzen mit den dazugehörigen bisher realisierten Halbleitersystemen herum dargestellt sowie ein Vermerk zum ersten Erscheinen in einer Veröffentlichung. Im äußeren Ring sind Publikationen zu Cadmium-Chalkogenid basierten Rods oder DRs mit bimetallicen Spitzen zusammengefasst, wobei dort zwischen Kern-Schale und Legierungen unterschieden wird. Die jeweiligen Halbleitersysteme sind ebenfalls um die jeweiligen Materialien angeordnet. Werden zwei Veröffentlichungen angeführt, wird zwischen selektivem Wachstum an der Spitze und anderen Positionen unterschieden oder es handelt sich bei der Synthese in der Veröffentlichung um eine Photodepositionsreaktion, sodass zusätzlich eine Veröffentlichung zur ersten selektiven, chemischen Reduktion des Spitzenmaterials hinzugefügt wurde, sofern vorhanden. [a] Saunders *et al.*,^[100] [b] Mokari *et al.*,^[22] [c] Menagen *et al.*,^[101] [d] Chakraborty *et al.*,^[25] [e] Deka *et al.*,^[97] [f] Maynadié *et al.*,^[102] [g] Habas *et al.*,^[38] [h] Elmaleh *et al.*,^[103] [i] Bang *et al.*,^[26] [j] Dukovic *et al.*,^[104] [k] Amirav *et al.*,^[13] [l] Acharya *et al.*,^[105] [m] Simon *et al.*,^[33] [n] Nakibli *et al.*,^[15] [o] Aronovitch *et al.*,^[16] [p] Dong *et al.*,^[106] [q] Bala *et al.*,^[107] [r] Aronovitch *et al.*,^[18] [s] Alemseghed *et al.*,^[108] [t] Chen *et al.*,^[109] [u] Choi *et al.*,^[110] [v] Kalisman *et al.*,^[17] [w] Li *et al.*,^[40] [x] Hill *et al.*,^[111]

tiv an den Spitzen der DRs. Diverse monometallische Spitzen wie zum Beispiel Gold,^[24] Palladium,^[18] Platin,^[17] oder Silber können mittels Photodeposition selektiv auf den Spitzen von Cadmium-Chalkogenid basierten *Rods* oder DRs gewachsen werden.^[16] Vereinzelt wurde allerdings auch von thermischen Zersetzungen von ungeladenen Metallkomplexen berichtet, wie für die Herstellung von Cobaltspitzen.^[97] Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Abscheidung von Metallen ausschließlich die chemische Reduktion verwendet.

Neben monometallischen Spitzen sind ebenfalls Metallspitzen bestehend aus Kern/Schale-Strukturen oder Legierungen bekannt, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Kern/Schale-Spitzen werden dabei in der Regel durch eine aufeinander folgende Hinzugabe von Vorläuferverbindungen für Kern- und Schalenmaterial realisiert und nach der Materialkombination für Kern/Schale benannt. Beispiele hierfür sind die Materialkombinationen Au/Fe (nach anschließender Oxidation $\text{Au/Fe}_x\text{O}_y$),^[40] Pt/Co (nach anschließender Oxidation $\text{Pt/Co}_x\text{O}_y$),^[111] Au/Pt,^[17] Au/Pd^[18] und für Ag/Pd bzw. Pd/Ag.^[16] Für eine vollständige Legierung in der Metallspitze werden beide Vorläuferverbindungen abhängig von den Materialien gleichzeitig oder auch nacheinander in die Reaktionslösung eingebracht. Eine Legierungsbildung konnte für eine gleichzeitige Zugabe der Vorläuferverbindungen bei PtNi und PtCo,^[38] sowie PdAg beobachtet werden.^[16] Eine Ausnahme bildet Au/AuPd, bei der sich bei gleichzeitiger, konstanter Zugabe der jeweiligen Vorläuferverbindungen aufgrund des höheren Redoxpotentials der Au^{3+} -Kationen zunächst ein Gold-Kern ausbildete, auf dem sich anschließend ohne vorherige Aufarbeitung eine AuPd Legierung als Schale abschied.^[18] Für AuPd konnte auch ein saattvermittelter Ansatz realisiert werden, indem Goldspitzen vorgelegt und Palladium abgeschieden wurde.^[40] Bei der gleichzeitigen Zugabe von Gold- und Platinvorläuferverbindungen bildete sich keine Legierung, sondern ein Gold-Kern mit einzelnen Platin-Inseln auf der Oberfläche des Goldes, was auf eine begrenzte Mischbarkeit von Gold und Platin zurückgeführt wurde.^[17]

2.4.2. Kontrolle von Position, Größe und Anzahl der Metallspitzen

Für eine potentielle Anwendung in der Katalyse ist die Kontrolle von Position, Größe und Anzahl der Metallspitzen relevant. Wie bereits in Kapitel 2.2 diskutiert, können unterschiedliche Benetzbarkeiten vom nukleierenden Material auf verschiedenen Facetten des Substrats bzw. das Zusammenspiel verschiedener Oberflächenenergien zu selektivem Wachstum von Metallen auf bestimmten Facetten der *Rods* oder DRs führen. Bereits Mokari *et al.* bemerkten bei der Herstellung ihrer CdSe-*Rods* mit Goldspitzen eine Selektivität des Metalls entlang der $\langle 001 \rangle$ -Achse.^[22] Mit immobilisierten CdS *Rods* konnten O’Sullivan *et al.* nachweisen, dass Nukleation des Metalls bevorzugt an den (101)- und (001)-Facetten stattfand.^[23] Sie führten das auf eine höhere Oberflächenenergie an den (001)- und (101)-Facetten zurück. Menagen *et al.* beobachteten Goldwachstum an den

2. Theoretischer Hintergrund

(00 $\bar{1}$)-, (10 $\bar{1}$)- und (101)-Facetten.^[24] Die Metallspitze an der (00 $\bar{1}$)-Facette wuchs mittig zur longitudinalen *Rod*-Achse. Die Metallspitze an der (00 $\bar{1}$)-Facette war dabei gegenüber vom CdSe-*Dot* der CdSe/CdS-DRs,^[24, 97] wobei der CdSe-*Dot* oft asymmetrisch bei 1/3 bis 1/4 der *Rod*-Länge lag.^[113] Es sind aber auch Partikel mit *Dots* bei der Hälfte der Länge der DRs bekannt, wobei dies oft bei kurzen DRs beobachtet wurde.^[21, 114, 115]

Die meist kleineren Metallpartikel auf den (10 $\bar{1}$)- und (101)-Facetten waren verkippt im Bezug zu der longitudinalen *Rod*-Achse.^[24, 111] Allgemein wird für CdSe angenommen, dass die (001)-Facette cadmiumterminiert, während die (00 $\bar{1}$)-Facette selenterminiert ist und daher über negative, ungesättigte Bindungen verfügt (engl. *dangling bonds*).^[116, 117] Als eine ebenfalls selenterminierte Facette wurde für CdSe die (10 $\bar{1}$)-Facette beobachtet.^[116] Für CdS wurde diese Hypothese übertragen, wodurch für die (00 $\bar{1}$)-Facette eine Schwefelterminierung angenommen wird.^[38] Caddeo *et al.* ermittelten mit Simulationen als Ursache für das Wachstum von Platin auf den Spitzen von CdS-*Rods* ausschließlich weitreichende elektrostatische Kräfte zwischen den Metallionen und den schwefelreichen Facetten.^[118] Eine unzureichende Passivierung der Spitzen der DRs durch an Kationen-bindenden Liganden wurde ebenfalls als mögliche Erklärung für die Selektivität bei der Bildung von PbSe angeführt.^[119] Eine Selektivität der Facetten gegenüber Metallabscheidung konnte mittels steigender Stoffmengen der Metallvorläuferverbindung für Gold von Chakraborty *et al.* bestätigt werden. Es wurde beobachtet, dass das Metallwachstum zunächst an der (00 $\bar{1}$)-Facette gegenüber vom Kern startete, anschließend Metallpartikel am kernnahen Ende wuchsen und bei hohen Stoffmengen Metallabscheidung an der gesamten Oberfläche des DR stattfand.^[25] Das Wachstum konnte mit verschiedenen Metallen an den (00 $\bar{1}$)-, (10 $\bar{1}$)- und sogar an den cadmiumreichen Facetten (001) und (101) beobachtet werden.^[106]

Wie bereits von Chakraborty *et al.* beobachtet, sind Position und Anzahl der Metallpartikel stark miteinander verknüpft. Die Anzahl der Metallpartikel pro Halbleiternanopartikel ist damit nicht nur von der Stoffmenge der Vorläuferverbindung abhängig,^[25, 32, 120] sondern auch von der Reaktionszeit oder Temperatur. Für Platinspitzen auf CdSe/CdS-DRs wurde beobachtet, dass bei sehr kurzen Reaktionszeiten (eine Minute) eine Mischung von DRs ohne und mit Metallspitzen erhalten wurde. Bei längeren Reaktionszeiten kam es zur Bildung von einer zweiten Metallspitze auf der gegenüberliegenden Seite der DRs. Wenn zwei Metallpartikel auf der gleichen Seite wuchsen, fusionierten diese zu einer unregelmäßig geformten Metallspitze. Nach 8 min Reaktionszeit erreichte die Verteilung der Metallspitzenanzahl pro DR ein Plateau und änderte sich auch nicht mehr bei längeren Reaktionszeiten. Zur selektiven Abscheidung von Cobalt auf Platin wurde diese Beobachtung genutzt.^[111] Bei DRs, die eine Minute oder weniger in der Reaktionslösung mit Platin aktiviert wurden, konnte eine einseitige Abscheidung von Cobalt dokumentiert werden.^[111, 121] Bei längeren Reaktionszeiten von Platin kam es unabhängig von der Verteilung der Metallspitzenanzahl pro DR zur Bildung von Hantelstrukturen (engl. *dumbbell*

structures) nach der Cobaltabscheidung.^[111] Neben der Abhängigkeit der Metallspitzenanzahl von der Stoffmenge der Vorläuferverbindung, wurde bei Platinspitzen auch eine Abhängigkeit der Metallspitzenanzahl von der Injektionstemperatur beobachtet, wobei eine höhere Temperatur zu mehr DRs mit zwei Metallspitzen führte.^[27]

Sogenanntes Defektwachstum (*engl. defect growth*) ist ein oft beobachtetes Phänomen beim Wachstum von Metallen auf *Rods* bzw. DRs, welches starken Einfluss auf das selektive Wachstum der Metallspitzen hat. Während unter sauerstofffreien Bedingungen Wachstum von Gold an CdS-*Rods* unterdrückt wurde, kam es unter Sauerstoffeinfluss zu Defektwachstum an den eigentlich cadmiumreichen Facetten. Saunders *et al.* haben angenommen, dass es mit Sauerstoff bei Aminen als Liganden zu Ätzprozessen kam, die weitere schwefelreiche Facetten am cadmiumreichen Ende des *Rods* und an Stellen mit Oberflächendefekten freilegten.^[100] Beeinflusst von Liganden und Temperaturkontrolle kann Defektwachstum abhängig von den verwendeten Metallen beobachtet und verringert werden. Bei der Verwendung von Liganden mit langen Alkylketten konnte Defektwachstum von Gold an den lateralen Facetten ohne Beleuchtung teilweise und mit Beleuchtung vollständig unterdrückt werden. Dies wurde auf einen Phasenübergang der Liganden und dem damit verbundenen sterischen Blockieren der *Rod*-Oberfläche bei niedrigen Temperaturen zurückgeführt.^[24] Bei der Synthese von Cobaltspitzen wurde der Einfluss von Liganden auf das Metallwachstum ebenfalls beobachtet. Bei Erhöhung der Ligandenkonzentration wurde ein vermindertes Spitzenwachstum beobachtet. Wenn die Mengen an Liganden und Metallvorläufer verringert wurden, wuchsen die Metallpartikel unselektiver. Das galt auch, wenn die bereits nach der CdSe-*Rod* Synthese vorliegenden Liganden vor dem Metallwachstum entfernt wurden.^[102] Die dirigierende Rolle von Liganden konnte bei der Synthese von Co/Au-*Rods*^[122] und TiO₂/Co-*Rods* ebenfalls dokumentiert werden.^[123] Metallwachstum an den lateralen Facetten wurde unabhängig von der Änderung der Reaktionsparametern besonders bei langen DRs festgestellt,^[97, 111] trat aber auch bei „regulären“ DR-Längen vereinzelt auf.^[106] Defektwachstum kann aber auch aktiv zum selektiven Wachstum von Metallen auf *Rods* verwendet werden. Durch die Abscheidung von CdTe auf CdS, konnten Platin und Gold selektiv und Palladium überwiegend selektiv auf dem CdTe aufgrund von Oberflächenfehlstellen gewachsen werden. Durch das Sättigen der Oberflächenfehlstellen mittels Lewis-Säuren konnte die Selektivität der Metalle allerdings kontrolliert aufgehoben werden.^[124]

Gold nimmt bei der Kontrolle der Position und Anzahl der Metallspitzen durch seine hohe Mobilität im Vergleich zu anderen Metallen eine besondere Stellung ein. *Rod*-Systeme mit zwei Metallspitzen formten dabei unter entsprechenden Reaktionsbedingungen über eine elektrochemische Ostwaldreifung einzelne große Goldspitzen. Die Reifung wurde auf die bessere Stabilisierung der wenigen großen Metallspitzen verglichen zu vielen kleinen zurückgeführt.^[125] Intrapartikuläre Ostwaldreifung konnte *in situ* mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bei erhöhter Temperatur beobachtet werden.^[126]

2. Theoretischer Hintergrund

Tang *et al.* beobachteten einen Reifungsprozess von Gold entlang der Oberfläche von CdSe/CdS-DRs während eines Langmuir-Blodgett Verfahrens.^[127] Für Nanoplatelets wurde für die Bildung von einzelnen, großen Golddomänen ein Koaleszenzprozess vermutet, der bei Platin nicht beobachtet wurde.^[128] Ostwaldreifung wurde bei der Alterung von CdSe/CdS/Ag-DRs ebenfalls vermutet.^[106] Im Gegensatz dazu konnte unter Beleuchtung mit UV-Licht die Bildung von einer großen Goldspitze an der Spitze von CdS-Rods bzw. CdSe/CdS-DRs unabhängig von der Anzahl Goldspitzen vor der Beleuchtung dokumentiert werden. Es wurden allerdings keine Hinweise auf einen Reifungsprozess gefunden.^[129] Für die Photodeposition von Gold konnte bereits mehrfach eine hohe Selektivität erreicht werden.^[17, 24, 129] In der Literatur wurden für die Photodeposition von Platin verschiedene Selektivitäten beobachtet. Insbesondere in älteren Publikationen wurde mittels Photodeposition eine Selektivität für das Platinwachstum in der Nähe des Kerns dokumentiert,^[104] was in neueren Publikationen nicht mehr der Fall war.^[17] Zu erwähnen hierbei ist die unterschiedliche Homogenität der DR-Oberfläche, die Einfluss auf die Selektivität gehabt haben könnte.

Die Kontrolle der Spitzengröße kann beispielsweise über die Stoffmenge der Vorläuferverbindung erfolgen. Eine Größenkontrolle der Metallspitze abhängig von der Vorläufermenge wurde für Gold auf Halbleiterstrukturen mehrfach beobachtet,^[100, 130, 131] wobei Durchmesser von knapp 50 nm erreicht werden konnten.^[131] Auch für Cobalt^[97], Nickel^[15, 34] und Platin wurde eine Abhängigkeit der Spitzengröße von der Vorläufermenge beobachtet, wobei auch in diesem Fall eine erhöhte Menge Vorläuferverbindung das Wachstum von mehr als einer Metallspitze förderte.^[32] Durch die Kombination von einer Dunkel- und Hellreaktion konnte die Größe von selektiv an nur einer Spitze gewachsenen Goldpartikeln eingestellt werden. Während in der Dunkelreaktion kleine Goldpartikel selektiv auf der (00 $\bar{1}$)-Facette wuchsen, dienten diese kleinen Goldspitzen als Keime für das lichtinduzierte Wachstum bei verringerter Temperatur.^[14] Auch die Reaktionszeit^[14, 34, 131] oder die Temperatur können Einfluss auf die Spitzengröße haben.^[132] Die Verwendung des kürzeren Liganden Tributylphosphin (TBP) statt TOP führten bei Nickel zu einer verringerten Spitzengröße.^[15] Während die meisten Metallspitzen relativ sphärisch sind, konnten Schlicke *et al.* würfelförmige Platinspitzen herstellen. Dafür wurden in einem ersten Reaktionsschritt Platinspitzen gewachsen, bei denen in einer zweiten Platinabscheidung, mithilfe von CO, facettierte Wachstum erreicht werden konnte. Dies wird auf die starke Bindung von CO an die (100)- als an die (111)-Facetten des Platins zurückgeführt. Beim Produkt war das Platin auf dem DR in [110]-Richtung etwa um 5° gekippt zu der [002]-Richtung des CdS.^[133]

2.4.3. Einfluss der Metallspitze auf optische Eigenschaften und Ladungsträgerdynamiken

Wie bereits im Kapitel 2.3 beschrieben, besitzen Halbleiter ein VB und ein LB, welche durch eine Bandlücke voneinander getrennt sind. Durch die Absorption eines Photons können im Halbleiter Elektronen vom VB ins LB angeregt werden. Das angeregte Elektron und das im VB zurückbleibende Loch entsprechen einem Elektron-Loch-Paar oder einem Exziton. Bei Nanopartikeln können Exzitonen aufgrund ihrer geringen Größe räumlich beschränkt sein.

Wird ein Metall auf einem Halbleiter abgeschieden, wird eine Halbleiter-Metall-Hybridnanostruktur erhalten, in der auch das Metall als Teil der Halbleiter-Metall-Hybridnanostruktur Photonen absorbieren kann. Die durch das Metall absorbierten Photonen regen Bandübergänge an,^[34, 95, 134] die dementsprechend auch im Extinktionsspektrum der Strukturen erkennbar sind. Konkreter wurden bei Platinpartikeln auf CdS-Rods d-sp-Übergänge vermutet.^[95, 134]

Enthält die Cadmium-Chalkogenid-basierte Halbleiter-Metall-Hybridnanostruktur Gold,^[14, 24, 131] Silber^[106] oder Kupfer,^[109] können lokalisierte Oberflächenplasmonen durch die Absorption von sichtbarem Licht angeregt werden. Bei einem lokalisierten Oberflächenplasmon oszilliert die Elektronenwolke im Metallnanopartikel.^[135] Bei Anregung der Elektronenwolke mit ihrer Resonanzfrequenz kann die lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz auch bei Cadmium-Chalkogenid-basierten Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen im Extinktionsspektrum beobachtet werden.^[109, 136]

Metallnanopartikel weisen auch als Teil von Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen einen großen Streuungsquerschnitt auf,^[95, 129, 131] sodass ein Extinktionsspektrum von Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen in der Regel Streuanteile enthält. Typischerweise werden im Extinktionsspektrum von Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen innerhalb des sichtbaren Bereichs ein Anstieg der Extinktion durch die Einflüsse des Metalls beobachtet. Die Beiträge des Metalls am Extinktionsspektrum nehmen mit zunehmender Größe der Metallpartikel zu.^[22, 34] Gleichzeitig werden die Beiträge des Halbleiters am Extinktionsspektrum bei größeren Metallspitzen „ausgewaschen“ und werden undeutlicher.^[22]

Das Extinktionsspektrum von Cadmium-Chalkogenid-basierten Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen entspricht dabei nur annähernd der Summe der Extinktionsspektren des Halbleiters und des Metalls.^[22, 97, 100] Das deutet darauf hin, dass die elektronischen Zustände vom Halbleiter und vom Metall durch den direkten Kontakt gekoppelt sind,^[22, 97, 137] bei Goldspitzen beispielsweise durch eine Exzitonen-Plasmonen-Interaktion,^[137, 138] auf die an dieser Stelle nicht detaillierter eingegangen werden soll.

Nach Absorption eines Photons relaxieren die Ladungsträger zur jeweiligen Bandkante und können anschließend unter der Emission eines Photons strahlend rekombinieren.^[139] Der Prozess wird Photolumineszenz (PL) genannt. Ohne das Vorhandensein einer Me-

2. Theoretischer Hintergrund

tallspitze an einem CdSe/CdS-DR würden sowohl das Elektron als auch das Loch im CdSe-*Dot* lokalisieren, in dem eine strahlende Rekombination stattfinden kann.

Eine Metallspitze auf den DRs sorgt für eine Trennung der angeregten Ladungsträger. Während das Elektron über die Halbleiter-Metall-Grenzfläche zu der Metallspitze migriert, wird ein Loch innerhalb eines DRs nach Anregung des Exzitons typischerweise im CdSe-*Dot* lokalisiert.^[13] Bei *Rods* mit Metallspitzen werden Löcher stattdessen tendenziell in Oberflächenfehlstellen gefangen (engl. *hole trapping*).^[20, 134]

Die Ladungstrennung nach Photonenabsorption findet in CdSe/CdS-DRs mit Metallspitzen in der zeitlichen Größenordnung von Pikosekunden statt.^[20, 34, 140] Ähnliche Zeitskalen gelten für die Ladungstrennung in CdS-*Rods* mit Metallspitzen.^[14, 134]

Der Transfer eines zweiten Elektrons in die Metallspitze wird erschwert, einerseits durch eine Coulomb-Blockade, hervorgerufen durch das erste Elektron in der Metallspitze, andererseits durch die erhöhte Coulomb-Anziehung zwischen den dann zwei Löchern im CdSe-*Dot* und dem zweiten Elektron. Bei CdSe/CdS-DRs mit Platinspitzen wurde die Coulomb-Anziehung zwischen den zwei Löchern und einem Elektron im CdSe-*Dot* auf 60 meV bestimmt.^[21]

Aufgrund der Ladungstrennung in *Rods* bzw. DRs mit Metallspitzen nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine strahlende Rekombination ab. Stattdessen werden nicht-strahlende Rekombinationsprozesse, wie beispielsweise der Auger-Prozess, wahrscheinlicher. Der Auger-Prozess findet bei DRs mit Metallspitzen beispielsweise statt, wenn in der Halbleiterstruktur, nach der Absorption eines ersten Photons und anschließender Ladungstrennung, ein zweites Photon absorbiert und damit ein weiteres Exziton gebildet wird. Statt einer strahlenden Rekombination des neuen Exzitons kommt es zu einer nicht-strahlenden Rekombination, bei dem die freiwerdende Energie auf das einzelne Loch übertragen wird.^[141] Nicht-strahlende Rekombinationsprozesse führen zu der sogenannten Fluoreszenzlöschung (engl. *quenching*), welche sowohl die Quantenausbeute (engl. *quantum yield*) (QY) als auch die Lebensdauer der angeregten Zustände verringert.^[22, 97, 101, 106, 142, 143] Fluoreszenzlöschung wurde an *Rods* bzw. DRs bei diversen Metallen an den Spitzen wie Gold,^[22, 26, 100, 130, 137, 142, 143] Platin,^[26, 105, 120, 134, 142] Cobalt,^[97, 102] Silber^[106] und Nickel beobachtet.^[15] Das Ausmaß der Fluoreszenzlöschung ist dabei abhängig von der Größe,^[22] dem Material^[142] und der Anzahl der Metallspitzen.^[27, 120]

2.4.4. Photokatalyse

Die photokatalytischen Eigenschaften der Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen gegenüber der HER lassen sich über unterschiedlichste Parameter beeinflussen. Dazu gehören die Eigenschaften des verwendeten Halbleiters, der metallischen Cokatalysatoren, der Oberfläche der Strukturen, beeinflusst durch die Liganden, und der Löchfänger.

Naheliegender ist die Variation der photokatalytischen Eigenschaften durch die Wahl der

Metallspitze als Cokatalysator. Dabei ist beispielsweise die Größe der Metallspitze relevant. Abhängig vom Material wurden unterschiedliche, optimale Spitzengrößen für die Photokatalyse ermittelt. Bei Goldspitzen auf CdS-Rods wurde eine optimale Größe von knapp unter 2 nm beobachtet.^[14] Bei Nickelspitzen auf CdSe/CdS-DRs wurden für Spitzengrößen zwischen 2.3 nm und 10.1 nm untersucht und die höchste H_2 -QY bei 5.2 nm ermittelt.^[34] Bei Palladiumspitzen auf CdSe/CdS-DRs befand sich das Optimum bei 2.2 nm für die untersuchten Durchmesser zwischen 1.5 nm und 4.5 nm.^[16] Für Platinspitzen auf CdS-Rods wurde eine zunehmende H_2 -QY mit zunehmendem Durchmesser beobachtet. Zwischen 0.7 nm und 3 nm hat sich die H_2 -QY verdoppelt und entsprechend dem Modell von Liu *et al.* sollte die Effizienz mit einem größeren Durchmesser der Platinspitzen durch die mit der Größe zunehmenden Elektronentransferrate ansteigen.^[32] Liu *et al.* haben dabei angenommen, dass sich beispielsweise die Reaktivitäten bestimmter Facetten mit zunehmender Spitzengröße nicht ändern.^[89] Unter hohen Beleuchtungsintensitäten und dem damit verbundenen Vorliegen mehrerer Exzitonen gleichzeitig zeigte sich für CdS-Rods mit Goldspitzen, dass große Metallspitzen vorteilhaft für die Wasserstoffproduktion sind. Durch die großen Goldspitzen war der Transfer der Elektronen in die Spitzen schneller als Auger-Prozesse innerhalb der Halbleitermaterials.^[144]

Neben der Größe der Spitzen ist die Anzahl der Spitzen pro Partikel ebenfalls sehr relevant. Es wurde anhand von CdSe/Pt-Rods,^[26] CdS/Pt-Rods^[28] und CdSe/CdS/Pt-DRs^[27] gezeigt, dass die photokatalytische Aktivität für Strukturen mit nur einer Metallspitze höher ist als für welche mit mehreren Metallpartikeln auf der Oberfläche. Auch wenn der Ladungstransfer zum Metall in Strukturen mit mehreren Metallpartikeln entlang der Oberfläche effizienter sein sollte, könnte einerseits eine geringere photokatalytische Effizienz auf die Nähe von gefangenen Löchern und Elektronen in den Metallpartikeln zurückgeführt werden, da diese durch ihre Nähe schneller rekombinieren könnten. Andererseits wäre es möglich, dass die Wahrscheinlichkeit dafür zwei Elektronen für die Protonenreduktion auf einer Metallspitze zu haben bei einer einzelnen Metallspitze größer ist, als bei mehreren Metallpartikeln.^[89]

Auch das Material der Spitzen ist entscheidend. Beim Vergleich der klassischen Metallspitzen aus Gold und Platin zeigte sich eine Überlegenheit der Platinspitzen bei der Wasserstoffproduktion.^[142] Durch die Verwendung von je einer Gold- und einer Platinspitze an CdSe-Rods in Form von Hantelstrukturen konnte eine höhere photokatalytische Aktivität als bei der Verwendung von zwei Platin- oder zwei Goldspitzen erreicht werden.^[110]

Die Kombination von zwei Metallen in bimetallicen Spitzen kann ebenfalls zur Steigerung der photokatalytischen Aktivität der Strukturen genutzt werden. Durch das Wachstum von Platininseln auf Goldspitzen konnte die H_2 -QY verglichen zu Au/Pt-Kern/Schale-Strukturen gesteigert werden, die wiederum beide höhere H_2 -QY besaßen als reine Gold- oder Platinspitzen. Dies wurde mit einer verbesserten Desorption von

2. Theoretischer Hintergrund

Wasserstoff an den Legierungen durch die im Vergleich zu reinen Metallen veränderten Oberfläche begründet.^[17] Eine verbesserte Aktivität bei Goldspitzen durch den Überzug mit Platin wurde bei CdSe-*Rod*-Hantelstrukturen ebenfalls beobachtet.^[110] Bei legierten AuPd-Spitzen mit Goldkern wurden im Vergleich zur Au/Pd-Kern/Schale-Spitzen eine höhere photokatalytische Aktivität beobachtet, was auch auf Oberflächeneffekte in der Legierung und der damit leichteren Desorption der Produkte zurückgeführt wurde.^[18] Zusätzlich konnte die Photostabilität der Nanostrukturen durch die AuPd-Legierung erhöht werden, da in der Legierung die Migration von Palladium und damit der Kationenaustausch mit Cadmium unterdrückt wurde.^[30] Allerdings gibt es auch Beispiele, in denen eine Legierung mit Palladium, hier Ag/Pd-Kern/Schale-Struktur oder AgPd-Legierung, weniger photokatalytisch aktiv war, als das monometallische Palladium.^[16]

Die photokatalytische Aktivität lässt sich beispielsweise durch die Materialzusammensetzung und damit verbunden durch die elektronische Struktur des Halbleiters variieren.^[89] Dabei zeigte sich, dass, abhängig von den katalytischen Umständen, Partikel mit *Dot* wie CdSe/CdS-DRs^[13] oder aber CdS-*Rods* eine höhere H_2 - QY aufwiesen.^[20] Für Partikel mit *Dot* wurde eine bessere Ladungstrennung durch die Lokalisation des Lochs im *Dot* angenommen, insbesondere bei quasi-Typ-II^[13] oder Typ-II Strukturen,^[145] in welchen das Elektron delokalisiert in der Schale vorliegt. Allerdings kann auch das Fangen von Löchern in Fehlstellen in reinem CdS effizient zu einer Ladungstrennung führen.^[20] ZnSe/CdS-DRs als Typ-II Strukturen können für die HER verwendet werden, auch wenn ein direkter Vergleich der photokatalytischen Aktivität von Typ-II Strukturen mit Typ-I/quasi-Typ-II Strukturen bisher fehlt. Bei Typ-II Strukturen zeigte sich, dass die elektronische Struktur auch für den Übertrag von Löchern auf die Lochfänger relevant ist. Ein Entfernen der Löcher bei DRs mit ZnTe-*Dots* anstatt ZnSe-*Dots* war aufgrund der Energie der Valenzbandkante von ZnTe nicht möglich.^[105] Anstatt zinkbasierte Chalkogenide als *Dot* in die Struktur einzubringen, können sie zusammen mit CdS im *Rod* vermischt vorliegen. Bei der Verwendung von $Cu_{1.94}S-Zn_xCd_{1-x}S$ -*Rods* und $Zn_{1-x}Cd_xSe$ -*Rods* mit Platinspitzen zeigte sich, dass die H_2 - QY im Vergleich zu den CdS- bzw. CdSe-*Rods* mit den entsprechenden Metallspitzen höher war.^[146, 147] Bei der Verwendung von CdSe/CdS-DRs wurde mit steigender Länge eine bessere Ladungstrennung und damit eine größere H_2 - QY beobachtet.^[13] Im Gegensatz dazu wurde bei CdSe/Pt-*Rods* eine optimale Länge zwischen 15 nm und 20 nm für eine möglichst effiziente Wasserstoffproduktion gefunden. Dabei sind zwei gegensätzliche Faktoren relevant: Einerseits nimmt die Elektronentransferrate zur Metallspitze mit steigender Länge ab, andererseits nimmt der Absorptionsquerschnitt bei zunehmender Länge zu.^[120] Die Breite von DRs hat ebenfalls einen Einfluss. Durch Ätzen des CdS an den lateralen Facetten konnte die Wasserstoffproduktionsrate um das Drei- bis Vierfache gesteigert werden, was durch den direkten Kontakt vom CdSe-*Dot* zum umliegenden Medium erklärt wurde.^[148]

Neben strukturellen Effekten hat die Oberfläche der Halbleiter-Metall-Hybridnanopartikel

einen entschiedenen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität. Sie ist entscheidend für die Entfernung von Löchern in der Struktur und für den Ladungstransfer im Allgemeinen.^[89] Oberflächendefekte können die photokatalytische Aktivität verringern. Die nachträgliche Abscheidung von CdS auf CdSe/Pt-Hantelstrukturen konnte zu einer 6.5-fach höheren Wasserstoffproduktionsrate durch die Passivierung der Oberflächendefekte verglichen zu den CdSe/Pt-Rods ohne CdS-Schale führen.^[149] Liganden können ebenfalls Oberflächendefekte absättigen. Beim Vergleich von unterschiedlichsten Liganden an CdS/Au-Rods zeigte sich, dass bei der Verwendung von Polyethylenimin (PEI) durch die besonders effiziente Absättigung von Oberflächenfehlstellen die H_2 -QY im Vergleich zu Liganden wie 11-Mercaptoundecansäure (11-MUA) gesteigert werden konnte.^[29] Die Veränderung der Liganden bei CdS/Au-Rods zu S^{2-} änderte die Selektivität der katalysierten Reaktionen. Statt Zweielektronenreaktionen, wie beispielsweise die HER, wurden Einelektronenreaktionen, wie die Erzeugung von $OH^\bullet$ oder $O_2^{\bullet-}$, katalysiert. Dies wurde realisiert, indem durch die vorliegenden Sulfidliganden einerseits die Entfernung der Löcher erleichtert wurde und andererseits der Gold-Cokatalysator vergiftet wurde.^[150]

Die Entfernung bzw. das Auffüllen der Löcher mit Elektronen erfolgt in der Regel über Lochfänger. Generell können Lochfänger mit einem höheren Oxidationspotential besser Löcher aus den Nanopartikeln entfernen, was direkte Auswirkungen auf die H_2 -QY hat. Eine effizientere Entfernung von Löchern wird auch in Verbindung mit einer besseren Stabilität gebracht.^[99] Beispielsweise hat SO_3^{2-} ein höheres Oxidationspotential als Methanol und somit konnte bei CdS/Pt-Rods mit SO_3^{2-} eine höhere H_2 -QY erreicht werden.^[99] Beim Vergleich von CdSe/CdS/Pt-DRs mit CdS/Pt-Rods konnte bei der Verwendung von Sulfiten als Lochfänger in beiden Fällen eine höhere H_2 -QY im Vergleich zur Verwendung von Methanol erreicht werden. Die Elektronentransportraten waren in beiden Strukturen ähnlich. Allerdings war durch die leichtere Entfernung der an der Rod-Oberfläche gefangenen Löcher in den CdS/Pt-Rods die H_2 -QY mit Sulfiten deutlich höher als mit den DRs. Das zeigt, dass die Entfernung der Löcher in der Regel der limitierende Faktor bei der HER ist.^[20] Wengler-Rust *et al.* beobachteten, dass bei CdSe/CdS/Pt-DRs alkoholische Lochfänger wie Methanol diffusionslimitiert über den verwendeten Liganden 11-MUA die Löcher entfernten. Ionische Lochfänger wie Sulfit, aber auch alkoholische Lochfänger unter basischen Bedingungen, können hingegen Löcher als oberflächenaktive Spezies direkt an der DR-Oberfläche entfernen. Gleichzeitig wurde auch eine stärkere Agglomeration beobachtet, wenn oberflächenaktive Lochfänger verwendet wurden. Es wird allerdings angenommen, dass eine Agglomeration eher von Vorteil aufgrund eines möglichen Ladungstransfers zwischen den DRs ist.^[36] Der pH-Wert bietet sich als eine Stellschraube zur Veränderung der photokatalytischen Aktivität an. Es zeigte sich, dass es bei besonders hohen pH-Werten (pH 13–14) zu einem Sprung um Faktor 6 in der Wasserstoffproduktionsrate verglichen zu niedrigeren pH-Werten (pH 11–12) kam. Dies begründet sich darin, dass bei hohen pH-Werten das Redoxpaar $OH^\bullet/OH^-$

2. Theoretischer Hintergrund

als Redox-Shuttle dient, welches sehr effizient Löcher aus der Struktur entfernen und die Löcher entsprechend auf andere in der Reaktionslösung vorhandene Elektronendonoren übertragen kann. Durch die reduzierten Coulomb-Wechselwirkungen der effizienten Lochentfernung ist die Übertragung der Elektronen auf die Metallspitzen schneller.^[33] Bei pH 14.7 konnten sehr hohe H_2 - QY beobachtet werden.^[35] Allerdings führen solche stark basischen Bedingungen zu einer Zersetzung der 11-MUA-Ligandenhülle, die zunächst zu einer Vergrößerung der H_2 - QY führt. Danach agglomerieren die CdSe/CdS/Pt-DRs und die $OH^\bullet$ -Radikale zersetzen das CdS der DRs zu polymerem Schwefel und Cd^{2+} .^[37]

Für eine vollständige Wasserspaltung ist neben der Reduktion von Wasser mit der HER eine Oxidation von Wasser mit einer OER notwendig. Allerdings ist die OER kinetisch gehindert, weil für die Reaktion vier Löcher transferiert werden müssen.^[89] Zur OER werden in der Regel Cokatalysatoren wie RuO_2 oder IrO_2 benötigt.^[151] Ein Ansatz bestand darin, ein Rutheniumpartikel als Keim für das Wachstum eines CdSe-*Dots* zu verwenden, der anschließend in einen elongierten CdS-*Rod* eingeschlossen und mit Platin bestückt wurde.^[152] Allerdings wurden von den Ru/CdSe/CdS/Pt-DRs keine photokatalytischen Daten gezeigt. Statt einen Cokatalysator in Form eines Partikels auf eine Halbleiternanostruktur aufzubringen, kann ein molekularer OER-Katalysator verwendet werden. An CdS/Pt-*Rods* wurde ein rutheniumbasierter Komplex gekoppelt, der die OER katalysieren kann. Es konnte eine gleichzeitige HER und OER dokumentiert werden. Allerdings war die HER wesentlich effizienter als die OER.^[95]

3. Charakterisierungsmethoden

In folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit relevantesten Charakterisierungsmethoden beschrieben. Dabei werden die physikalischen Grundlagen der Methoden sowie teilweise der Aufbau der verwendeten Geräte vorgestellt. Die konkreten Durchführungen der Charakterisierungsmethoden sind in Kapitel 4.8 erläutert.

3.1. UV/Vis-Spektroskopie

Mittels UV/Vis-Spektroskopie lassen sich die Extinktionseigenschaften von Nanostrukturen charakterisieren. Das kann beispielsweise erfolgen, indem Nanopartikel in einem Lösungsmittel in einer Küvette vermessen werden. Die Probe wird mit Licht bestrahlt, woraufhin Energie auf die Probe übertragen wird. Der Prozess wird Absorption genannt. Die Intensität I_0 des eingestrahnten Lichts nimmt durch die Absorption ab. Die Lichtintensität kann allerdings neben der Absorption durch die Probe auch durch Prozesse wie Streuung oder Reflexion abnehmen, was bei der Extinktion E (auch optische Dichte OD genannt) berücksichtigt wird. Dabei ist die Abnahme von I_0 vom wellenlängenabhängigen Extinktionskoeffizienten ϵ der Probe, der Konzentration c der Probe und der Dicke x der Küvette abhängig.^[153] E lässt sich mittels des Lambert-Beerschen Gesetzes nach

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon xc \quad (3.1)$$

beschreiben. I entspricht der Lichtintensität nach dem Durchschreiten der Probe. Die Messung der Extinktion erfolgt in einem UV/Vis-Spektrometer. Das Spektrometer besteht für gewöhnlich aus einer Lichtquelle, dem Monochromator und dem Detektor.^[153] Es wird typischerweise eine polychromatische Lichtquelle verwendet, bei der ein Monochromator nur die entsprechende Wellenlänge, die schrittweise verändert wird, zur Probe lässt.^[154] Der Detektor hinter der Probe misst I . Durch eine Referenzmessung mit dem entsprechenden Lösungsmittel kann nach dem Anregen mit unterschiedlichen Wellenlängen in einem bestimmten Wellenlängenbereich ein korrigiertes Spektrum erhalten werden.

3.2. Emissionsspektroskopie

Elektronen im Valenzband von Halbleitern können durch die Absorption von Photonen mit der entsprechenden Energie vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden. Das entstehende Elektron-Loch-Paar kann anschließend wieder rekombinieren. Dabei werden im Rahmen der strahlenden Rekombination der Ladungsträger Photonen emittiert. Dieser Prozess wird Photolumineszenz PL genannt. Die Aufzeichnung der PL erfolgt durch ein Fluoreszenzspektrometer. Im Vergleich zu der UV/Vis-Spektroskopie sind bei der Emissionsspektroskopie der Strahlengang des Anregungslichts und der des zu detektierenden Fluoreszenzlichts senkrecht zueinander, damit das Anregungslicht nicht detektiert wird. Für ein PL-Spektrum wird von der Lichtquelle mittels Monochromator eine bestimmte Wellenlänge auf die Probe gelassen. Ein weiterer Monochromator lässt emittiertes Licht einer definierten Wellenlänge auf den Detektor, wobei die detektierte Wellenlänge nacheinander in einem bestimmten Wellenlängenbereich abgetastet wird, sodass ein PL-Spektrum erhalten wird. Im Vergleich zur UV/Vis-Spektroskopie ist die PL-Spektroskopie keine relative sondern eine absolute Messmethode.^[155]

Eine Kenngröße für die Fähigkeit, nach der Anregung durch Photonen selber Photonen zu emittieren, ist die QY. Die QY beschreibt die Anzahl der emittierten Photonen relativ zu der Anzahl der Photonen, die von der Probe absorbiert wurden. Die QY kann bestimmt werden, indem ein Standard mit einer bekannten QY_R als Referenz verwendet wird. Um die QY der Probe zu bestimmen, werden sowohl die Probe, als auch die Referenz mit einer Wellenlänge angeregt, bei der die Extinktionsspektren der Probe und der Referenz einen Schnittpunkt haben, weil beide Substanzen dort annähernd die gleiche Anzahl Photonen absorbieren sollten. Die QY der Probe kann nach

$$QY = QY_R \frac{A}{A_R} \frac{E_R}{E} \frac{n^2}{n_R^2} \quad (3.2)$$

bestimmt werden. Dabei ist A das Integral der PL der Probe und A_R das Integral der PL der Referenz, E die Extinktion der Probe und E_R die Extinktion der Referenz bei der Anregungswellenlänge. n entspricht dem Brechungsindex des Lösungsmittels der Probe, und n_R dem Brechungsindex des Lösungsmittels der Referenz. Der in dieser Arbeit verwendete Referenzfarbstoff war Rhodamin 6G. Dieser wird in Ethanol gelöst^[155] und besitzt ein QY_R von etwa 95 %.^[156]

Die Lebensdauer τ gibt an, wie lange der angeregte Zustand nach Absorption eines Photons im Mittel erhalten bleibt, bevor wieder der Grundzustand vorliegt. Dabei setzt sich τ aus der Rate der strahlenden und nicht-strahlenden Rekombinationsprozesse zusammen. Um τ zu bestimmen, wird die Probe mit einem Lichtpuls angeregt, und die zeitabhängige Verteilung der Photonenemissionsevents als Fluoreszenzzerfallskurve aufgezeichnet.^[155] Bei monoexponentiellen Fluoreszenzzerfällen kann die Intensität I abhängig von der Zeit t mittels

$$I(t) = I_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (3.3)$$

beschrieben werden. Dabei gibt I_0 die Intensität zum Zeitpunkt $t = 0$ an. In der Realität sind Fluoreszenzzerfallskurven meist über multiexponentielle Funktionen anpassbar.^[155] Die amplitudengewichtete Lebensdauer ($\tau_{\text{ave,A}}$) wird mit

$$\tau_{\text{ave,A}} = \sum_i A_i \tau_i \quad (3.4)$$

ausgedrückt, wobei A_i die Amplitude und τ_i die Zeitkonstante der jeweiligen exponentiellen Funktion angibt.^[157]

3.3. Röntgenbeugung

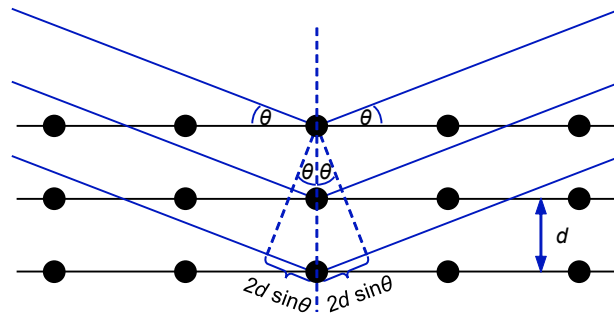


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung der Röntgenbeugung. Röntgenstrahlung mit einem Einfallswinkel θ wird an den Netzebenen mit dem Abstand d reflektiert. Der Gangunterschied von zwei Wellen, die an benachbarten Gitterebenen reflektiert werden, beträgt $2d \sin \theta$. In der Abbildung ist der Phasenversatz zur übernächsten Netzebene dargestellt. Abbildung nach Gross *et al.*^[158] und Waseda *et al.*^[159]

Kristalline Proben lassen sich mit der Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*) (XRD) charakterisieren, wobei Beugung zu den elastischen Streueffekten gehört. Unter bestimmten Winkeln θ kommt es bei der Interaktion von Röntgenstrahlung mit Kristallen zu konstruktiver Interferenz, während es bei anderen Winkeln zu destruktiver Interferenz kommt. Bedingung für die Beugung der Wellen am Kristall ist, dass sich die Gitterkonstanten des Kristalls in der Größenordnung der Wellenlänge λ der verwendeten elektromagnetischen Strahlung befinden.^[158] Beim Erfüllen der Bragg-Bedingung

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

kommt es zur konstruktiven Interferenz der reflektierten Wellen von benachbarten Netzebenen mit dem Netzebenenabstand d . Für eine konstruktive Interferenz muss der Gangunterschied $2d \sin \theta$ reflektierter Wellen von benachbarten Netzebenen einem ganzzahligen Vielfachen n der Wellenlänge λ entsprechen. Die Röntgenbeugung ist in Abbildung 3.1 verbildlicht.^[158]

Im kubisch-flächenzentrierten Kristall kann d unter Einbezug der Gitterkonstante a nach

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.6)$$

berechnet werden.^[160] h , k , und l entsprechen dabei den Millerschen Indizes. Wird in Gleichung 3.6 die Gleichung 3.5 eingesetzt, kann für die (111)-Reflexion a nach

$$a = a_{AB} = \frac{\sqrt{3}\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.7)$$

mithilfe von θ bestimmt werden. Dies gilt ebenso für eine Legierung AB, dessen Gitterkonstante a_{AB} aus dem θ der (111)-Reflexion bestimmt werden soll.

Nachdem a_{AB} von AB bestimmt wurde, lassen sich für Legierungen die Anteile x_A des Legierungsbestandteils A bzw. dem Anteil $x_B = 1 - x_A$ des Legierungsbestandteils B mittels dem Gesetz von Vegard

$$a_{AB} = x_A a_A + (1 - x_A) a_B \quad (3.8)$$

und nach x_A umgestellt mit

$$x_A = \frac{a_{AB} - a_B}{a_A - a_B} \quad (3.9)$$

aus a_{AB} und den Gitterkonstanten a_A bzw. a_B der Legierungsbestandteile A bzw. B bestimmen, sofern A und B die gleiche Kristallstruktur aufweisen.^[161, 162]

3.4. Transmissionselektronenmikroskopie

Das Auflösungsvermögen δ , definiert als die kleinste auflösbare Distanz für Mikroskope, kann in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ mittels der Rayleigh-Bedingung

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \beta} = \frac{0.61\lambda}{NA} \quad (3.10)$$

beschrieben werden. μ entspricht dem Brechungsindex des umgebenden Mediums und β dem halben Öffnungswinkel der Linse. Der Divisor $\mu \sin \beta$ wird auch als numerische Apertur (NA) bezeichnet. Durch die Begrenzung von δ durch λ ist das Auflösungsvermögen von Lichtmikroskopen geringer als bei der TEM, wo Elektronen zur Bildgebung verwendet werden. Durch die kleinere Wellenlänge von Elektronen können mittels TEM auch Nanostrukturen charakterisiert werden.^[163] Die Wellenlänge von Elektronen λ_e lässt sich mit der De-Broglie-Beziehung

$$\lambda_e = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}} \quad (3.11)$$

ausdrücken, in der h dem Plank'schen Wirkungsquantum und p dem Impuls entspricht. p lässt sich abhängig von der Masse des Elektrons m_0 , der Elementarladung e , der Lichtgeschwindigkeit c und der Beschleunigungsspannung U des Elektronenmikroskops beschreiben. Für ein Elektron, das mit 100 kV beschleunigt wurde, ergibt sich eine Wellenlänge von 3.70 pm.^[163] Aufgrund der sehr kleinen Wellenlänge der Elektronen wäre ein Auflösungsvermögen von etwa 2 pm zu erwarten. Allerdings wird die Auflösung von Abbildungsfehlern der magnetischen Linsen limitiert.^[164]

Der Strahlengang in einem Transmissionselektronenmikroskop ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Im Mikroskop ist aus diversen Gründen ein Hochvakuum angelegt. Darunter fallen Gründe wie, dass Elektronen mit möglichst wenig Molekülen zusammenstoßen sollen oder die Elektronenquelle keine Schäden nehmen soll.^[164]

Es gibt zwei Typen von Elektronenquellen in der TEM: Thermionische Quellen und Feldemissionsquellen. Beispiele für thermionische Elektronenquellen sind die selten gewordenen Wolframfilamente oder die mittlerweile überwiegend verwendeten LaB₆-Kristalle. Eine Elektronenfreisetzung wird bei thermionischen Emitttern durch das Anlegen einer hohen Temperatur realisiert, die hoch genug ist, um die Austrittsarbeit der Elektronen des Emitttermaterials zu überwinden. LaB₆-Emitter besitzen mit 1700 K eine niedrigere Betriebstemperatur als Wolframfilamente mit 2700 K. Bei einem Feldemissionsemitter werden Elektronen durch das Anlegen eines elektrischen Felds aus einer feinen Nadel emittiert. Bei der Verwendung einer Wolframnadel wird ein Ultrahochvakuum benötigt, um die Oberfläche der Nadel frei von Verunreinigungen zu halten. Dafür ist die Betriebstemperatur mit 300 K bei dieser kalten Feldemission sehr niedrig. Durch das Heizen

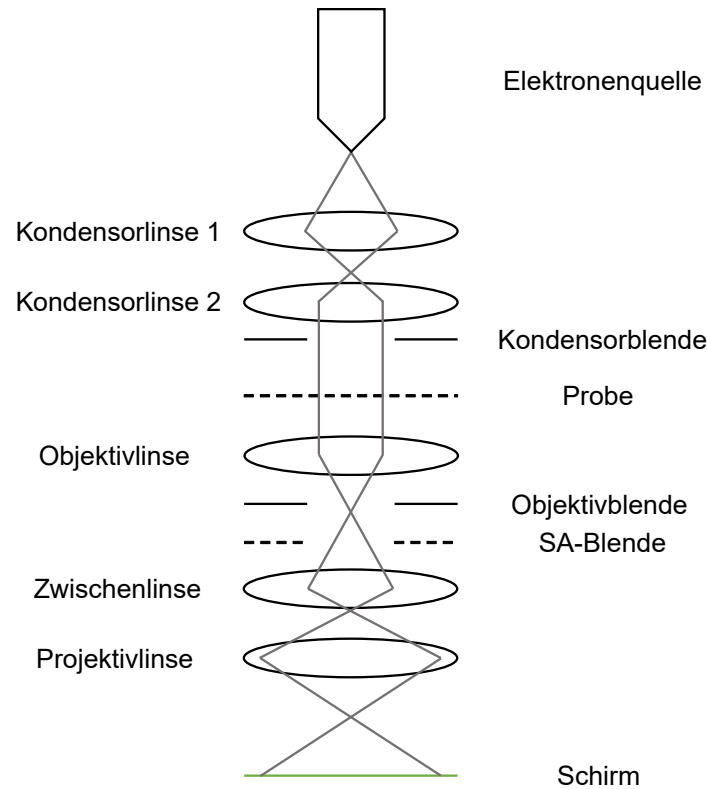


Abbildung 3.2. Schematischer Strahlengang im Elektronenmikroskop. Nachdem die Elektronen aus der Elektronenquelle freigesetzt und beschleunigt wurden, wird der Elektronenstrahl durch meistens zwei Kondensorlinsen auf die Probe geführt. Durch ein magnetisches Linsensystem bestehend aus Objektivlinse, Zwischenlinse und Projektivlinse wird das Bild erstellt, vergrößert und letztendlich auf den Schirm bzw. den Detektor gebracht. Dargestellt ist der Strahlengang im Bildmodus. Für den Beugungsmodus müsste die Objektivblende entfernt und die SA-Blende eingeschoben werden.^[163, 164]

des Emitters kann auch ein weniger gutes Vakuum angelegt werden. Solche sogenannten Schottky-Feldemissionsemitter besitzen zusätzlich beispielsweise eine ZrO_2 -Oberfläche und sind die beliebtesten Feldemissionsemitter.^[163]

Das Gerät, was zur Erstellung der TEM-Aufnahmen überwiegend verwendet wurde, besitzt einen LaB_6 -Kristall als Emitter. Nachdem die Elektronen aus dem Kathoden-Kristall freigesetzt wurden, bewegen sie sich durch den Wehneltzylinder, einer elektrostatischen Linse, und werden auf die Anode mit der Beschleunigungsspannung U beschleunigt.

Der Elektronenstrahl wird durch die Kondensorlinsen, beispielsweise in einem Doppelkondensorsystem,^[164] möglichst parallel auf die Probe gebracht und durch die Wahl einer entsprechenden Kondensorblende wird der Strahl weiter parallelisiert. Allerdings hat die Kondensorblende auch einen Einfluss darauf, wie viele Elektronen auf die Probe treffen.^[163] Nach der Wechselwirkung mit der Probe wird das von der Objektivlinse erzeugte Bild von der Zwischen- und der Projektivlinse vergrößert und auf den Leuchtschirm oder den Detektor gebracht.^[164]

3. Charakterisierungsmethoden

Beim Auftreffen auf die Probe finden unterschiedliche Steuungs- und Beugungsprozesse statt. Streuung wird dabei in elastische und inelastische Streuung unterschieden. Die elastische Streuung ist hauptverantwortlich für den Kontrast bei TEM-Aufnahmen. Schwach gestreute Elektronen bewegen sich nahezu parallel zur optischen Achse und werden von der Objektivblende, oder auch Kontrastblende genannt, durchgelassen. Stärker gestreute Elektronen werden von der Objektivblende aus dem Strahlengang entfernt und tragen nicht zur Helligkeit des Bildes bei. Daher erscheinen Bereiche, in denen stärkere Streuung stattfindet, dunkler. Durch die Streuung der Elektronen in der Probe sowie die Absorption der zu stark gestreuten Elektronen an der Objektivblende, wird der entstehende Kontrast Streuabsorptionskontrast, alternativ auch Massendickekontrast, genannt.^[164] Das Maß der Streuung beim Massendickekontrast wird von der Dicke und der Atomladungszahl Z bestimmt.^[163] Gegensätzlich zum Massendickekontrast ist der Beugungskontrast abhängig von der Ausrichtung der Probe und kann nur bei kristallinen Proben auftreten. Dabei sorgen alle Veränderungen der Netzebenenorientierungen für einen Beugungskontrast, sofern die Bragg-Bedingung (Vergleich Gleichung 3.5 in Kapitel 3.3) annähernd erfüllt ist. Beim Phasenkontrast werden die Elektronenwellen mit der Periodizität des Kristalls phasenmoduliert. Der Phasenkontrast ist bedeutsam für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *high resolution transmission electron microscopy*) (HRTEM). Durch Interferenz zwischen phasenmodulierten Elektronenwellen wird die Amplitude der Elektronenwellen verändert, sodass dort, wo die Atomsäulen sind, die Helligkeit eine andere ist als in den Zwischenräumen. Der Phasenkontrast wird durch die Probendicke beeinflusst.^[164]

Bei der Elektronenbeugung an einem definierten Bereich (engl. *selected area electron diffraction*) (SAED) können Beugungsmuster von bestimmten Stellen der Probe aufgenommen werden. Dazu wird die Objektivblende aus dem Strahlengang entfernt und die SA-Blende eingeschoben.^[163]

Bei einem Doppelkondensorsystem kann durch die Änderung der Brennweite der zweiten Kondensorlinse ein konvergenter statt eines parallelen Strahls erreicht werden. Die Probe wird anschließend mit dem konvergenten Strahl abgerastert. Diese Methode wird Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *scanning transmission electron microscopy*) (STEM) genannt.

Wird bei der STEM ein ringförmiger Detektor, meist oberhalb des Leuchtschirms, verwendet, können stark gestreute Elektronen mit einer guten Effizienz nachgewiesen werden. Dabei wird im Dunkelfeld gemessen, also abseits vom bisher verwendeten Hellfeld.^[164] Diese sogenannte großwinklige annulare Dunkelfeld Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy*) (HAADF-STEM) kann Elektronen, die mit einem Winkel von größer als 50 mrad (etwa 3°) gestreut wurden, detektieren, sodass Effekte durch die Bragg-Beugung vermieden werden können. Bei der HAADF-STEM ist der Z-Kontrast primär von der Atomladungszahl

Z und weniger stark von der Dicke der Probe abhängig.^[163] Daher eignet sich HAADF-STEM, um schwerere Elemente von leichteren zu unterscheiden.^[111, 165]

Bei der inelastischen Streuung verlieren Elektronen durch die Interaktionen mit anderen Teilchen Energie. Durch den Energieübertrag der hochenergetischen Elektronen des Elektronenstrahls auf Atome der Probe werden Elektronen in inneren Schalen herausgeschlagen, sodass ein Loch in der inneren Schale des Atoms zurück bleibt. Das Loch wird anschließend durch ein Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt. Dabei wird eine charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben, die detektiert werden kann.^[163] Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) (EDX) nutzt diese Röntgenstrahlung. Bei gleichzeitiger Anwendung des STEM-Modus kann bei der Abrasterung einer Fläche gleichzeitig die EDX angewendet werden, sodass eine EDX-Karte erstellt werden kann, die zeigt, wie die Elemente auf einer bestimmten Fläche verteilt sind.^[164] Bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. *electron energy loss spectroscopy*) (EELS) wird die Energieverteilung der Elektronen des Elektronenstrahls nach dem Passieren der Probe analysiert. Anhand der Energieverteilung der Elektronen lassen sich Rückschlüsse auf die in der Probe vorhandenen Elemente und beispielsweise deren Bindungszustände ziehen.^[163]

4. Experimenteller Teil

4.1. Verwendete Chemikalien

Cadmium(II)-oxid (CdO, 99.999 %, ChemPur), Chloroform (99.8 %, FisherScientific), Chloroform-d (99.80 %, Deutero), 1,2-Dichlorbenzol (DCB, 98 %, Merck), Diethylzink in Hexan (1.0 M, Sigma-Aldrich), Diphenylether (DPE, 99 %, Sigma-Aldrich), Ethanol absolut (99.8 %, VWR), 1,2-Hexadecandiol (HDD, 90 %, Sigma-Aldrich), Hexylphosphonsäure (HPA, 99 %, PCI Synthesis), Isopropanol (99.7 %, VWR), Isopropanol (über Molsieb getrocknet, 99.5 %, Thermo Scientific), Kaliumhydroxid (>85 %, ChemSolute), 11-Mercaptoundecansäure (11-MUA, 95 %, Sigma-Aldrich), Methanol (99.8 %, FisherScientific), Natriumhydroxid (NaOH, 99 %, Grüssing), Natriumoleat (NaOAc, >97 %, TCI), Nickel(II)-actetat Tetrahydrat ($\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 98 %, Sigma-Aldrich), Nickel(II)-acetylacetonat ($\text{Ni}(\text{acac})_2$, 95 %, abcr oder 96 %, Thermo Scientific), 1-Octadecen (ODE, ≥ 89.5 %, Sigma-Aldrich), Octadecylamin (ODA, ≥ 90 %, Sigma-Aldrich), Octadecylphosphonsäure (>99 %, PCI Synthesis), Octylamin (≥ 98.5 %, Sigma-Aldrich), Oleylamin (OAm, 70 %, Sigma-Aldrich), Ölsäure (OAc, 90 %, Sigma-Aldrich), Platin(II)-acetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$, 98 %, abcr), Rhodamin 6G (≤ 100 %, Sigma-Aldrich), Schwefel (S, 99.98 % Sigma-Aldrich), Selen (Se, 99.5 %, Acros Organics), Stearinsäure (>97 %, Merck), Tetradecylphosphonsäure (TDPA, 97 %, abcr), Toluol (99.8 %, FisherScientific), Toluol (über Molsieb getrocknet, 99.85 %, Thermo Scientific), Tributylphosphin (TBP, 95 %, Acros Organics), Trioctylphosphin (TOP, 97 %, abcr), Trioctylphosphinoxid (TOPO, 99 %, Sigma-Aldrich)

4.2. Präparation der Vorläuferlösungen

4.2.1. Präparation der Selenvorläuferlösung mit Trioctylphosphin

Für eine Selenvorläuferlösung mit Trioctylphosphin (Se:TOP) mit einer Konzentration von 2 M wurden 3.16 g Selen (40.0 mmol) in 20 mL TOP (45 mmol) unter Rühren unter Stickstoffatmosphäre für mehrere Stunden gelöst.

4.2.2. Präparation der Selenvorläuferlösung mit Tributylphosphin

Für eine Selenvorläuferlösung mit Tributylphosphin (Se:TBP) wurden 0.3995 g Selen (5.01 mmol) in 1.5 mL TBP (6.01 mmol) unter Rühren und unter Stickstoffatmosphäre für mehrere Stunden gelöst.

4.2.3. Präparation der Schwefelvorläuferlösung mit Trioctylphosphin

Für eine Schwefelvorläuferlösung mit Trioctylphosphin (S:TOP) mit einer Konzentration von 2 M wurden 1.28 g Schwefel (40.0 mmol) in 20 mL TOP (45 mmol) unter Rühren für mehrere Stunden unter Stickstoffatmosphäre gelöst.

4.3. Entgasung und Trocknung von Oleylamin

Es wurden 20 mL Oleylamin (OAm) unter vermindertem Druck bei 120 °C für 45 min getrocknet. Nach Abkühlen wurde das OAm mittels des Pumpen-Einfrieren-Auftauen-Verfahrens (engl. *pump-freeze-thaw*) entgast. Dazu wurde das OAm zyklisch drei Mal mit flüssigem Stickstoff unter Stickstoffatmosphäre eingefroren und unter vermindertem Druck nach Entfernen des flüssigen Stickstoffs aufgetaut. Das getrocknete und entgaste OAm wurde anschließend unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

4.4. Herstellung von elongierten CdSe/CdS-Nanopartikeln

4.4.1. Synthese von sphärischen CdSe-Dots

Die Synthese der CdSe-Dots erfolgte nach einer Vorschrift von Carbone *et al.*^[113] Es wurden 3.00 g Trioctylphosphinoxid (TOPO), 0.280 g Octadecylphosphonsäure (ODPA) (0.837 mmol) sowie 0.060 g CdO (0.47 mmol) vorgelegt und das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck bei 150 °C für mindestens 1 h getrocknet. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die Temperatur auf 300 °C erhöht und gehalten, bis die Lösung farblos wurde. Nach Entfärben der Lösung wurden 1.8 mL TOP (4.0 mmol) injiziert. Die Temperatur wurde anschließend auf 380 °C erhöht und 0.37 mL Se:TOP (2 M) (0.74 mmol) injiziert. Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit, wurde die Reaktionslösung der mit einem Kaltluftgebläse gekühlt und bei Erreichen von 130 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Die Partikellösung wurde im ersten Reinigungsschritt mit Methanol auf ein Gesamtvolumen von 45 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 20 °C). Der farblose Überstand wurde im zweiten Reinigungsschritt entfernt, der farbige Rückstand in 10 mL Toluol gelöst und es wurde mit Methanol auf 25 mL aufgefüllt. Es wurde unter gleichen Bedingungen zentrifugiert und im dritten Reinigungsschritt wurde der zweite Reinigungsschritt wiederholt. Die Probe wurde anschließend unter Stickstoffatmosphäre in 3 mL TOP gelagert. Die Konzentration und Größe der CdSe-Dots wurde nach einer Methode von Yu *et al.* bestimmt.^[166]

4.4.2. Synthese von CdSe-Rods

Die Synthese der CdSe-Rods erfolgte nach einer Vorschrift von Wang *et al.*^[167] Es wurden 3.20 g TOPO, 0.668 g Tetradecylphosphonsäure (TDPA) (2.40 mmol), 0.133 g

Hexylphosphonsäure (HPA) (0.800 mmol) und 0.206 g CdO (1.60 mmol) vorgelegt, das Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C erhitzt und die Temperatur gehalten, bis eine farblose Lösung entstand. Die Temperatur wurde auf 320 °C erhöht und für 10 min gehalten, anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und für 24 h auf Raumtemperatur unter Stickstoff altern gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde erneut auf 320 °C erhitzt, eine Lösung aus 0.300 mL Se:TBP (1.00 mmol), 1.720 mL TOP (3.86 mmol) und 0.340 mL Toluol injiziert und die Partikel anschließend bei 300 °C wachsen gelassen. Nach 8 min Reaktionszeit wurde die Heizquelle entfernt und die schwarze Reaktionslösung mittels Kaltluftgebläse gekühlt. Bei 50 °C wurden 10 mL Toluol hinzugegeben. Im ersten Reinigungsschritt wurde das Gemisch aus Toluol und dem Reaktionsgemisch mit Methanol auf ein Gesamtvolumen von 45 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 20 °C). Der Überstand wurde entfernt, der Rückstand in 10 mL Toluol gelöst, die Lösung mit Methanol auf 25 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 20 °C). Die CdSe-Rods wurden unter Stickstoffatmosphäre in 3 mL TOP gelagert.

4.4.3. Synthese von CdSe/CdS-Dot-in-a-Rod-Nanostrukturen

Die Synthese der CdSe/CdS-DRs erfolgte nach einer Vorschrift von Carbone *et al.*^[113] Es wurden 3.00 g TOPO, 0.290 g ODPa (0.867 mmol), 0.080 g HPA (0.48 mmol) und 0.057 g CdO (0.44 mmol) vorgelegt und unter vermindertem Druck bei 150 °C für mindestens 1 h getrocknet. Die Temperatur wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 300 °C erhöht und gehalten, bis die Lösung farblos wurde. In die farblose Lösung wurden 1.8 mL TOP (4.0 mmol) injiziert, die Reaktionslösung auf 350 °C geheizt und 1.8 mL S:TOP (2 M) (3.6 mmol) gemischt mit der entsprechenden Menge CdSe-Dots, deren Synthese in Kapitel 4.4.1 beschrieben ist, injiziert. Nach 8 min Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit einem Kaltluftgebläse gekühlt und bei 130 °C 10 mL Toluol injiziert. Die Partikellösung wurde im ersten Reinigungsschritt mit Methanol auf ein Volumen von 45 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 20 °C). Im zweiten Reinigungsschritt wurde der farblose Überstand entfernt, der farbige Rückstand in 10 mL Toluol gelöst, die Lösung mit Methanol auf 25 mL aufgefüllt und unter gleichen Bedingungen wie im ersten Reinigungsschritt zentrifugiert. Im dritten Reinigungsschritt wurde der zweite Reinigungsschritt wiederholt. Die Probe wurde in 3 mL Toluol gelagert.

Die Länge der DRs wurde über die eingesetzte Menge der CdSe-Dots gesteuert. Typischerweise wurden etwa $4 \cdot 10^{-8}$ mol CdSe-Dots eingesetzt (einfache Ansatzgröße). Die Stoffmenge der Dots wurde entsprechend Yu *et al.* bestimmt.^[166] Um pro Synthese mehr DRs zu erhalten, wurden diese auch in einer doppelten Ansatzgröße hergestellt (doppelte Ansatzgröße). Dafür wurden alle Einwaagen und Volumina verdoppelt und die Partikel nach der Aufarbeitung in 3 mL Toluol gelöst.

Die Herstellung von CdSe/CdS-Stäbchen-in-einem-Stäbchen (engl. *Rod-in-a-Rod*) (RR)s

erfolgte nach gleicher Vorschrift. Allerdings wurden statt CdSe-*Dots* 0.200 mL der in Kapitel 4.4.2 hergestellten CdSe-*Rods* in 1.8 mL S:TOP (2 M) (3.6 mmol) verwendet.

4.5. Herstellung von elongierten ZnSe/CdS-Nanopartikeln

4.5.1. Synthese von sphärischen ZnSe-*Dots* mit 3 nm Durchmesser

Die Synthese der ZnSe-*Dots* erfolgte nach einer Vorschrift von Cozzoli *et al.*^[168] Unter vermindertem Druck wurden 7.00 g Octadecylamin (ODA) bei 130 °C für 90 min getrocknet. Parallel wurden unter Stickstoffatmosphäre 2.4 mL einer Lösung aus Diethylzink in Hexan (1.0 M) (2.4 mmol), 1.2 mL Se:TOP (2M) (2.4 mmol) und 6.0 mL TOP (13 mmol) gemischt. Es wurden 3.2 mL der vereinten Vorläuferlösungen bei 300 °C in die Reaktionslösung injiziert und das Wachstum bei 265 °C für 30 min ermöglicht. Es folgte alle 30 min für 5 min die Zugabe von 1 mL von insgesamt 6 mL der zuvor genannten vereinten Vorläuferlösung mit einer Zugabegeschwindigkeit von 0.2 mL/min. Nach der letzten Zugabe der Vorläuferlösung wurde weitere 30 min Reaktionszeit abgewartet und die Reaktionslösung anschließend mittels Kaltluftgebläse gekühlt. Bei 130 °C wurden 10 mL Toluol hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde geteilt und beide Teile separat aufgearbeitet. Dazu wurde zum Fällern der Partikel die Suspension mit Methanol auf je 45 mL aufgefüllt und die Gemische zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 40 °C). Die Rückstände wurden je in 10 mL Toluol gelöst, die Gemische mit Methanol auf ein Gesamtvolumen von 45 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 40 °C). Die Rückstände wurden anschließend in 5 mL Toluol gelöst, die Gemische mit Methanol auf ein Gesamtvolumen von 45 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 40 °C). Die Rückstände wurden vereint und unter Stickstoffatmosphäre unter Rühren in 10 mL TOP gelöst.

Die Konzentration und Größe der ZnSe-*Dots* wurde nach einer Methode von Toufanian *et al.* bestimmt.^[169]

4.5.2. Synthese von elongierten ZnSe/CdS-*Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

Die Synthese der ZnSe/CdS-DRs erfolgte nach einer Vorschrift von Dorfs *et al.*^[170] Es wurden 3.00 g TOPO, 0.290 g ODPA (0.867 mmol), 0.080 g HPA (0.48 mmol) und 0.060 g CdO (0.47 mmol) gemischt und bei 150 °C unter vermindertem Druck für mindestens 1 h getrocknet. Die Temperatur wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 320 °C erhöht. Es wurde die jeweilige Menge ZnSe-*Dots*, deren Synthese in Kapitel 4.5.1 beschrieben wurde, in 1.8 mL S:TOP (2M) (3.6 mmol) gelöst injiziert. Nach 8 min Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit einem Kaltluftgebläse gekühlt und bei 130 °C 10 mL Toluol hinzugegeben. Die Lösung der Partikel wurde im ersten Reinigungsschritt mit Methanol auf ein Gesamtvolumen von 45 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 20 °C). Für den zweiten Reinigungsschritt wurde der farblose Überstand entfernt und der farbige

Rückstand in 9 mL Toluol gelöst. Es folgte die Zugabe von 1 mL Octylamin. Die Lösung wurde für 5 min mit Ultraschall behandelt. Die Lösung der Partikel wurde anschließend mit Methanol auf 25 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 20 °C). Im dritten Reinigungsschritt wurde der Rückstand in 10 mL Toluol gelöst, mit Methanol auf ein Gesamtvolumen von 25 mL aufgefüllt und wie zuvor zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 3 mL Toluol gelagert.

Die Länge der DRs wurde über die eingesetzte Menge der ZnSe-*Dots* gesteuert. Typischerweise wurden etwa $4 \cdot 10^{-8}$ mol ZnSe-*Dots* eingesetzt (einfache Ansatzgröße). Die Stoffmenge der *Dots* wurde entsprechend Toufanian *et al.* bestimmt.^[169] Für die doppelte Anzahl DRs pro Synthese wurden alle Einwaagen und Volumina verdoppelt (doppelte Ansatzgröße). Das Produkt wurde in 3 mL Toluol aufgenommen.

4.6. Synthese von elongierten Halbleiter-Metall-Hybridnanopartikeln

4.6.1. Synthese von Platinspitzen auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von Habas *et al.*^[38]

Es wurden 0.0430 g 1,2-Hexadecandiol (HDD) (0.166 mmol) und 0.20 mL Ölsäure (engl. *oleic acid*) (OAc) (0.63 mmol) in 10 mL Diphenylether (DPE) gelöst. Die Lösung wurde auf 120 °C erhitzt und für mindestens 1 h mit Stickstoff gespült. Es wurden 0.20 mL wie nach Kapitel 4.3 getrocknetes und entgastes OAm (0.61 mmol) hinzu geben und die Temperatur auf 200 °C erhöht. Zeitgleich wurden 0.010 g Pt(acac)₂ (0.025 mmol) in 0.50 mL 1,2-Dichlorbenzol (DCB) in einem Ultraschallbad gelöst und zu einer gewissen Menge DRs gegeben, die zuvor durch Methanol gefällt und anschließend zentrifugiert (16098 rcf) wurden. Bei einer einfachen Ansatzgröße der DRs wurden für diese Reaktion in der Regel 0.500 mL der DR-Probe verwendet, bei einer doppelten Ansatzgröße der DRs dementsprechend nur 0.250 mL. Die DR-Pt(acac)₂-Lösung wurde mittels Ultraschallbad homogenisiert und in die 200 °C heiße Reaktionslösung injiziert. Innerhalb der 7 min Reaktionszeit verfärbte sich die Reaktionslösung von orange zu schwarz. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit einem Kaltluftgebläse gekühlt und bei 130 °C 10 mL Toluol hinzugegeben. Im ersten Reinigungsschritt wurde die Reaktionslösung mit Isopropanol auf 45 mL aufgefüllt und die Lösung zentrifugiert (15 min, 1197 rcf, 20 °C). Der dunkle Überstand wurde entfernt und der schwarzbraune Rückstand in 10 mL Toluol gelöst, welches über einem Molsieb gelagert wurde. Es wurden mit Isopropanol auf ein Gesamtvolumen von 25 mL und erneut wie im ersten Reinigungsschritt zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 1 mL Toluol, welches über einem Molsieb gelagert wurde, aufgenommen.

4.6.2. Synthese von Nickelspitzen auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

Die Durchführung der Synthese erfolgte inspiriert von Ahrenstorf *et al.*^[55] und Nakibli *et al.*^[15]

Es wurden 0.0860 g HDD (0.332 mmol), 10 mL DPE, 0.20 mL OAc (0.63 mmol) und 0.050 g Ni(acac)₂ (0.19 mmol) vorgelegt und für mindestens 1 h bei 120 °C mit Stickstoff gespült. Eine entsprechende Menge mit Methanol gefällter und zentrifugierter (16098 rcf) DRs wurden unter Stickstoffatmosphäre in 1.0 mL TOP (2.2 mmol) mittels Ultraschall gelöst. Im Fall einer einfachen DR-Ansatzgröße wurden in der Regel 0.500 mL der DR-Lösung verwendet und bei einer doppelten DR-Ansatzgröße entsprechend 0.250 mL. Es wurden 0.20 mL nach Kapitel 4.3 getrocknetes und entgastes OAm (0.61 mmol) in die Reaktionslösung gegeben und die Temperatur auf 200 °C erhöht. Bei Erreichen der 200 °C wurden die in TOP gelösten DRs sofort injiziert. Nach 20 min Reaktionszeit wurde die schwarze Lösung mittels Kaltluftgebläse abgekühlt und bei 130 °C mit 10 mL Toluol versetzt. Im ersten Reinigungsschritt wurde die Lösung mit Isopropanol auf 45 mL aufgefüllt und zentrifugiert (15 min, 1197 rcf, 20 °C). Der hellbraune Überstand wurde entfernt und der schwarzbraune Rückstand in 10 mL Toluol gelöst, das über einem Molsieb gelagert wurde. Es wurde Isopropanol hinzu gegeben, bis ein Volumen von 25 mL erreicht wurde, und wie im ersten Reinigungsschritt zentrifugiert. Der Rückstand wurde in 1 mL über einem Molsieb gelagerten Toluol aufgenommen.

Um mehr DRs mit Nickelspitzen pro Synthese für folgende Versuche zu erhalten, wurde die Ansatzgröße der Synthese variiert. Während das Volumen des DPE konstant bei 10 mL blieb, wurden alle anderen Einwaagen und Volumina verdoppelt oder verdreifacht (doppelte oder dreifache Ansatzgröße) und nach der Aufarbeitung entsprechend in 2 mL oder 3 mL über einem Molsieb gelagerten Toluol aufgenommen.

Für die Herstellung von Nickelspitzen ohne Oxidschicht erfolgten alle Reinigungsschritte und die Lagerung der Partikel unter Stickstoffatmosphäre mit über Molsieb gelagerten Lösungsmitteln.

4.6.3. Synthese von Nickelspitzen auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen zur Untersuchung des Einflusses von Trioctylphosphin

Zur Herstellung von Nickelspitzen mit einem Ni:TOP-Verhältnis von 1:2 wurden 0.0860 g HDD (0.332 mmol) und 0.20 mL OAc (0.63 mmol) in 10 mL DPE gelöst und die Reaktionslösung mindestens 1 h bei 120 °C mit Stickstoff gespült. Zeitgleich wurden 0.050 g Ni(acac)₂ (0.19 mmol) in 1 mL DPE gelöst, welcher zuvor bereits mit Stickstoff bei 120 °C für mindestens 1 h gespült wurde und daraufhin unter Stickstoff gelagert wurde. Zu der DPE-Ni(acac)₂-Lösung wurden 174 µL TOP (0.390 mmol) gegeben. Es wurden 0.250 mL einer doppelten Ansatzgröße DRs mit Methanol gefällt und anschließend zentrifugiert (16098 rcf), bis der Überstand farblos war. Der Rückstand der DRs wurde unter Stickstoff-

atmosphäre zu der DPE-Ni(acac)₂-TOP-Lösung gegeben und in ihr dispergiert. Vor dem Heizen der Reaktionslösung wurden 0.20 mL nach Kapitel 4.3 getrocknetes und entgastes OAm (0.61 mmol) hinzu gegeben. Sobald die Reaktionslösung 200 °C erreichte, wurde die DR-Lösung sofort injiziert. Nach 20 min Reaktionszeit wurde die schwarze Lösung mittels Kaltluftgebläse gekühlt und bei 130 °C 10 mL Toluol hinzu gegeben. Die Aufarbeitung wurde wie für die CdSe/CdS/Pt-DRs in Kapitel 4.6.1 beschrieben durchgeführt. Die DRs mit Nickelspitzen wurden in 0.5 mL über einem Molsieb gelagerten Toluol gelöst.

Für verschiedene Ni:TOP-Verhältnisse wurden unterschiedliche Volumina TOP eingesetzt. Für ein Ni:TOP-Verhältnis von 1:0 wurde kein TOP eingesetzt, bei einem Verhältnis von 1:1 wurden 87 µL TOP (0.195 mmol) und bei einem Verhältnis von 1:3 wurden 261 µL (0.585 mmol) verwendet. Bei der Untersuchung des Einflusses von TBP wurde für ein Ni:TBP-Verhältnis von 1:2 96.2 µL TBP (0.390 mmol) genutzt.

4.6.4. Synthese von NiPt-Spitzen auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

Die Synthese von NiPt-Spitzen auf DRs erfolgte, nachdem Nickelspitzen auf die DRs gewachsen wurden. Dafür wurde eine Platinsynthese mit DRs mit Nickelspitzen ähnlich wie in Kapitel 4.6.1 durchgeführt.

Es wurden 0.0430 g HDD (0.166 mmol) und 0.10 mL OAc (0.32 mmol) in 10 mL DPE vorgelegt und die Lösung bei 120 °C für mindestens 1 h mit Stickstoff gespült. Es wurden 0.500 mL einer DR-Probe mit Nickelspitzen mittels Isopropanol gefällt, zentrifugiert (16098 rcf) und zusammen mit 7 mg Pt(acac)₂ (0.02 mmol) in 0.50 mL DCB gelöst. Anschließend wurden 0.10 mL nach Kapitel 4.3 getrocknetes und entgastes OAm (0.30 mmol) in die Reaktionslösung gegeben und die Temperatur auf 200 °C erhöht. Die Lösung aus DRs und Pt(acac)₂ wurden injiziert und eine Reaktionszeit von 7 min durchgeführt. Die Reaktionslösung wurde mit einem Kaltluftgebläse gekühlt und bei 130 °C mit 10 mL Toluol verdünnt. Die Aufarbeitung erfolgte wie für die CdSe/CdS/Pt-DRs in Kapitel 4.6.1 beschrieben. Die Partikel wurden in 0.5 mL über Molsieb gelagertem Toluol gelöst.

Teilweise wurde die Ansatzgröße inklusive aller Einwaagen und Volumina halbiert, um geringere Volumina der CdSe/CdS/Ni-Proben zu benötigen.

4.6.5. Synthese von NiPt/Ni-Kern/Schale-Spitzen durch die Zugabe von Trioctylphosphin

Die Synthese erfolgte angelehnt an die Synthese von Ahrenstorf *et al.*^[55]

Es wurden 0.050 g Ni(acac)₂ (0.19 mmol), 10 mL DPE sowie 0.20 mL OAc (0.63 mmol) vorgelegt und für mindestens 1 h mit Stickstoff bei 120 °C gespült. Zeitgleich wurden 0.250 mL einer doppelten DR-Ansatzgröße mit Methanol gefällt, zentrifugiert (16098 rcf) und die Partikel in einer Lösung aus 7 mg Pt(acac)₂ (0.02 mmol) und 0.5 mL DPE dispergiert. Nachdem 0.20 mL nach Kapitel 4.3 getrocknetes und entgastes OAm (0.61 mmol) in die

4. Experimenteller Teil

Reaktionslösung gegeben wurden, wurde die DR-Pt(acac)₂-Lösung bei 200 °C injiziert. Nach 2 min Reaktionszeit wurden 1.0 mL TOP (2.2 mmol) hinzugegeben und die Reaktion für weitere 20 min reagieren gelassen. Die Lösung wurde anschließend gekühlt und bei 130 °C mit 10 mL Toluol verdünnt. Die Aufarbeitung erfolgte wie für die CdSe/CdS/Pt-DRs in Kapitel 4.6.1 beschrieben. Die Partikel wurden in 0.5 mL über einem Molsieb gelagerten Toluol gelöst.

4.7. Ligandenaustausch mit 11-Mercaptoundecansäure

Die Durchführung des Ligandenaustausch (LA) erfolgte nach einer Vorschrift aus einer Veröffentlichung von Acharya *et al.* und wurde mit kleinen Veränderungen durchgeführt.^[105] Es wurden 0.055 mL einer CdSe/CdS/NiPt-DR-Probe, gelöst in 0.250 mL Toluol, in 945 µL Toluol verdünnt, mit 8 mL Methanol aufgefüllt und zentrifugiert (40 min, 16098 rcf, 0 °C). Die Partikel wurden anschließend in 2 mL Chloroform gelöst, zu 23.25 mg 11-MUA gegeben und für 5 min gerührt. Es wurden 1 mL Natronlauge (50 mg NaOH in 14.35 mL doppelt demineralisiertes Wasser (ddH₂O)) hinzu gegeben und 1 min stark gerührt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase abgenommen und die organische Phase drei weitere Male mit Natronlauge gewaschen. Die vereinten wässrigen Phasen wurden mit Methanol auf 11 mL aufgefüllt und zentrifugiert (10 min, 16098 rcf, 20 °C). Der Überstand wurde entfernt und der Rückstand trocken gelagert.

4.8. Durchführung der Charakterisierung

4.8.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Aufnahmen mittels TEM erfolgten an einem JEOL JEM 1011 mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV. Die SAED wurde ebenfalls an dem Gerät aufgenommen. Es wurden einige Proben selbstständig am Gerät analysiert, andere wurden von Stefan Werner von der elektronenmikroskopischen Serviceabteilung untersucht. Um die jeweiligen Nanopartikelproben untersuchen zu können, wurden abhängig von der Farbigkeit 3 μL - 10 μL einer verdünnten Nanopartikellösung auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes TEM-Netzchen aus Kupfer mit 400 Maschen getropft. Die Auswertung der TEM-Daten ist in Kapitel 4.8.2 beschrieben.

Die HRTEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen wurden an einem JEOL JEM-2200FS mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV erstellt, welches eine CESCOR- und CETCOR-Korrektur durchführte und einen HAADF-Detektor aufwies. EDX-Karten wurden mittels einer JEOL JED-2300 Analysestation inklusive einem 100 mm² Silizium-Drift-detektor aufgenommen. Die Aufnahme der EELS-Daten erfolgte durch die Aufzeichnung der Absorption des Primärelektronenstrahls für verschiedene Energiebereiche mittels der Software DigitalMicrograph mit einer Energieauflösung von 0.8 eV. Die Auswertung der EELS-Daten wurde mit der Software MATLAB durchgeführt. Für HRTEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen sowie EDX-Karten und EELS-Daten wurden ebenfalls mit Kohlenstoff beschichtete TEM-Netzchen aus Kupfer mit 400 Maschen verwendet. Falls nötig wurden die Proben nach dem Aufbringen auf das TEM-Netzchen nach einer Methode von Li *et al.* gesäubert.^[171] Die Aufnahmen wurden von Andrea Köppen aus der elektronenmikroskopischen Serviceabteilung erstellt und mithilfe von Dr. Charlotte Ruhmlied interpretiert.

4.8.2. Auswertung von Transmissionselektronenmikroskopie-Daten

4.8.2.1. Bestimmung von Länge, Breite und Spitzengröße

Die Bestimmung von Länge, Breite und der Spitzengröße von Partikeln erfolgte anhand von TEM-Bildern mit der Software ImageJ. Nach der Auswahl einer geeigneten Vergrößerung, die abhängig von der Partikellänge gewählt wurde, erfolgte die Bestimmung der Länge entlang der längsten Dimension. Wenn die Strukturen Metallspitzen aufwiesen, erfolgte die Bestimmung der Länge nur bis zum Beginn der Metallspitze. Die Bestimmung der Breite erfolgte an der optisch dicksten Stelle des *Rods*, orthogonal zur Länge. Bei verzweigten *Rods*, zum Beispiel *Dipods*,^[172] wurde die Breite des längsten Arms gemessen, sodass die Ausdehnung des weiteren Arms keinen Einfluss auf die Dicke hatte. Wies die Struktur Metallspitzen auf, wurde die Größe der Metallspitze an der optisch dicksten Stelle der Metallspitze parallel zum Durchmesser und damit orthogonal zur Länge

der *Rods* bzw. DRs bestimmt. In der Regel wurden 200 Partikel ausgewertet und wenn Metallspitzen vorhanden waren parallel eine Statistik geführt, wie viele Metallspitzen pro Partikel gewachsen sind. Hatten Partikel in Proben nach Metallwachstum keine Metallspitze, wurden diese Metallspitzen nicht in die Spitzengröße einbezogen und daher hatten diese nur Einfluss auf die Statistik der Spitzenanzahl pro Partikel. Hatten die Partikel mehrere Metallspitzen, so wurde für die Bestimmung der Spitzengröße nur die größte Metallspitze berücksichtigt, sodass die kleineren Metallspitze nur für die Statistik der Spitzenanzahl pro Partikel relevant waren. Die Bestimmung der konkreten Längen, Breiten und Spitzengrößen erfolgte über die Erstellung eines Histogramms der zuvor bestimmten Dimensionen und der anschließenden Gauß-Anpassung der Maxima im Histogramm. Die erhaltenen Daten wurden in der Form Erwartungswert $\mu \pm$ Standardabweichung σ nm angegeben. In einzelnen Fällen war eine Gauß-Anpassung nicht möglich, sodass dann der Mittelwert plus Standardabweichung bzw. der Median verwendet wurde, was in dem Fall allerdings separat erwähnt wurde.

4.8.2.2. Bestimmung von Kerndurchmesser und Schalendicke bei Kern/Schale-Spitzen

Zur Bestimmung von Kerndurchmesser und Schalendicke bei Metallspitze mit einer Kern/Schale-Struktur wurden in der Regel 100 Metallspitze separat von der zuvor erwähnten Bestimmung von Länge, Breite und Spitzengröße mit der Software ImageJ analysiert. Als erstes wurde der Kerndurchmesser des dunkleren Kerns orthogonal zur Länge der dazugehörigen DRs an der optisch dicksten Stelle bestimmt. Als zweites erfolgte die Bestimmung der Gesamtdicke der Metallspitze exakt an der Position, wo zuvor der Kerndurchmesser bestimmt wurde. Wiesen Metallspitzen keinen Kern auf, wurde nur der Gesamtdurchmesser bestimmt, welcher dann allerdings in keiner qualitativen Auswertung verwendet wurde und nur für die Statistik der DRs mit mindestens einer Kern/Schale-Spitze relevant war. Wenn pro DR mehr als eine Metallspitze vorkam, wurde bevorzugt die mit erkennbarer Kern/Schale-Struktur gewählt. Hatte ein DR zwei Kern/Schale-Spitzen, wurde die Metallspitze mit dem größeren Kern gewählt. Zur Bestimmung der Schalendicke wurde der Kerndurchmesser von der Gesamtdicke der Metallspitze abgezogen und der erhaltene Wert halbiert. Die Bestimmung der konkreten Werte für Kerndurchmesser und Schalendicke erfolgte durch die Erstellung eines Histogramms der Dimensionen und einer anschließenden Gauß-Anpassung der Maxima im Histogramm. Die erhaltenen Daten wurden in der Form Erwartungswert $\mu \pm$ Standardabweichung σ nm angegeben. In einzelnen Fällen war eine Gauß-Anpassung nicht möglich, sodass dann der Mittelwert plus Standardabweichung oder der Median verwendet wurde, was in dem entsprechenden Fall allerdings separat erwähnt wurde.

4.8.3. UV-Vis-Spektroskopie

Für die Analyse mittels UV-Vis-Extinktionsspektroskopie wurden die hergestellten Proben im jeweiligen Lösungsmittel in einer Quartzglasküvette mit einer Kantenlänge 1 cm verdünnt. Die Messungen erfolgten im Bereich von 300 nm bis 800 nm in einem Cary 5000 UV-Vis-NIR Spektrophotometer von Varian im Einstrahlbetrieb. Zur Erstellung der Basislinie wurde vor Zugabe der Probe das Lösungsmittel in der selben Küvette vermessen.

4.8.4. Emissionsspektroskopie

Die Aufnahme der PL der hergestellten Proben erfolgte nach Verdünnung im jeweiligen Lösungsmittel in einer Quartzglasküvette mit einer Kantenlänge von 1 cm in einem FluoroMax-4 Spektrofluorometer von Horiba Jobin Yvon. Die Bestimmung der QY von Proben erfolgte wie in Kapitel 4.8.5 beschrieben. Zur Aufnahme von Fluoreszenzzerfallskurven wurde ein PicoQuant Fluorotime 300 Photolumineszenzspektrometer verwendet. Die Anregung der Proben erfolgte mit einem NKT SuperK Fianium Weißlichtlaser. Die Proben waren wie für die Emissionsspektroskopie im jeweiligen Lösungsmittel verdünnt und in einer Quartzglasküvette mit 1 cm Kantenlänge vorgelegt. Die Anregung der Proben erfolgte bei 460 nm. Es wurde bei CdSe/CdS-DRs und bei DRs mit Metallspitzen eine Repetitionsrate von 1.89 MHz bei einer Auflösung von 25.0 ps verwendet, während für ZnSe/CdS-DRs ohne Metallspitze eine Repetitionsrate von 0.590 MHz bei einer Auflösung von 100.0 ps genutzt wurde. Die Zahl der detektierten Photonen pro Anregungspuls (engl. *pile-up rate*) wurde unter 1 % gehalten. Die Messung wurde bei einer Intensität von 10000 Ereignissen gestoppt. Die Aufnahme und Anpassung der Fluoreszenzzerfallskurven erfolgte in der Software EasyTau 2 von PicoQuant, wobei die Lebensdauern mittels di- oder triexponentiellen Exponentialfunktionen angepasst wurden. Es wurden in der Arbeit die amplitudengewichteten Lebensdauern $\tau_{\text{ave,A}}$ angegeben.

4.8.5. Bestimmung der Quantenausbeute

Die Bestimmung der QY erfolgte anhand von verdünnten Proben relativ zum Farbstoff Rhodamin 6G (95 % QY) in Ethanol. Dazu wurden zunächst Extinktionsspektren der Probe wie in Kapitel 4.8.3 beschrieben und vom Farbstoff aufgenommen. Bei einem Schnittpunkt der beiden Extinktionsspektren wurde anschließend für die Aufnahme der PL-Spektren wie in Kapitel 4.8.4 beschrieben für die Probe und dem Farbstoff unter den jeweils gleichen Bedingungen angeregt und die PL-Spektren aufgenommen. Die Integrale der PL-Spektren wurden in Gleichung 3.2 in Kapitel 3.2 eingesetzt, um die QY zu erhalten.

4.8.6. Röntgendiffraktometrie

Die Aufnahme des überwiegenden Anteils der XRD-Diffraktogramme erfolgte mit einem X'Pert Pro MPD Röntgendiffraktometer von Philips bei einer Wellenlänge von 1.5406 Å. Die Proben wurden dafür unverdünnt und mehrfach auf einem Siliziumwafer getropft und eingetrocknet. Es wurde ein Bereich von 5° - 90° für die Diffraktogramme von Stefan Werner, Nina Schober und Charis Schlundt aufgenommen.

Für die Aufnahme von Diffraktogrammen von Aliquots, die während einer Reaktion dem Reaktionsgemisch entnommen wurden, wurden aufgrund geringer Probenmengen Glaskapillaren mit einer Wandstärke von 0.01 mm und einem Außendurchmesser von 0.1 mm kurz in die jeweiligen gelösten Proben getaucht und getrocknet. Die Aufnahmen der Diffraktogramme erfolgten durch von Dennis Bonatz bei einer Wellenlänge von 1.5406 Å. Der Detektor MAR 345 von Marresearch besaß eine Integrationszeit von 5 min und die Proben wurden während der Messung um 180° gedreht.

4.8.7. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Aufnahme der Hochenergieaufgelöste, fluoreszenzdetektierte Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (engl. *high energy resolution fluorescence detected X-ray absorption near-edge structure spectroscopy*) (HERFD-XANES)-Daten erfolgte an der ID26-Strahllinie an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (Frankreich). Die Messung und Auswertung der HERFD-XANES-Daten wurden von Dr. Lars Klemeyer im Rahmen des Antrags MA5366 durchgeführt.^[173] Es wurde die Intensität der Ni K α Hauptlinie mittels eines Si(620)-Kristalls in einer Rowland Geometry innerhalb eines Johann-Typ Röntgenemissionsspektrometers gemessen.^[174] Der Radius der Kristallbeugung betrug 1 m. Es wurde kontinuierlich der Monochromator sowie der Undulator Abstand aufgezeichnet. Die Ausdehnung des Strahls betrug 0.2 mm · 0.4 mm. Ein Strahlungsschaden wurde vermieden, indem das Intensitätsmaximum des Strahls auf verschiedene Stellen der Messzelle fokussiert wurde. Die Proben selber befanden sich in der Messzelle in Lösung unter inerter Atmosphäre.

4.8.8. Kernspinresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der Kernspinresonanz (engl. *nuclear magnetic resonance*) (NMR)-Daten erfolgte an einem Bruker Avance III HD 400 MHz (AVII400) bei 400.13 MHz. Die Probenpräparation erfolgte mit etwa 0.7 mL über Molsieb getrocknetem und unter Stickstoffatmosphäre gelagertem CDCl₃. Es wurden zwei Mal NMR-Daten aufgenommen, jeweils mit vier ähnlichen Proben. Beim ersten Mal wurden für die Untersuchung der Nickelvorläuferverbindung 10 mg Ni(acac)₂ (0.039 mmol), beim zweiten Mal 11 mg Ni(acac)₂ (0.042 mmol) eingesetzt. Zur Untersuchung von TOP wurden je 12.0 μ L (0.0269 mmol) genutzt. Zur Erstellung der Ni:TOP-Verhältnisse von 1:1 wurden je 5 mg Ni(acac)₂

(0.02 mmol) und 8.66 μL TOP (0.0194 mmol), für die Erstellung der Verhältnisse 1:2 wurden je 5 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.02 mmol) und 17.32 μL TOP (0.0388 mmol) gemischt. Damit wurden in je einer Probenreihe die Proben $\text{Ni}(\text{acac})_2$, TOP, Ni:TOP 1:1 und Ni:TOP 1:2 untersucht.

4.8.9. Gaschromatographie

Zur Aufnahme von Gaschromatographie (GC)-Daten wurde ein Gaschromatograph mit einem Nexis GC-2030 Wärmeleitfähigkeitsdetektor von Shimadzu verwendet. Der verwendete Aufbau besaß zwei Säulen, eine mit einem 5 Å Molekularsieb (SH-Rt-MSieve 5A, 30 m, 0.53 mm, 50 μm) und eine mit einer porösen Polymer Q-Bond (SH-Rt-Q-Bond, 30 m, 0.53 mm, 20 μm), um Permanentgase zu trennen. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Zur Kontrolle der Instrumente, Aufnahme und teilweise der Auswertung der Daten wurde die Software LabSolutions von Shimadzu genutzt. Die Entnahme der Gase erfolgte händisch mit einer gasdichten Hamilton-Spritze. Es wurde ein Volumen von 500 μL entnommen und die Kanüle anschließend sofort in einen Polymerblock gesteckt, um einen Austausch mit der Umgebungsluft bis zur Messung zu verhindern. Die Gase wurden anschließend in den Gaschromatographen injiziert und die Messung manuell gestartet. Die Messungen wurden zusammen mit Dr. Sönke Wengler-Rust durchgeführt.

Die Analyse der Chromatogramme erfolgte, indem die Basislinie in der Software Origin im Bereich zwischen 2.25 min und 2.70 min über eine asymmetrische Glättung der kleinsten Quadrate mit einem Schwellenwert von 0.05, einem Glättungsfaktor von 4 und der Anzahl Iterationen von 10 bestimmt und anschließend abgezogen wurde. Die absoluten Integrale wurden im Bereich zwischen 2.32 min und 2.42 min bestimmt.

4.8.10. Photokatalyse

Die Durchführung und Auswertung der Photokatalyse erfolgte durch Dr. Sebastian Hentschel entsprechend Hentschel *et al.* mit leichten Modifikationen,^[37] nachdem die Partikel wie in Kapitel 4.7 mit 11-MUA in die wässrige Phase überführt wurden. Die Partikel wurden zum Austausch des Lösungsmittels zu 5 M NaOH/10 % EtOH nach dem LA einmal getrocknet. Das Lösen der Partikel in der Katalyselösung erfolgte unter der Verwendung von Ultraschall. Die optische Dichte der Lösung für die Katalyse betrug 0.4 und wurde unter der Verwendung einer Ulbrichtkugel bestimmt. Vor der photokatalytischen Messung wurde das Messsystem für 2 h und 35 min mit Argon gespült und währenddessen bei 1500 rpm gerührt, bis der Sauerstoffgehalt konstant war. Das Licht der 365 nm LED wurde mittels Blenden mit einem Querschnitt von 1.5 cm^2 und mit einer Leistungsdichte von 65 mW/cm^2 auf die Probe gebracht.

4. Experimenteller Teil

Die Präparation der Proben für die TEM-Messungen nach dem LA und vor der Photokatalyse erfolgte, nachdem die DRs in die Katalyselösung überführt wurden. Ein Teil der DR-Probe in der Katalyselösung wurde entnommen, mit ddH₂O verdünnt und zentrifugiert (16100 rcf). Anschließend wurden die Rückstände erneut mittels Ultraschall in ddH₂O dispergiert und zentrifugiert (16100 rcf). Zum Auftropfen wurden die Partikel in wenig ddH₂O mit Ultraschall gelöst. Für die TEM-Aufnahmen nach der Katalyse wurden die Partikel mittels Ultraschall dispergiert und Teile davon in ddH₂O verdünnt. Anschließend erfolgte die Reinigung der Partikel wie für die TEM-Aufnahmen vor der Katalyse.

4.8.11. Elektrokatalyse

Die Präparation der untersuchten Substrate, sowie die Durchführung und Auswertung der Cyclovoltammetrie (CV)-Messungen erfolgte durch Julia Voß. Die Herstellung des Nanopartikelfilms auf den Substraten erfolgte durch Tropfen (engl. *drop casting*) von 10 µg der Nanopartikelprobe, dispergiert in 2 µL Toluol, auf die unbedeckte Fläche eines durch fluordotiertes Zinnoxid (FTO) beschichteten Glassubstrats. Durch die Verwendung von isolierendem Polytetrafluorethylen (PTFE) wurde die FTO-Oberfläche auf 0.07 cm² begrenzt. Die Messungen wurden in einer 0.1 M KOH-Lösung (pH 13) mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode, einer Platindraht-Gegenelektrode und dem FTO-Substrat mit Nanopartikelfilm als Arbeitselektrode durchgeführt. Vor der Messung wurde der Elektrolyt 30 min mit Stickstoff gespült und die Messzelle befand sich während der Messung unter Stickstoffatmosphäre.

5. Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit sollten elongierte, chalcogenidbasierte Hybridnanostrukturen mit unterschiedlichen Metallspitzen hergestellt und die Bildung der jeweiligen Metallspitzen untersucht werden. Es wurden dabei überwiegend CdSe/CdS-DRs zusammen mit Metallspitzen, aufgrund von diversen Vorarbeiten, als adäquates Modellsystem ausgewählt. CdSe/CdS-DRs mit Metallspitzen sind als Photokatalysatoren für die HER bekannt.^[13, 14, 16–18, 20, 21, 27, 30, 31, 36, 37] Der Fokus wurde auf Platin und Nickel gelegt, da Platin auf den Spitzen der DRs einerseits ein bekanntes Modellsystem für DRs mit Metallspitzen ist,^[13, 20, 27, 31] gleichzeitig aber im Vergleich zu dem ebenfalls bekannten Modellsystem der DRs mit Goldspitzen die HER effizient katalysieren kann.^[17] Ebenfalls hat Nickel als Cokatalysator an CdSe/CdS-DRs eine hohe Aktivität gegenüber der HER,^[15, 34] und ist im Vergleich zu Platin kostengünstiger. Neben der Untersuchung der Entstehung von Platin und Nickel als monometallische Komponenten an den DRs, wurden Methoden zur Kombination von Nickel und Platin innerhalb einer bimetallichen Spitze entwickelt, da NiPt-Legierungen als effiziente Katalysatoren bei der HER unter basischen Bedingungen gelten.^[6–9] Bei der Herstellung der bimetallichen Spitzen wurde insbesondere bei der Synthese von NiPt-Spitzen mittels eines saattvermittelten Ansatzes Fokus auf den Bildungsmechanismus gelegt.

Die Arbeit ist in mehrere Abschnitte unterteilt. In Kapitel 5.1 sind kurz die für das Metallwachstum verwendeten Halbleiterstrukturen vorgestellt. Kapitel 5.2 bzw. 5.3 geben Einblicke in die Herstellung von monometallischen Platin bzw. Nickelspitzen. Für die Nickelspitzen stand dabei besonders der Einfluss des Liganden TOP in der Synthese und die Charakterisierung der Oxidschicht des Nickels im Fokus. In Kapitel 5.4 wird eine detaillierte Untersuchung der Bildung der NiPt-Spitzen durchgeführt. Berücksichtigt wird dabei die Entfernung der zuvor für die Nickelspitzen charakterisierten Oxidschicht und es wird der Einfluss diverser Reaktionsparameter und Reaktanden zur Steuerung der NiPt-Bildung analysiert. Zusätzlich findet als Ausblick eine photokatalytische und elektrokatalytische Analyse von DRs mit NiPt-Spitzen im Vergleich zu reinen Nickel- und Platinspitzen statt. In Kapitel 5.5 wurde der Einfluss von TOP auf die Nickel- und Platinvorläuferverbindung verwendet, um NiPt/Ni- bzw. Pt/Ni-Spitzen innerhalb eines Reaktionsansatzes herzustellen. Zuletzt gibt Kapitel 5.6 einen Einblick in die strukturellen und teilweise optischen Eigenschaften von Proben, die im Rahmen der Forschungsarbeiten anderer Arbeitsgruppenmitglieder verwendet wurden.

5.1. Synthese von chalcogenidbasierten, elongierten Nanostrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche chalcogenidbasierte, elongierte Nanostrukturen verwendet. Dazu zählen CdSe/CdS-DR-Strukturen, ZnSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RR-Strukturen. TEM-Aufnahmen von je einer exemplarischen Probe sind in Abbildung 5.1a bis 5.1c dargestellt. Hauptsächlich wurden CdSe/CdS-DRs, wie in Abbildung 5.1a gezeigt, verwendet. Die Herstellung erfolgte in zwei Stufen. Zunächst wurden, wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben, sphärische CdSe-*Dots* hergestellt, die in einem zweiten Schritt wie in Kapitel 4.4.3 in einer elongierten CdS-Schale verkapselt wurden. Die hier verwendete Synthese für CdSe-*Dots* stammt aus einer Veröffentlichung von 2007 aus der Arbeitsgruppe von L. Manna.^[113] In der gleichen Veröffentlichung ist auch die hier verwendete Synthese von CdSe/CdS-DRs beschrieben. Eine Charakterisierung von CdSe-*Dots* sowie der CdSe/CdS-DRs ist bereits in meiner Masterarbeit von 2020 durchgeführt worden.^[175] Im Folgenden wird auf die verwendeten Strukturen eingegangen und die Vielfalt der von den genutzten Charakterisierungsmethoden erhaltenen Daten der Halbleitersysteme vorgestellt.

Die in Abbildung 5.1a vorgestellten Partikel besitzen eine Länge von 40.9 ± 3.1 nm und eine Breite von 5.6 ± 1.5 nm, die entsprechenden Größenhistogramme sind im Anhang in Abbildung A.1d und A.1e dargestellt. Bei der hier verwendeten Synthesemethode ist zu erwarten, dass der CdSe-*Dot* bei etwa 1/3 der Länge des DR lokalisiert ist.^[113, 176, 177]

Die verwendeten *Dots* besitzen, bestimmt nach der Methode von Yu *et al.*,^[166] einen Durchmesser von 2.3 nm. Das entsprechende Extinktions- bzw. PL-Spektrum der CdSe-*Dots* ist in Abbildung 5.1d bzw. 5.1e dargestellt. Das erste exzitonische Maximum der hier verwendeten *Dots* befindet sich bei 496 nm. Das PL-Maximum liegt bei 514 nm. Die PL weist eine Schulter, verursacht durch tiefe Fallenzustände (engl. *deep traps*), im Bereich von etwa 550 bis 750 nm auf.^[178, 179]

Der Einfluss der CdSe-*Dots* ist im XRD-Diffraktogramm der CdSe/CdS-DRs in Abbildung 5.1f aufgrund des geringen Volumens verglichen zu dem der CdS-Schale nicht erkennbar. Stattdessen wird das Diffraktogramm von den Reflexionen des hexagonalen CdS überlagert. Im Gegensatz dazu kann der Einfluss der CdSe-*Dots* in dem Extinktions- und PL-Spektrum der CdSe/CdS-DRs in Abbildung 5.1g und 5.1h beobachtet werden. Das Extinktionsmaximum der CdSe-*Dots* in den DRs liegt in 5.1g allerdings bei etwa 560 nm und ist damit, verglichen zu dem ersten exzitonischen Maximum der *Dots* alleine, rotverschoben. Diese Rotverschiebung wird auf den geringen Versatz (engl. *Offset*) im Leitungsband von CdSe zu CdS zurückgeführt, sodass sich die Elektronenwellenfunktion im CdSe-*Dot* in die CdS-Schale ausdehnt.^[113, 180, 181] Mit dem Durchmesser der *Dots* von 2.3 nm könnten die CdSe/CdS-DRs als quasi-Typ-II Strukturen bezeichnet werden, da

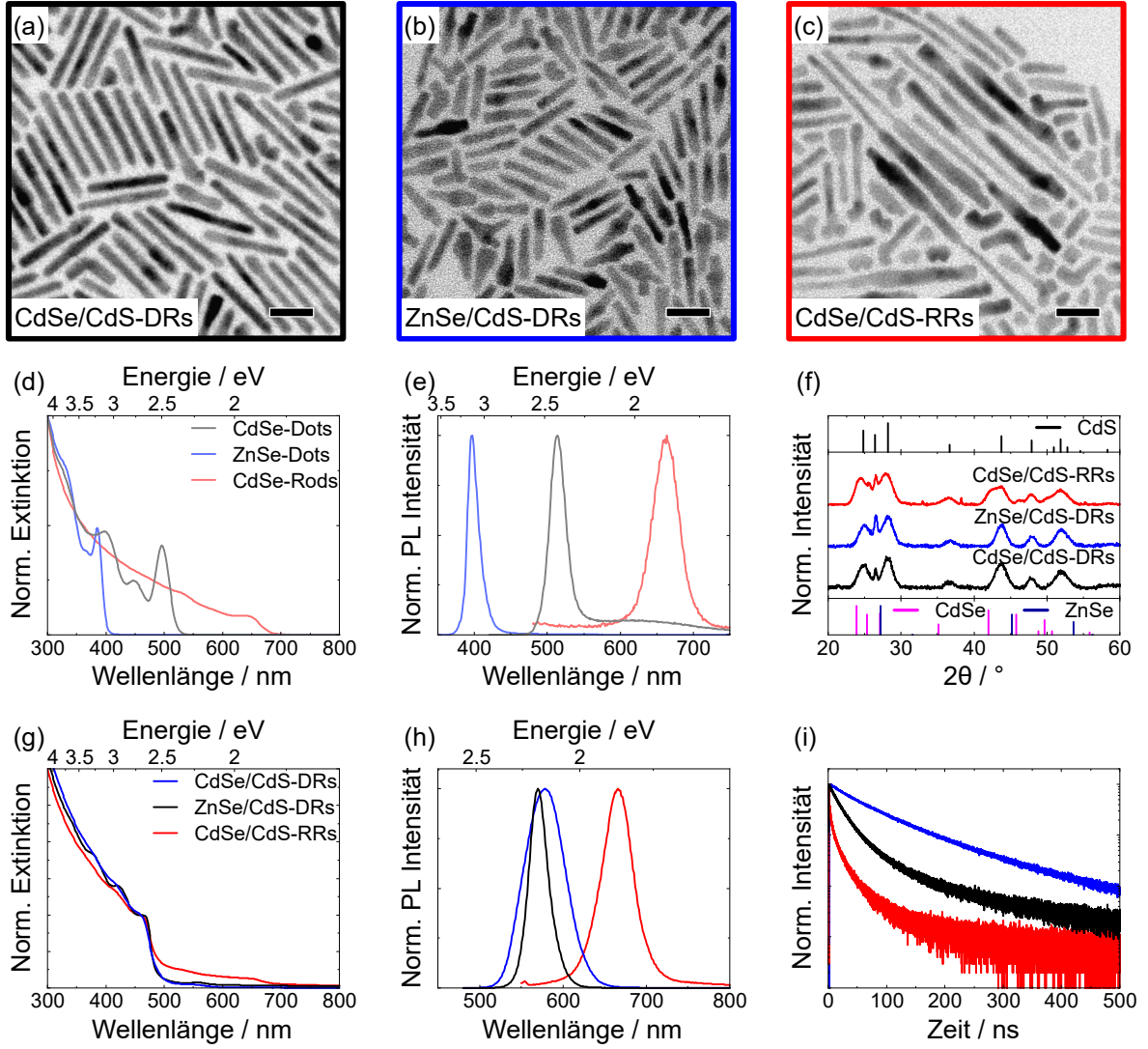


Abbildung 5.1. TEM-Aufnahmen von (a) CdSe/CdS-DRs, (b) ZnSe/CdS-DRs und (c) CdSe/CdS-RRs (Maßstabsbalken: 20 nm). (d) Extinktions- und (e) PL-Spektren der *Dots* bzw. *Rods*, die für die Herstellung der Strukturen in (a)-(c) verwendet wurden, normiert auf ihr jeweiliges Intensitätsmaximum. (f) XRD-Diffraktogramme mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für CdSe (ICSD-PDF-Nr.:00-008-0459) und für ZnSe (ICSD-PDF-Nr.: 00-005-0522). (g) Extinktionsspektren, normiert auf die Extinktion bei 460 nm, (h) PL-Spektren, normiert auf ihr jeweiliges Maximum, und (i) Fluoreszenzzerfallskurven der CdSe/CdS-DRs, ZnSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RRs.

der Übergang zwischen quasi-Typ-II und Typ-I bei einem CdSe-Durchmesser von 2.8 nm liegen soll.^[96] Bei einem *Dot*-Durchmesser von unter 2.8 nm soll es zu einer Delokalisation der Elektronenwellenfunktion über den CdS-*Rod* kommen, was ähnlich zu der Delokalisation der Elektronenwellenfunktion in Typ-II Strukturen ist. Das PL-Maximum der DRs liegt bei 571 nm und ist ebenfalls rotverschoben verglichen zu der PL der CdSe-*Dots*. Die PL weist aufgrund der Verschalung mit CdS keine Emissionsbande durch Fallenzustände

5. Ergebnisse und Diskussion

auf.^[182] Die QY der DRs beträgt 27 %. Die Fluoreszenzzerfallskurve der DRs ist in Abbildung 5.1i dargestellt. Die amplitudengewichtete Lebensdauer $\tau_{\text{ave,A}}$ (Gleichung 3.4 im Kapitel 3.2) kann als eine Kennzahl aus den Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung 5.1i bestimmt werden. Die DRs besitzen eine $\tau_{\text{ave,A}}$ von 26.3 ns.

Neben den hier vorgestellten CdSe/CdS-DRs wurden im Rahmen dieser Promotion auch ZnSe-*Dots* als Kernmaterial verwendet, welche nach der Verschalung ZnSe/CdS-DRs, also eine Typ-II Struktur, ergaben. Für ZnSe-*Dots* und ZnSe/CdS-DRs erfolgte bereits eine Charakterisierung in meiner Masterarbeit. Darüber hinaus wurden ZnSe/CdS-DRs in der Dissertation von Dr. Jannik Rebmann aus dem Jahr 2022 detailliert behandelt,^[183] wobei Teile der Ergebnisse bezüglich des Wachstumsmechanismus der ZnSe/CdS-DRs auch in der Publikation von Rebmann *et al.* veröffentlicht wurden.^[184] Die Synthese der ZnSe-*Dots* wurde entsprechend der Methode von Cozzoli *et al.*^[168] durchgeführt, während die Verschalung der ZnSe-*Dots* mit CdS angelehnt an Carbone *et al.*^[113] bzw. Dorfs *et al.* erfolgte.^[170]

Die in Abbildung 5.1b dargestellten ZnSe/CdS-DRs haben eine durchschnittliche Länge von 29.9 ± 3.2 nm und eine durchschnittliche Breite von 4.8 ± 0.5 nm an ihrer dicksten Stelle, wobei einige kürzere Partikel mit 15.0 ± 3.1 nm Länge vorkommen, die zu einer bimodalen Längenverteilung führen. Das entsprechende Histogramm ist im Anhang in Abbildung A.1f dargestellt. Ein Histogramm der Breitenverteilung ist in Abbildung A.1g gezeigt. Typisch für ZnSe/CdS-DRs sind die bei manchen DRs vorhandenen Verdickungen (engl. *bulb*) an einer Seite, in der höchstwahrscheinlich der ZnSe-*Dot* sitzt.^[170]

Das Extinktionsspektrum der verwendeten ZnSe-*Dots* ist in Abbildung 5.1d dargestellt und besitzt ihr erstes exzitonisches Maximum bei 385 nm. Die in Abbildung 5.1e gezeigte PL weist ein Maximum bei 399 nm auf. Der Durchmesser der ZnSe-*Dots* wurde nach einer Methode von Toufanian *et al.*^[169] auf 2.9 nm bestimmt.

In Abbildung 5.1g ist bei etwa 550 nm eine Schulter erkennbar, die dem indirekten Typ-II Übergang von ZnSe zu CdS zugeschrieben wird.^[170] In ZnSe/CdS-DRs kommt es aufgrund der vorliegenden Typ-II Bandstruktur zu einer räumlichen Trennung von Elektronen und Löchern, sodass, nach der Absorption eines Photons und der damit einhergehenden Anregung eines Elektrons in das Leitungsband, das Elektron delokalisiert über die CdS-Schale vorliegt und das Loch im ZnSe-*Dot* lokalisiert ist. Dadurch ist eine direkte Rekombination der Ladungsträger nicht mehr möglich und nur noch eine indirekte Rekombination kann stattfinden. Das PL-Maximum der DRs liegt bei 578 nm und entspricht der Emission durch die indirekte Rekombination vom CdS-Leitungsbandelektron und dem ZnSe-Valenzbandloch.^[170] Die QY beträgt 40 %, welche in diesem Fall höher ist als bei den präsentierten CdSe/CdS-DRs, was aufgrund der räumlichen Trennung von Elektronen und Löchern in Typ-II Strukturen ungewöhnlich ist. Im Vergleich zu CdSe/CdS-DRs haben ZnSe/CdS-DRs aufgrund der räumlichen Trennung von Elektro-

nen und Löchern lange Lebensdauern der angeregten Zustände.^[170] Die entsprechende Fluoreszenzzerfallskurve ist in Abbildung 5.1i dargestellt. Die amplitudengewichtete Lebensdauer $\tau_{\text{ave,A}}$ beträgt 81.2 ns. Ähnlich wie bei den CdSe/CdS-DRs ist das XRD-Diffraktogramm in Abbildung 5.1f von hexagonalem CdS dominiert, weil der ZnSe-Dot nur einen sehr kleinen Teil des Gesamtvolumens ausmacht.

Anstelle von sphärischen *Dots* können auch Stäbchen (engl. *Rods*) als Kernmaterial verwendet werden, sodass nach der Verschalung mit einer elongierten Schale RR-Strukturen entstehen. Für die Herstellung von CdSe/CdS-RRs wurden zunächst CdSe-*Rods* nach einer Methode von Wang *et al.* hergestellt.^[167] TEM-Aufnahmen der hier verwendeten CdSe-*Rods* sowie die Histogramme der Längen- und Breitenverteilung sind im Anhang in Abbildung A.1a bis A.1c dargestellt. Die CdSe-*Rods* wurden anschließend angelehnt an Carbone *et al.*^[113] mit CdS verschalt. Dr. Alexandra Hinsch hat ähnliche RRs in ihrer Dissertation bereits synthetisiert und charakterisiert.^[185] Die erhaltenen Partikel in Abbildung 5.1c wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Viktoria Amroudi hergestellt.^[186] Sie sollten weiterführend als Halbleitermaterial für die Forschung von Nicklas Giese mit Metallspitzen versehen werden, um sie mittels Raster-Kelvin-Mikroskopie (engl. *Kelvin probe force microscopy*) (KPFM) zu untersuchen. Die von ihm verwendeten RRs mit Metallspitzen sind in Kapitel 5.6 charakterisiert.

Abbildung 5.1c zeigt Partikel mit einer breiten Größenverteilung und teilweise Verdickungen an einem Ende der RRs, die ähnlich wie bei den ZnSe/CdS-DRs wahrscheinlich die Position des Kerns andeuten. Die durchschnittliche Länge konnte mittels einer Gauß-Anpassung nicht bestimmt werden. Die meisten Partikel sind zwischen 10 nm und 20 nm lang, es sind allerdings auch viele längere RRs bis etwa 110 nm vorhanden. Das entsprechende Histogramm ist im Anhang in A.1h gezeigt. Der Median und der Mittelwert der Länge wurde bestimmt. Der Median der Länge der RRs beträgt 24.4 nm und der Mittelwert 34.4 ± 25.7 nm. Die Breite der RRs beträgt 5.6 ± 0.8 nm. Das entsprechende Histogramm der Breitenverteilung ist ebenfalls im Anhang in Abbildung A.1i gezeigt. Die Breite der RRs ist im Mittel damit geringer als der der CdSe-*Rods* (6.5 ± 0.9 nm), sodass potentiell einige nebennukleierte CdS-*Rods* ohne CdSe-*Rod* als Kern während der RR-Synthese entstanden sein könnten.

Das Extinktionsspektrum der CdSe-*Rods* in Abbildung 5.1d weist aufgrund der Größe der CdSe-*Rods* eine Extinktion von knapp unter 700 nm bis 300 nm auf, was sich mit der in der Literatur für CdSe-*Rods* deckt.^[167] Die *Rods* emittieren bei 662 nm, was sich auf den großen Durchmesser der CdSe-*Rods* verglichen zu den CdSe-*Dots* und der damit verringerten Einschränkung (engl. *confinement*) zurückführen lässt.

Das Extinktionsspektrum in Abbildung 5.1g lässt sowohl die Extinktion durch den Kern, als auch die Extinktion durch die CdS-Schale erkennen. Das PL-Maximum ist durch das Schalenwachstum nur leicht zu 665 nm rotverschoben, was wahrscheinlich auf die bereits

sehr großen CdSe-*Rods* zurückzuführen ist, sodass, wenn das Elektron im CdSe-*Rod* ist, wenig der Elektronenwellenfunktion in der Schale delokalisiert vorliegen sollte. Die QY liegt bei unter 1 %. Die Anregung der RRs erfolgte zur Bestimmung der QY bei 473 nm, also einer Wellenlänge, bei der sowohl der CdSe-*Rod*, als auch die CdS-Schale absorbieren sollten. Die geringe QY könnte einerseits auf einen höheren Anteil nicht-strahlender Spezies wie beispielsweise nebennukleierter CdS-*Rods* zurückzuführen sein. Andererseits könnte es sein, dass die Ladungsträger der Exzitonen, die in der CdS-Schale nach der Absorption von Photonen entstanden, besonders bei langen DRs in Fallenzuständen gefangen werden können. Das würde die QY durch einen höheren Anteil nicht-strahlender Prozesse senken.^[177] Die Ladungsträgerdynamik in langen DRs sollte sich zum Teil auf lange RRs übertragen lassen. Ein hoher Anteil von nicht-strahlenden Prozessen würde auch den Verlauf der Fluoreszenzzerfallskurve und die geringe Lebensdauer der angeregten Zustände trotz großer CdSe-*Rods* und CdS-Schale erklären. $\tau_{\text{ave,A}}$ beträgt 23.6 ns, was kürzer als $\tau_{\text{ave,A}}$ der zuvor gezeigten DRs ist. Das XRD-Diffraktogramm in Abbildung 5.1f enthält aufgrund des großen Volumenanteils der CdSe-*Rods* an der Gesamtstruktur sowohl Reflexionen von hexagonalem CdS als auch von hexagonalem CdSe.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel die erfolgreiche Herstellung verschiedener Kern/Schale-Halbleiternanostrukturen belegt werden. Die Strukturen unterschieden sich zunächst bereits optisch. Während CdSe/CdS-DRs relativ homogene Stäbchen bildeten, besaßen die ZnSe/CdS-DRs und die CdSe/CdS-RRs häufig eine Verdickung an dem Ende, wo der jeweilige Kern saß. Dabei besaßen insbesondere die CdSe/CdS-RRs eine breite Längenverteilung. Die optischen Daten der Kernmaterialien unterschieden sich den Materialien entsprechend. Nach dem Wachstum der CdS-Schale waren die Extinktionsspektren von der Extinktion der Schale dominiert. Sowohl die Extinktions- als auch die PL-Spektren entsprachen den Erwartungen der Kern/Schale-Strukturen, inklusive der Schulter des indirekten Typ-II Übergangs in dem Extinktionsspektrum der ZnSe/CdS-DRs. Die Lebensdauer war für die Typ-II Strukturen ZnSe/CdS-DRs aufgrund der Ladungstrennung entsprechend besonders lang, die Typ-I Strukturen CdSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RRs besaßen kürzere Lebensdauern der angeregten Zustände. Im XRD war aufgrund der geringen Volumenanteile bei den DRs nur bei den CdSe/CdS-RRs der Kern erkennbar. In den folgenden Kapiteln wurden die CdSe/CdS-DRs aufgrund ihrer Homogenität herangezogen, um eine Vergleichbarkeit bei der Metallspitzenproduktion zu gewährleisten.

5.2. Synthese von Platinspitzen auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden die strukturellen und optischen Eigenschaften von Halbleiter-DRs mit Platinspitzen, die entsprechend der Methode nach Habas *et al.*^[38] auf CdSe/CdS-DRs hergestellt wurden, analysiert. Die auf einer heißen Injektion basierenden Synthese ist in der Literatur weit verbreitet. Da Platin als eines der ersten Metalle auf CdSe/CdS-DRs gewachsen wurde und auf DRs wie bereits erwähnt ein bekanntes Modellsystem darstellt,^[13, 20, 27, 31] auch in Bezug auf die photokatalytische HER, wurden Platinspitzen untersucht. Erste Studien zu Platinspitzen für sowohl CdSe/CdS/Pt-, als auch ZnSe/CdS/Pt-DRs erfolgten bereits in meiner Masterarbeit.^[175] Im Folgenden werden als Einstieg in das Metallwachstum Platinspitzen auf CdSe/CdS-DRs vorgestellt. Dabei werden die Partikel mittels TEM, XRD und optischer Daten charakterisiert und die erhaltenen Erkenntnisse in Bezug zu den bereits vorhandenen in der Literatur gesetzt. Daten zur Parameter- und Reaktandenvariation der Platinsynthese zur Steuerung des Platinwachstums sind im Anhang in A.3.2 präsentiert.

5.2.1. Charakterisierung von Platinspitzen

Eine beispielhafte CdSe/CdS/Pt-DR-Probe ist in Abbildung 5.2 vorgestellt. Die Probe wurde von mir hergestellt und im Rahmen der Bachelorarbeit von Elena Reschke unter der Leitung von Dr. Charlotte Ruhmlied mittels HRTEM untersucht.

Eine TEM-Aufnahme der Probe ist in Abbildung 5.2a dargestellt. An den Enden der DRs sind dunkle Partikel mit einem anderen Massendickekontrast erkennbar, bei denen es sich um Platinspitzen handelt, die scheinbar nach dem Frank–van der Merwe Depositionsmodus auf den Facetten an der Spitze der DRs wuchsen (Vgl. Kapitel 2.2 in der Theorie). Es liegt eine Mischung von DRs mit einem, zwei oder mehr als zwei Platinpartikeln an deren Oberfläche vor, teilweise sind auch DRs ohne Metallspitze vorhanden. Eine Mischung der DRs mit unterschiedlicher Spitzenzahl, also der Anzahl Metallspitzen pro DR, ist typisch beim Wachstum von Metallspitzen.^[27] In dieser Probe haben 29.5 % der DRs keine Platinspitze, 66 % eine einzelne Platinspitze, 4 % zwei Platinspitzen und 0.5 % der DRs mehr als zwei Platinpartikel an ihrer Oberfläche. Die Auswertung der Länge, Breite, Spitzengröße und die Bestimmung der Anteile der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl anhand von 200 DRs erfolgte wie in Kapitel 4.8.2.1 beschrieben. Die Spitzengröße bezeichnet die dickste Stelle der Metallspitze orthogonal zur Länge des Halbleiters. Im Histogramm ist eine bimodale Verteilung der Spitzengröße zu erkennen, das entsprechende Histogramm ist in Abbildung A.2a im Anhang dargestellt. Es kommen, mittels Gauß-Anpassung bestimmte, Spitzengrößen von 1.9 ± 0.2 nm und 4.4 ± 1.7 nm vor. Die Länge (von 40.2 ± 2.5 nm auf 39.2 ± 3.6) und die Breite (von 5.5 ± 0.5 nm auf 5.2 ± 0.5 nm) der DRs wurden durch das Platinwachstum nicht sichtbar beeinflusst, sodass daraus geschlossen werden kann, dass

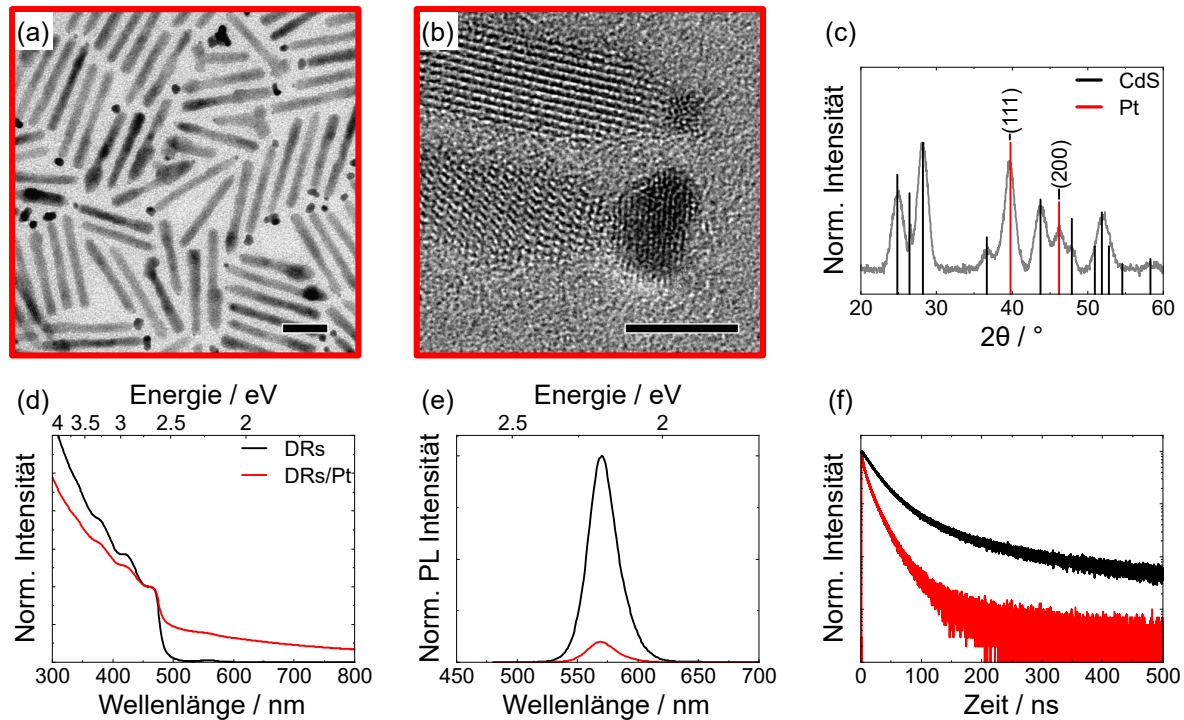


Abbildung 5.2. (a) TEM-Aufnahme (Maßstabsbalken: 20 nm) und (b) HRTEM-Aufnahme von CdSe/CdS/Pt-DRs (Maßstabsbalken: 5 nm). (c) XRD-Diffraktogramm der CdSe/CdS/Pt-DRs mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802). (d) Extinktionsspektren, normiert auf 460 nm, und (e) PL-Spektren, normiert zunächst auf das jeweilige Intensitätsmaximum und für die CdSe/CdS/Pt-DRs zusätzlich mit dem Verhältnis der QYs der beiden Proben zueinander als Faktor verrechnet, sowie (f) Fluoreszenzzerfallskurven der verwendeten DRs und der DRs mit Platinspitzen.

die Reaktionsbedingungen die Geometrie des Halbleiters nicht verändern. Neben den DRs mit Platinspitzen liegen nebennukleierte Platinpartikel, also nicht an DRs gebunden, vor. Eine HRTEM-Aufnahme der CdSe/CdS/Pt-DRs ist in Abbildung 5.2b gezeigt. Erkennbar ist die kristalline Struktur der CdSe/CdS-DRs. Die Platinspitzen sind direkt mit dem Kristallgitter des Halbleiter verbunden. Auch die Platinspitzen haben ein kristallines Erscheinungsbild. In meiner Masterarbeit wurde bereits diskutiert, dass die Metallspitze am Ende gegenüber der Seite wächst, in der der CdSe-*Dot* sitzt,^[175] was auch in der Literatur bereits beschrieben wurde.^[24, 97]

Das vorhandene, kristalline Platin ist auch im XRD-Diffraktogramm in Abbildung 5.2c erkennbar. Es sind neben den Reflexionen des CdS die (111)- und die (200)-Reflexionen des Platins vorhanden. Abbildung 5.2d zeigt die Extinktionsspektren der DRs und der CdSe/CdS/Pt-DRs. Erkennbar ist die Zunahme der Extinktion über den gesamten optischen Bereich nach dem Wachstum von Platin. Die Zunahme der Extinktion durch Metallwachstum wird, wie im theoretischen Hintergrund unter 2.4.3 beschrieben, auf die Absorption durch das Metall^[95, 134] und auf den großen Streuungsquerschnitt der Metall-

partikel zurückgeführt.^[95] Auch wenn es in der Extinktion durch das Metallwachstum oft zum Auswaschen der Absorptionssignale des Halbleiters kommt,^[22] lässt sich auch nach dem Metallwachstum das Extinktionsmaximum der *Dots* bei etwa 560 nm weiterhin erkennen. Allerdings entspricht ein Extinktionsspektrum von DRs mit Platinspitzen nicht dem Spektrum von einer Mischung aus separierten DRs und Metallpartikeln.^[22, 97, 100]

Abbildung 5.2e zeigt die PL-Spektren der Partikel. Durch das Metallwachstum hat sich die Lage des PL-Maximums kaum verändert, von 571 nm für die DRs ohne Platinspitzen auf 570 nm nach dem Metallwachstum. Veränderungen der Positionen der PL-Maxima sind wahrscheinlich auf Veränderungen der Ligandenhülle zurückzuführen.^[29] Zur Veranschaulichung wurde die PL der CdSe/CdS/Pt-DRs auf die QY der DRs ohne Platinspitze normiert. Dazu wurde, nachdem die PL-Spektren auf ihr jeweiliges Intensitätsmaximum normiert wurden, ein Quotient aus der QY der DRs mit Platinspitzen und der QY der DRs ohne Platinspitzen gebildet und als Faktor für die PL der DRs mit Platinspitzen einbezogen. Das Vorhandensein von Platinspitzen führt durch den Transport der Elektronen zur Platinspitze bekannterweise zur Fluoreszenzlöschung (engl. *quenching*),^[26, 105, 120, 134, 142] was ebenfalls im theoretischen Hintergrund diskutiert wurde. Die QY sinkt von 34 % auf 3 % nach dem Platinwachstum.

Die DRs besitzen eine amplitudengewichtete Lebensdauer $\tau_{\text{ave,A}}$ (Gleichung 3.4 im Kapitel 3.2) von 33 ns und nach dem Platinwachstum beträgt $\tau_{\text{ave,A}}$ noch 12 ns. Die entsprechenden Fluoreszenzzerfallskurven sind in Abbildung 5.2f gezeigt. Die Verringerung von $\tau_{\text{ave,A}}$ kann auf den höheren Anteil von nicht strahlenden Rekombinationsprozessen zurückgeführt werden,^[187] weil sich die Elektronen nach Anregung zur Platinspitze bewegen^[134] und damit nicht mehr zur strahlenden Rekombination zur Verfügung stehen. Bei der Beurteilung der optischen Daten ist zu beachten, dass bereits die Behandlung von DRs in der Reaktionslösung ohne die Verwendung einer Platinvorläuferverbindung die optischen Eigenschaften potentiell verändern kann. Während sich bei einer anderen DR-Probe durch die Behandlung in der Reaktionslösung für das Platinwachstum ohne Platinvorläuferverbindung die QY erhöht hat und die Lebensdauer der angeregten Zustände kürzer wurde, haben sich die Länge und Breite der Partikel nicht verändert. Ein Grund für die veränderten optischen Eigenschaften könnten die unterschiedlichen Liganden vor und nach der Behandlung in der Reaktionslösung sein.^[29]

Neben dem Wachstum von Platin auf CdSe/CdS-DRs wurde im Rahmen dieser Promotion auch Platin auf ZnSe/CdS-DRs oder CdSe/CdS-RRs, die als Halbleiterstrukturen in Kapitel 5.1 vorgestellt wurden, aufgewachsen. Da ZnSe/CdS/Pt-DRs bereits in meiner Masterarbeit diskutiert wurden und generell bereits literaturbekannt sind,^[105, 145] wird darauf an dieser Stelle nicht näher eingegangen.

Die CdSe/CdS/Pt-RRs sind nicht in der Literatur bekannt und wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Viktoria Amroudi hergestellt.^[186] Eine TEM-Aufnahme sowie die

entsprechenden optischen Spektren und XRD-Diffraktogramme sind im Anhang in den Abbildungen A.2b bis A.2e dargestellt. Die optischen Daten folgen den Erwartungen, beide Proben besitzen eine QY von unter 1 %. Einzig die Fluoreszenzzerfallskurven sowie die Lebensdauern der angeregten Zustände sind untypisch, da die RRs mit Platin mit 8.9 ns eine längere $\tau_{\text{ave,A}}$ als die RRs ohne Platin mit 6.4 ns besitzen. Die Ursache ist unbekannt, möglicherweise sind auch hier die unterschiedlichen Liganden ursächlich. Die Reflexionen des Platins sind im XRD-Diffraktogramm in Abbildung A.2e erkennbar.

Die Herstellung von Platinspitzen wurde abhängig von Reaktionsparametern und Reaktanden untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel A.3.2 im Anhang präsentiert. Dabei zeigte sich, dass sich die Spitzengröße insbesondere mit der Reaktionszeit und der Menge der Platinvorläuferverbindung steuern ließ. Einfluss auf die Spitzenzahl pro DR konnte einerseits ebenfalls mit der Menge der Platinvorläuferverbindung genommen werden, andererseits durch die Reaktionstemperatur, wobei mindestens 200 °C nötig waren, um ein Platinwachstum zu ermöglichen. Als Reduktionsmittel schienen hauptsächlich Amine wie beispielsweise OAm zu dienen.

In diesem Kapitel konnte die Herstellung von Platinspitzen auf CdSe/CdS-DRs gezeigt werden. Das Wachstum von kristallinem Platin war sowohl in HRTEM-Aufnahmen, als auch in den XRD-Daten erkennbar. Die Partikel wiesen die für DRs bzw. *Rods* mit Metallspitzen typischen optischen Eigenschaften auf: Es kam nach dem Platinwachstum zu einem Anstieg der Extinktion durch unter anderem der Absorption von Licht durch das Platin, die PL wurde durch den Transport des Elektrons zur Metallspitze unterdrückt und durch einen höheren Anteil nicht-strahlender Rekombinationsprozesse wurde die Lebensdauer der angeregten Zustände verkürzt.

Die im Anhang präsentierte Parameter- und Reaktandenvariation ergab zusammengefasst die Erkenntnisse, dass die Spitzengröße sich am besten durch die Reaktionszeit und Menge der Vorläuferverbindung steuern ließ. Es waren 200 °C als Reaktionstemperatur notwendig und ein Amin musste als Reduktionsmittel vorhanden sein.

5.3. Synthese von Nickelspitzen auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden die strukturellen und optischen Eigenschaften Nickelspitzen auf CdSe/CdS-DRs, die mittels einer heißen Injektion hergestellt wurden, diskutiert. Auch wenn Nickelspitzen auf DRs bereits bekannt sind, konnten die Daten aus den entsprechenden Publikationen nicht reproduziert werden.^[15, 34] Deshalb wurde im Rahmen dieser Promotion eine eigene Synthese für Nickelspitzen basierend auf einem Hybrid aus den Synthesen von NiPt-Nanopartikeln aus Ahrenstorff *et al.*^[55] und von Nickelspitzen aus Nakibli *et al.*^[15] entwickelt. Neben Platin kann auch Nickel als Cokatalysator erfolgreich für die HER verwendet werden.^[15] Die Partikel sollen ähnlich wie für die Platinspitzen mittels TEM, XRD und optischer Daten charakterisiert werden. Darüber hinaus soll HRTEM inklusive HAADF-STEM und EDX sowie HERFD-XANES zur detaillierten Analyse der Nickelspitzen und ihrer Oxidschicht verwendet werden, da einerseits eine Relevanz der Oxidschicht für die HER vermutet wurde,^[15] andererseits die Oxidschicht aber auch im darauffolgenden Kapitel eine entscheidende Rolle spielt. Neben den hier gezeigten Auswirkungen der Reaktionszeit auf die optischen und strukturellen Eigenschaften der DRs mit Nickelspitzen, wurden die Auswirkungen weiterer Reaktionsparameter und Reaktanden im Anhang in A.4.2 diskutiert. Die Liganden spielen eine entscheidende Rolle bei der Nickelspitzenherstellung, wobei insbesondere ein Einfluss des Liganden TOP und seine Komplexierung mit der Nickelvorläuferverbindung mittels einer NMR-Studie nachgewiesen werden soll. Zuletzt folgt eine kurze Vorstellung von ZnSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RRs mit Nickelspitzen, die bisher in der Literatur unbekannt sind.

5.3.1. Einfluss der Reaktionszeit auf das Wachstum der Nickelspitzen

Zur Identifizierung der Auswirkungen des Metallwachstums auf die Eigenschaften der Hybridnanostrukturen wurde das Nickelwachstum abhängig von der verwendeten Reaktionszeit untersucht. Die Standardsynthese der Nickelspitzen ist in Kapitel 4.6.2 beschrieben. Um das Wachstum der Nickelspitzen abhängig von der Reaktionszeit auf den DRs zu untersuchen, wurden in einer Synthese Aliquots bei den Zeitpunkten 5 min, 10 min, 20 min, 40 min und 60 min entnommen und die Reaktion nach 90 min beendet. Die Ergebnisse der TEM-Auswertung sowie die optische Charakterisierung sind in 5.3 abgebildet.

Anhand der TEM-Aufnahmen in 5.3a bis 5.3f ist erkennbar, dass im Laufe der Reaktion immer mehr sphärische Nickelspitzen sehr selektiv auf den Spitzen der DRs wuchsen, welche in diesem Fall eine finale Größe von 8.8 ± 1.3 nm nach 90 min Reaktionszeit erreichten. Die Nickelspitzen wuchsen dabei scheinbar nach dem Frank–van der Merwe Depositionsmodus auf den Facetten an der Spitze der DRs auf (Vgl. Kapitel 2.2 in der Theorie). Zur Bestimmung der Partikeleigenschaften Länge, Durchmesser und Spitzengröße wurden

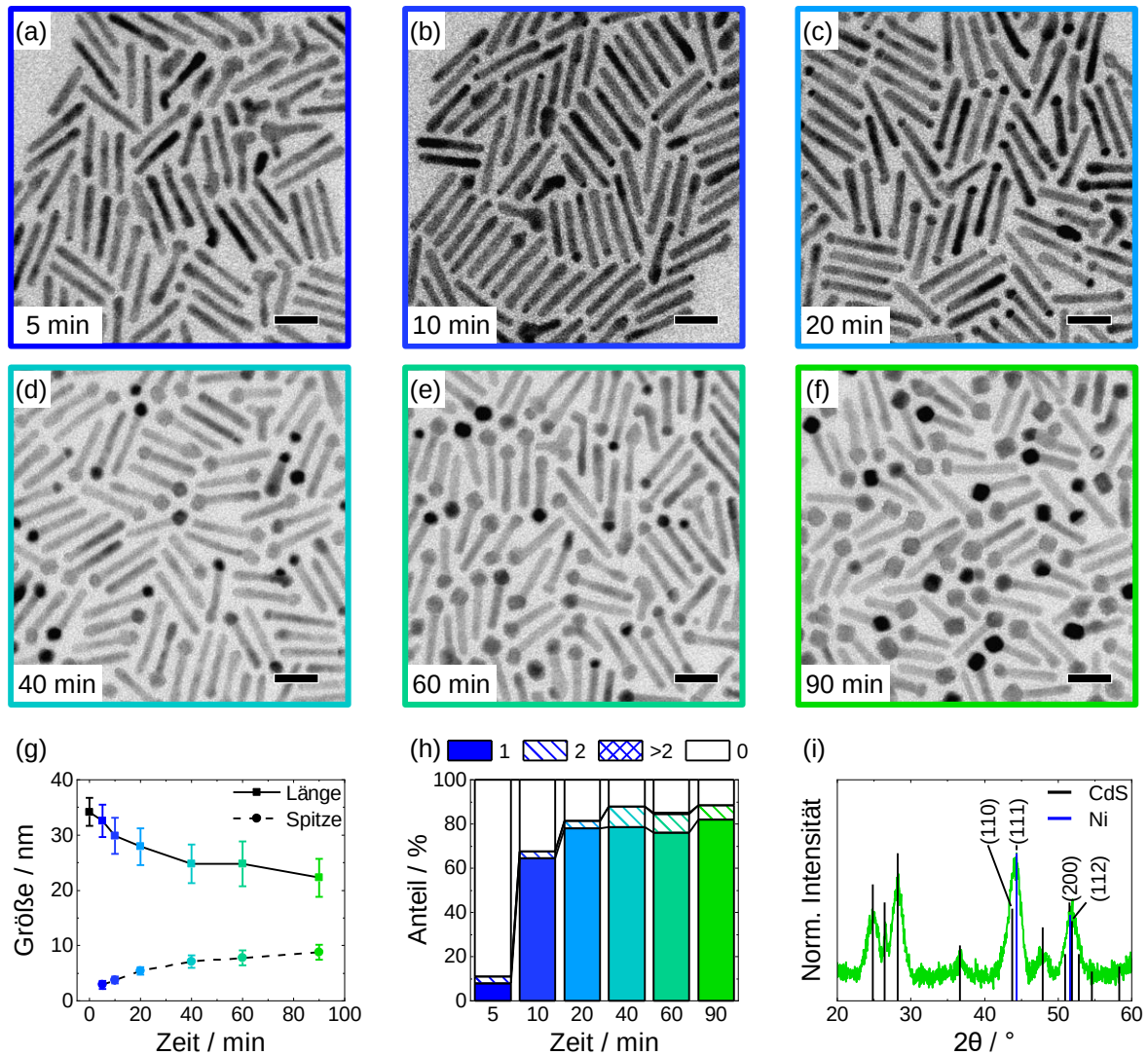


Abbildung 5.3. (a) bis (f) TEM-Aufnahmen einer DR-Probe mit Nickelspitzen, bei der während der Reaktion bei den Reaktionszeiten von 5 min bis 60 min Aliquots entnommen und die Reaktion nach 90 min beendet wurde (Maßstabsbalken: 20 nm). (g) Länge der eingesetzten DRs, der Partikel der Aliquots und des finalen Produkts nach 90 min Reaktionszeit sowie die Spitzengröße innerhalb der Aliquots und innerhalb des finalen Produkts, (h) Anteile von DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl innerhalb der Aliquots und des finalen Produkts. (i) XRD-Diffraktogramm des finalen Produkts nach 90 min Reaktionszeit mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049) und für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850).

pro Probe je 200 Partikel wie in Kapitel 4.8.2.1 beschrieben ausgewertet. In Abbildung 5.3g ist dargestellt, wie sich die Spitzengröße, also der Durchmesser der Metallspitzen an ihrer dicksten Stelle senkrecht zur Länge des Halbleiters, und die Länge der DRs über die Reaktionszeit verhalten. Dabei entspricht die Probe bei 0 min Reaktionszeit den DRs vor der Reaktion.

Die größte Änderung der Spitzengröße lässt sich in den ersten 20 min Reaktionszeit beobachten, danach wächst die Spitze langsamer weiter. Dabei folgt der Verlauf der Spitzengröße annähernd einer Sättigungsfunktion. Reifungsprozesse an den Spitzen wurden nicht beobachtet. Eine leichte Abhängigkeit der Spitzengröße von der Reaktionszeit für Nickel konnte bereits beobachtet werden.^[34]

Gleichzeitig ist erkennbar, dass die Partikellänge abnahm. Vor der Reaktion hatten die DRs ohne Nickelspitzen eine Länge von etwa 34 nm, während sie nach 90 min Reaktionszeit auf etwa 22 nm gesunken ist. Da der Durchmesser des DR während der Reaktion annähernd konstant blieb (Abbildung A.8a im Anhang), kann wahrscheinlich davon ausgegangen werden, dass keine Bedingungen herrschten, die die DR-Geometrie verändert haben könnten.

Stattdessen könnte eine mögliche Erklärung sein, dass die Nickelspitzen selbst einen Teil des DRs beim Wachstum umschlossen haben. Wenn an der (00 $\bar{1}$)-Facette an der Spitze des DRs das Nickelwachstum beginnt, wie bereits bei vielen Metallen beobachtet und in Kapitel 2.4.2 diskutiert wurde, ist bei einer kleinen Spitze zunächst keine deutliche Abnahme der Länge zu erwarten. Wächst die Nickelspitze allerdings sphärisch in alle Raumrichtungen annähernd konstant, würde es bei größeren Spitzen dazu kommen, dass Teile des DRs unter der Nickelspitze eingeschlossen würden und der DR damit optisch kürzer erschiene. Dabei wäre zu erwarten, dass die Länge des DRs etwa um den Durchmesser der Nickelspitze abnähme, was hier nicht beobachtet wurde. Die stärkere Längenabnahme lässt sich wahrscheinlich einerseits darauf zurück führen, dass es einige Partikel mit zwei Nickelspitzen gab, die dann auf beiden Seiten zu einer optischen Verkürzung der DRs führten. Andererseits könnte das an der Bestimmung der Spitzengröße liegen. Es kommt bei der Nickelsynthese vereinzelt zu metallischen Spitzen, die ein anisotropes Wachstum zeigen, insbesondere bei großen Nickelspitzen. Bei einer ähnlichen Probe, die bereits nach 60 min große, anisotrope Nickelspitzen besaß, ist im Anhang eine TEM-Aufnahme zur Verdeutlichung angehängt (Abbildung A.8b). Dabei sind die Spitzen teilweise schräg zur Länge des DRs verlängert. Anhand von TEM-Aufnahmen ist nicht abzuschätzen, wie viel des DRs unter der verlängerten Spitze liegt. Da die Bestimmung des Spitzendurchmessers aber orthogonal zur Länge des DRs erfolgte, könnte eine anisotrope Spitze mit darunterliegendem DR teilweise die stärkere Längenverkürzung erklären.

Abbildung 5.3h zeigt den Anteil DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl abhängig von Reaktionszeit. Ähnlich wie bei den DRs mit Platinspitzen in Kapitel 5.2.1, liegt fast immer eine Mischung von DRs mit keinen, einer Nickelspitze, zwei Nickelspitzen und teilweise sogar mehr als zwei Nickelpartikeln pro DR vor. Erkennbar ist für das Wachstum der Nickelspitzen, dass zu Beginn der Reaktion viele DRs noch keine Nickelspitzen aufweisen. Nach 20 min bleibt allerdings der Anteil der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl auch bei längerer Reaktionszeit annähernd konstant, wobei ein Großteil der DRs eine einzelne Nickelspitze besitzen. Die Anteile der DRs mit exakt einer Nickelspitze bewegen sich

ab 20 min zwischen 76 % und 82 %. Das spricht dafür, dass insbesondere in den ersten Minuten der Reaktion die Nukleation von Nickelkeimen auf den DRs stattfindet. Nach etwa 20 min findet nahezu keine weitere Nukleation statt und nur noch der Anteil der DRs mit zwei Nickelspitzen nimmt noch leicht bis auf maximal 9.5 % bei 40 min Reaktionszeit zu, sodass nach 20 min davon ausgegangen werden kann, dass Wachstumsprozesse an den bereits vorhandenen Nickelspitzen überwiegen. Schwankungen der Anteile der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl ohne bestimmten Trend sind potentiell auf statistische Abweichungen bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen zurückzuführen. Da nur 200 Partikel ausgewertet werden, ist die Grundgesamtheit der Probe nur näherungsweise abbildbar.

Eine Verfolgung der Reaktion mittels XRD ist für die Nickelsynthese nicht sinnvoll, wie in Abbildung 5.3i für das finale Reaktionsprodukt nach 90 min Reaktionszeit dargestellt ist. Während die Reflexionen des CdS überwiegend deutlich erkennbar sind, überlagern sich die (110)-Reflexion des CdS und die (111)-Reflexion des Nickels sowie die (112)-Reflexion des CdS und die (200)-Reflexion des Nickels. Daher können die Reflexionen nicht eindeutig Nickel zugeordnet werden.

Das Wachstum der Nickelspitzen kann neben TEM auch mittels optischer Methoden verfolgt werden. In Abbildung 5.4a sind die Extinktionsspektren der DRs vor der Reaktion, aller Aliquots zwischen 5 min und 60 min Reaktionszeit und dem finalen Produkt dargestellt. Vor der Reaktion weist das Extinktionsspektrum der DRs die typischen Merkmale für DRs auf, mit dem Extinktionsmaximum der *Dots* bei etwa 550 nm und den Extinktionsmaxima des CdS zwischen 300 nm und 500 nm. Mit fortschreitendem Nickelwachstum steigt die Extinktion über den gesamten optischen Bereich und die Extinktionsmerkmale des CdSe und des CdS werden undeutlicher. Wie in Kapitel 2.4.3 diskutiert, wurde die steigende Extinktion über den gesamten optischen Bereich und das Auswaschen der Extinktionsmerkmale abhängig vom Metалldurchmesser bereits beobachtet.^[22]

Abbildung 5.4b zeigt die PL-Spektren für die DRs sowie der Aliquots von 5 min bis 60 min Reaktionszeit und dem finalen Produkt. Die Normierung der PL-Spektren abhängig von der jeweiligen QY erfolgte wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben. Erkennbar ist, dass die Intensität der PL mit zunehmender Reaktionszeit abnahm, von 30 % QY der DRs vor der Reaktion auf unter 1 % QY nach den 90 min Nickelwachstum. Zur Verringerung der QY könnten zwei Prozesse beigetragen haben. Erstens die Fluoreszenzlöschung, die abhängig von der Spitzengröße^[22] und der Spitzenanzahl^[27, 120] ist. Zweitens wird das Extinktionsspektrum von DRs mit großen Metallsitzen durch die Extinktion durch das Metall dominiert (Vgl. Abbildung 5.4a). Im Metall absorbierte oder am Metall gestreute Photonen sorgen nicht für die Bildung von Exzitonen im Halbleiter, die anschließend strahlend rekombinieren könnten. Für die QY ist allerdings das Verhältnis aus emittierten und absorbierten Photonen entscheidend. Für die Bestimmung der QY (Vgl. Gleichung 3.2) wird

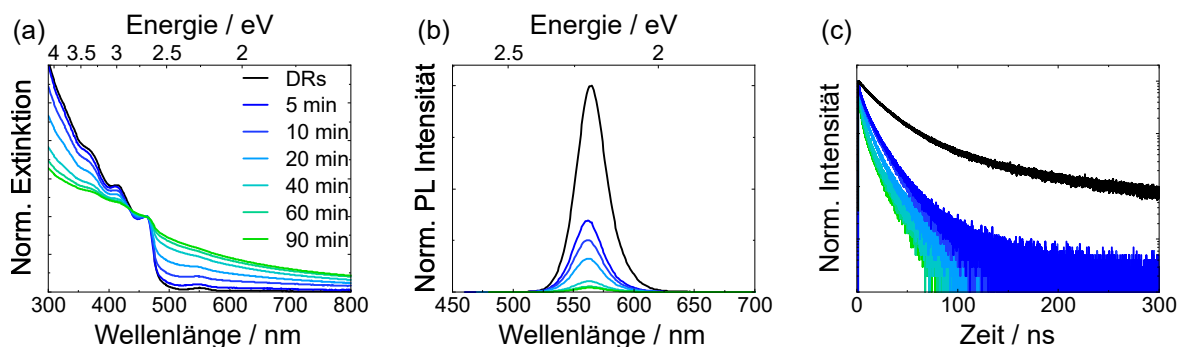


Abbildung 5.4. (a) Extinktionsspektren, normiert auf 460 nm, (b) PL-Spektren, normiert auf ihr Intensitätsmaximum und anschließend mittels Faktor auf die QY normiert, und (c) auf ihr Maximum normierte Fluoreszenzzerfallskurven der DRs, der Aliquots zwischen 5 min und 60 min sowie dem finalen Produkt nach 90 min Nickelwachstum.

nicht zwischen den Extinktionsbeiträgen vom Halbleiter und Metall unterschieden, sodass bereits die Extinktion des Metalls die QY verringert.

Die jeweiligen PL-Maxima verschoben sich verglichen dem PL-Maximum der DRs vor der Reaktion bei 565 nm maximal um 3 nm auf 562 nm für den Proben zwischen 5 min und 20 min Reaktionszeit. Verschiebungen der Wellenlänge der PL-Maxima lassen sich höchstwahrscheinlich auf Veränderungen der Ligandenhülle^[29] durch die anderen Reaktionsbedingungen während der Nickelsynthese verglichen zu der DR-Synthese zurückführen. Die Fluoreszenzzerfallskurven und die -lebensdauern können ebenfalls Aufschluss auf das Metallwachstum geben. In Abbildung 5.4c sind die Fluoreszenzzerfallskurven dargestellt. Die Kurven verlaufen abhängig von der Reaktionszeit. Während $\tau_{\text{ave,A}}$ für die DRs (0 min) noch 29 ns betrug, fiel sie im Laufe der Reaktion auf von 8.9 ns bei 5 min Reaktionszeit nach 90 min Reaktionszeit auf 3.5 ns. Die Fluoreszenzlöschung abhängig von der Größe des Metalls wird auf einen höheren Anteil nicht-strahlender Rekombinationsprozesse der Ladungsträger in den Partikeln zurückgeführt.^[22]

Einflüsse weiterer Reaktionsparameter und Reaktanden auf das Nickelwachstum sind im Anhang in Kapitel A.4.2 diskutiert. Die Spitzengröße und Spitzenzahl ließ sich über die Reaktionstemperatur, der Menge der Nickelvorläuferverbindung und der explizit verwendeten Nickelvorläuferverbindung steuern. Zusammenfassend waren 200 °C Reaktionstemperatur und ein koordinierendes Lösungsmittel nötig. Als Reduktionsmittel konnte OAm oder HDD dienen. Neben Liganden wie OAc war die Präsenz von TOP entscheidend. Der Einfluss des Liganden TOP wird im folgenden Kapitel detaillierter untersucht.

5.3.2. Einflussparameter Trioctylphosphin

Phosphine werden oft bei der nasschemischen Herstellung von Nickelnanopartikeln verwendet.^[112, 188–191] Sie dienen dabei primär als Ligand,^[112, 188–191] aber erfüllen teilweise auch die Funktion einer Phosphorspezies für die Bildung verschieden zusammengesetzter

Nickel-Phosphor Nanopartikel.^[189, 191] Eine schwer nachzuweisende Phosphor-Dotierung im Nickel durch die Verwendung von Phosphinen kann unbeabsichtigt vorkommen.^[190] Zur Herstellung von Nickelspitzen auf DRs kam TOP ebenfalls bereits zum Einsatz.^[15, 34] Dabei ist zu erwähnen, dass TOP als Ligand bei der Herstellung von Nickelpartikeln unter wasserfreien Bedingungen keine Funktion als Reduktionsmittel erfüllt.^[112] Unter Einfluss von Wasser können Phosphine Ni^{2+} zu Ni^0 reduzieren,^[192] was hier aber keine Relevanz gezeigt hat, da ohne andere Reduktionsmittel, wie in Kapitel A.4.2 im Anhang beschrieben, kein Nickelwachstum beobachtet wurde. Dies lässt sich wahrscheinlich auf wasserfreie Reaktionsbedingungen zurückführen.

Um den Einfluss von TOP auf das Nickelspitzenwachstum zu untersuchen, sollen unterschiedliche Experimente durchgeführt werden. Zunächst soll der Einfluss des TOP-Volumens bzw. der Stoffmengenverhältnisse von TOP und der Nickelvorläuferverbindung bei der Nickelspitzenherstellung analysiert werden. Zusätzlich soll untersucht werden, ob TOP Einfluss auf die Zersetzungstemperatur der Nickelvorläuferverbindung hat. Im darauffolgenden Abschnitt soll mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie geklärt werden, ob eine Koordination von TOP an die Nickelvorläuferverbindung stattfindet, was als eine Erklärung für den Einfluss von TOP bei der Nickelspitzensynthese vermutet wird.

5.3.2.1. Einfluss von Trioctylphoshin auf das Nickelspitzenwachstum

Zur Ermittlung des Einflusses von TOP auf das Nickelspitzenwachstum wurde zunächst im Rahmen der Bachelorarbeit von René Rudolph untersucht, ob TOP für die Herstellung von Nickelspitzen auf DRs notwendig ist.^[193] Bei der Verwendung von DCB als Lösungsmittel für die DRs bei der heißen Injektion, was dem Standardlösungsmittel der DRs bei der Platinsynthese entspricht, konnte kein Wachstum von Nickelspitzen beobachtet werden. Irrelevant war auch, ob das DCB vorher mittels Durchspülen mit Stickstoff bei 120 °C getrocknet wurde. Damit scheint TOP tatsächlich für die Reaktion notwendig zu sein.

Um den Einfluss von TOP weiter zu untersuchen, wurden die Volumina von TOP verändert. Dabei wurde 1.0 mL TOP (2.2 mmol) als Minimalvolumen verwendet, weil TOP als Lösungsmittel für die DRs für die heiße Injektion verwendet wurde und die DRs sich schlecht in weniger Volumen lösen ließen. Es wurden Volumina von 1.0 mL bis 5.0 mL (11 mmol) TOP in der Reaktion verwendet. Von 1.0 mL bis 3.0 mL (6.6 mmol) TOP verhielten sich die Spitzengröße, ihre Verteilung und der Anteil von DRs mit einer bestimmten Zahl von Nickelspitzen sehr ähnlich. Trotz leichter Unterschiede vom Anteil der DRs mit einer gewissen Spitzenzahl war keine Tendenz erkennbar. Das spricht dafür, dass in der Reaktion bereits 1.0 mL TOP ausreichend für eine Stabilisierung der

Nickelspitzen ist. Bei der Verwendung von 5.0 mL TOP hatten allerdings 59 % der DRs keine Nickelspitze. TOP kann generell auch als Ligand an CdS binden^[194] und so ein Metallwachstum unterdrücken. Ähnliche Effekte wurden im Kapitel A.4.2 im Anhang bei den Liganden OAm und OAc beschrieben. Die Nickelspitzengröße war bei eingesetzten 5 mL TOP ebenfalls kleiner, was eventuell auf eine statistische Abweichung durch das Vorhandensein weniger Spitzen zurückzuführen sein könnte. Trotz Unterschiede in den Anteilen der Nickelspitzen pro Partikel haben die Strukturen sehr ähnliche Fluoreszenzzerfallskurven und ein ähnliches $\tau_{\text{ave,A}}$. Nur die QY korreliert leicht mit dem Anteil der DRs mit zwei Nickelspitzen bzw. dem Anteil der DRs ohne Nickelspitze für die Probe, hergestellt mit 5 mL TOP.

Im Rahmen eines Nanochemie Praktikums von René Rudolphs wurde untersucht, welche Stoffmenge von TOP nötig ist, um eine Spitzenbildung zu ermöglichen. Dabei wurde die Synthesevorschrift leicht abgewandelt, sodass die Stoffmengen der Nickelvorläuferverbindung und der von TOP in verschiedenen Verhältnissen zueinander abgestimmt werden können. Die abgewandelte Synthese ist in Kapitel 4.6.3 beschrieben. Zur Kontrolle der fortwährenden Notwendigkeit von TOP wurde mit der abgewandelten Synthese ebenfalls TOP weggelassen, was dazu führte, dass keine Nickelspitzen wuchsen. Bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 230 °C ohne TOP wurden zwar Nickelpartikel neben den DRs, aber keine Nickelspitzen beobachtet, was die Zersetzungstemperatur von etwa 230 °C für Ni(acac)₂ bestätigt.^[55] Die Präsenz von TOP in der Reaktionslösung führte durch Komplexierung des Ni²⁺ in zwei unterschiedlichen Studien einerseits zu einer Verringerung,^[195] aber andererseits auch zu einer Erhöhung der Zersetzungstemperatur verglichen zu den 230 °C des Ni(acac)₂ ohne TOP.^[196] Da die Herstellung von Nickelspitzen bei 200 °C stattfindet, könnte bei der während dieser Arbeit entwickelten Synthese davon ausgegangen werden, dass TOP die Zersetzungstemperatur von Ni(acac)₂ tendenziell eher senkt.

Im späteren Verlauf dieser Arbeit wurde TOP dazu eingesetzt, um das Wachstum von Platin selektiv zu stoppen und das Wachstum von Nickel alleine zu ermöglichen. Die entsprechenden Daten sind in Kapitel 5.5.2.2 vorgestellt. Die Daten dort deuten darauf hin, dass TOP nicht ausschließlich Einfluss auf die Zersetzungstemperatur hat, sondern besonders relevant für die Bildung von Nukleationskeimen auf den DRs bei der Nickelspitzensynthese zu sein scheint. Nach dem Verbrauch der Platinvorläuferverbindung wachsen Nickelschalen ohne die Anwesenheit von TOP, was bei ähnlichen Metallpartikeln ohne DRs ebenfalls beobachtet werden konnte.^[197] Die Einflüsse von Liganden auf diverse Aspekte des Metallwachstums sind komplex.^[198] Auch Einflüsse von Liganden auf das Redoxpotential von Metallkationen sind bekannt.^[199] Für ein tieferes Verständnis und detaillierte Ergebnisse wären zukünftig weitere Versuche nötig, wie beispielsweise DRs mit Nickelspitzen in einer zweiten Reaktion mit der Nickelvorläuferverbindung ohne TOP umzusetzen und zu beobachten, ob die Spitzengröße weiter zunimmt.

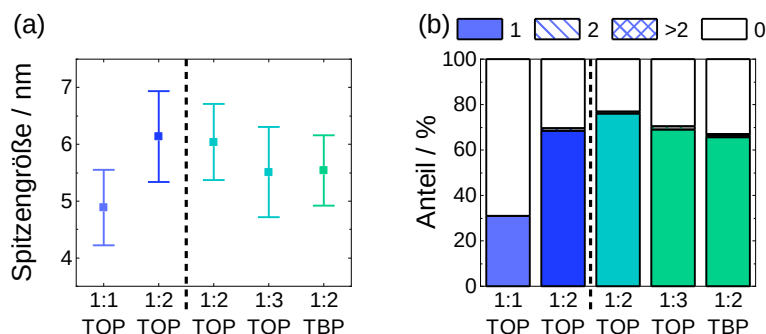


Abbildung 5.5. (a) Spitzengröße der Nickelspitzen abhängig vom verwendeten Ni:TOP-Verhältnis, (b) Anteil der DRs mit entsprechender Spitzenzahl abhängig vom verwendeten Ni:TOP-Verhältnis. Die gestrichelte Linie trennt zwei unterschiedliche Probenreihen.

Wie in Abbildung 5.5 aufgetragen, wurden Verhältnisse von Ni:TOP 1:1 bis Ni:TOP 1:3 untersucht und in einem Fall TOP durch TBP ersetzt. Es wurden zwei verschiedene Probenreihen mit zwei unterschiedlichen DR-Proben durchgeführt, die beide in Abbildung 5.5a bzw. 5.5b dargestellt und mit einem Strich getrennt sind. Beim Vergleich von Ni:TOP-Verhältnissen von 1:1 und 1:2 in der ersten Probenreihe ist erkennbar, dass sowohl Spitzengröße, als auch die Anteile einer gewissen Spitzenzahl pro Partikel mit den Verhältnissen variieren. Erkennbar ist aber auch, dass generell ein Verhältnis von Ni:TOP 1:1 für das Wachstum von Nickelspitzen bereits ausreicht, auch wenn die Nickelspitzen mit Ni:TOP 1:1 kleiner sind und es mehr DRs ohne Nickelspitzen gibt. Die vorhandenen Nickelspitzen weisen aber eine ähnliche Größenverteilung wie die Nickelspitzen von Ni:TOP 1:2 auf.

In der zweiten Probenreihe wurde der Versuch mit dem Verhältnis Ni:TOP 1:2 wiederholt und ähnliche Ergebnisse wie in der ersten Probenreihe erhalten. Bei der Verwendung von 50 % mehr TOP bei Ni:TOP 1:3 sind die Nickelspitzen kleiner, ist die Größenverteilung etwas breiter und es sind leicht mehr DRs ohne Nickelspitze vorhanden. Der Unterschied der Anteile der DRs mit bestimmter Spitzenzahl und der Spitzengröße von Ni:TOP 1:3 zu dem Verhältnis von Ni:TOP 1:1 deutet darauf hin, dass die Produkte mit Nickelspitzen ab Ni:TOP 1:2 relativ konstante Eigenschaften aufweisen.

Eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen wäre, dass primär die Koordination von TOP an das Ni^{2+} des $\text{Ni}(\text{acac})_2$ relevant für die Ermöglichung des Nickelwachstums ist, indem beispielsweise die Verringerung der Zersetzungstemperatur der Nickelvorläuferverbindung durch die Koordination mit TOP erfolgt. Eine Koordination findet damit höchstwahrscheinlich mit der Phosphingruppe statt, sodass auch bei der Verwendung des kurz-kettigeren Phosphins TBP Nickelspitzen wuchsen (Ni:TBP 1:2). Die Nickelspitzen sind dabei leicht kleiner als die mit TOP, was für Nickelspitzen bereits beobachtet wurde.^[15] Die Wechselwirkungen von TOP mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ wurden im folgenden Abschnitt mittels ^1H - und ^{31}P -NMR untersucht.

5.3.2.2. Untersuchung der Wechselwirkungen von Trioctylphosphin mit der Nickelvorläuferverbindung

Bei $\text{Ni}(\text{acac})_2$ handelt um einen quadratisch-planaren Komplex, sodass potentiell zwei Phosphinliganden orthogonal zur planaren Ebene der Acetylacetonat (acac)-Liganden an das Metallzentrum koordinieren und so einen oktaedrischen Komplex formen könnten. Ein Vorschlag für die Struktur des Komplex ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Solche oktaedrischen Komplexe aus $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und Phosphinen wurden bereits vorgeschlagen,^[192, 196] und zumindest mit dem Liganden Dimethylphenylphosphin (PMePh) nachgewiesen.^[192] Zur Untersuchung der Wechselwirkung des TOPs mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ wurden ähnlich wie in Abbildung 5.5 in Kapitel 5.3.2.1 die Stoffmengenverhältnisse von $\text{Ni}(\text{acac})_2$:TOP (Ni:TOP) 1:1 und 1:2 eingesetzt und mittels ^1H - und ^{31}P -NMR untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5.7 und im Anhang in Abbildung A.12 dargestellt. Die gemischten Substanzen wurden in deuteriertem Chloroform gelöst und mittels ^1H -NMR untersucht. Zusätzlich wurden TOP sowie $\text{Ni}(\text{acac})_2$ als reine Substanzen als Referenz gemessen. Die Versuchsreihe mit den vier Proben ((Ni:TOP) 1:1, (Ni:TOP) 1:2, TOP, $\text{Ni}(\text{acac})_2$) wurde zwei Mal zu unterschiedlichen Zeitpunkten und mit unterschiedlichen Chemikaliengedichten durchgeführt. Die Zeitpunkte werden im Folgenden in Messung 1 und Messung 2 unterschieden. Dabei befinden sich die ^1H -NMR-Spektren der Messung 1 in Abbildung 5.7a und die Spektren der Messung 2 in Abbildung 5.7b. Die Aufzählung und Zuordnung der NMR-Signale sowie die Gesamtspektren sind im Anhang in A.4.3 dargestellt. Anhand der Farben der vier Lösungen konnten bereits erste Beobachtungen vor der Untersuchung mittels NMR gemacht werden: Während $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in CDCl_3 türkis und TOP farblos war, hatten die Lösungen der Verhältnisse von 1:1 und 1:2 eine tiefgrüne Farbe, was ein erster Indikator für eine Koordination darstellte.

Im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ sind in der Messung 1 vier Singulets zuordenbar. Anhand der Verschiebungen lassen sie sich dem Keton bzw. dem Enol des potentiell unkoordinierten acac zuordnen.^[200] Die Integrale passen für das Enol zueinander, beim Keton ist beim Signal des Methylen ein weiteres Signal an der gleichen Position, sodass die Integrale für das Methylen nicht passen (erwartet Keton $\text{CH}_2:\text{CH}_3$ 1:3 und Enol $\text{CH}:\text{CH}_3$ 1:6). Für koordiniertes acac wären keine Signale für das Keton zu erwarten, da bei der Herstellung von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ein C-H-acides Proton am α -C durch die Verwendung einer Base entfernt würde, sodass es nicht mehr tautomerisieren könnte. In der Messung 2 sind drei Signale mit einer entsprechenden Verschiebung erkennbar, die zu unkoordiniertem acac passen. Allerdings fehlt aus unbekannten Gründen ein Signal für die Enolform des acac.

$\text{Ni}(\text{acac})_2$ ist ein paramagnetischer Komplex.^[201] Paramagnetische Substanzen neigen dazu im ^1H -NMR-Spektrum sehr breite Signale bis hin zum kompletten Verlust der entsprechen-

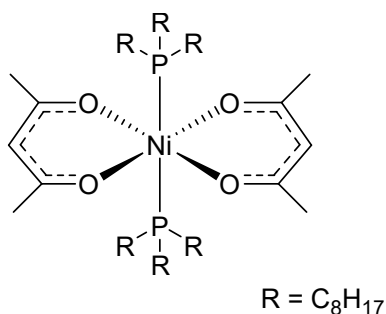


Abbildung 5.6. Vorgeschlagene Struktur eines Komplex aus $Ni(acac)_2$ und TOP.

den Signale oder starke Verschiebungen aufzuweisen.^[202, 203] Es kommen in den 1H -NMR-Spektren der Messungen hier diverse, vorwiegend breite Signale vor, die nicht bestimmten Protonen zugeordnet werden können. Da in Messung 2 ein größerer Bereich des 1H -NMR-Spektrums untersucht wurde, sind dort auch stark positive Signale (45.56 ppm und 44.19 ppm) und stark negative Signale (-10.10 ppm, -12.87 ppm, -13.63 ppm, -14.77 ppm) vorhanden. Stark positive sowie negative Verschiebungen sind bei paramagnetischen Komplexen möglich.^[202] Dabei weisen die Spektren der jeweiligen Messungen ihre Signale an nicht exakt den gleichen Verschiebungen auf. Es wurden für die Messungen unterschiedliche $Ni(acac)_2$ -Gebinde verwendet, wobei für die Messung 1 ein Gebinde von ABCR mit einer Reinheit von 95 %, und für die Messung 2 ein Gebinde von Thermo Scientific mit 96 % genutzt wurde. Die Chemikalien dürften sich in ihrer Zusammensetzung bezüglich Verunreinigungen leicht unterscheiden, was zu unterschiedlichen 1H -NMR-Spektren geführt haben könnte. Ein 1H -NMR-Referenzspektrum für $Ni(acac)_2$ konnte nicht gefunden werden.

Die Signale in den 1H -NMR-Spektren von TOP lassen sich annähernd abhängig von den Verschiebungen entsprechend der Literatur den jeweiligen Methyl- ($-CH_3$) bzw. Methylengruppen ($-CH_2-$) zuordnen,^[106] wie im Anhang in Abbildung A.12a dargestellt ist. In der Messung 2 stimmen die Integrale aus unbekannten Gründen allerdings nicht zum Molekül, weil vier Protonen zu viel vorliegen. Möglicherweise waren im TOP bei der Messung 2 Verunreinigungen vorhanden, deren Signale bei den gleichen Verschiebungen wie die Signale des TOP liegen.

Bei der Mischung von $Ni(acac)_2$ und TOP in den Verhältnissen 1:1 und 1:2 ist erkennbar, dass sich Signale verschoben haben. Das deutet auf eine Koordination von TOP an das Nickelkation hin. Bei $Ni:TOP$ 1:1 sind sich die 1H -NMR-Spektren ähnlich, allerdings sind die Verschiebungen der Signale für die beiden Messungen nicht identisch. Die Integrale der Signale weichen ebenfalls voneinander ab. Für die Messung 2 wurde auch hier ein größerer Bereich aufgenommen. Die Zuordnung der Signale ist im Anhang in Kapitel A.4.3 in Abbildung A.12 gezeigt. Das Signal C, welches den drei Methylgruppen mit den insgesamt neun Protonen am TOP zugeordnet wird, ist durch die Koordination vom TOP leicht tieffeldverschoben. Das Multiplett für die Methylengruppen B und A

zwischen 1.47 ppm bis 1.20 ppm bzw. 1.19 ppm hat sich durch die Koordination mit dem $\text{Ni}(\text{acac})_2$ teilweise aufgespalten. Die stärkste Tieffeldverschiebung besitzt ein Singulett bei 2.86 ppm (Messung 1) mit vier Protonen bzw. 2.53 ppm (Messung 2) mit fünf Protonen. Das folgende Multiplett von 1.99 ppm bis 1.06 ppm (Messung 1) besitzt angeblich 32 Protonen in Messung 1, während es in Messung 2 von 1.81 ppm bis 0.94 ppm nur 24 Protonen enthält. Das Multiplett in Messung 1 ist insgesamt breiter und weist weniger intensive Signale auf, während das Multiplett in Messung 2 von zwei relativ separierten Signalen dominiert wird. Das breite Singulett bei 0.46 ppm weist in Messung 1 drei Protonen auf, während das im Vergleich dazu hochfeldverschobene Singulett bei 0.34 ppm in Messung 2 sieben Protonen enthalten sollte. Stärker verschobene Protonen sollten räumlich näher am Phosphin sein. Insgesamt sind die Signale bei positiven Verschiebungen bei der Messung 1 überwiegend leicht tieffeldverschoben verglichen zu denen in Messung 2. Beide Messungen weisen Signale bei negativen Verschiebungen auf, mit -3.13 ppm in der Messung 1 mit zwei Protonen, und mit -2.41 ppm mit fünf Protonen und -31.73 ppm mit einem Proton in der Messung 2. Auch bei der Koordination von Phosphinen sollte weiterhin ein paramagnetischer Komplex vorliegen,^[204, 205] der im ^1H -NMR-Spektrum dementsprechend negative Signale aufweisen könnte.

Einige Signale weisen Integrale auf, die nicht zu der Struktur von TOP passen. Integrale von einem, fünf oder sieben Protonen wären bei TOP nicht zu erwarten, weil TOP drei Reste mit überwiegend Methylengruppen aufweist, dessen zwei Protonen jeweils identisch sein sollten. Im ^1H -NMR-Spektrum der Messung 1 wurden nur 50 Protonen gefunden, also eins weniger als für TOP alleine zu erwarten gewesen wäre. Im ^1H -NMR-Spektrum der Messung 2 befinden sich 51 Protonen. Unterschiedliche Gründe könnten für die variierenden Verschiebungen und abweichenden Integrale verantwortlich sein. Einerseits könnten leicht unterschiedlichen Verunreinigungen in den Nickelvorläuferverbindungen oder des TOP im ^1H -NMR-Spektrum zu Differenzen bezüglich der Verschiebungen, aber auch bezüglich der Integrale führen. Da auch Wasser mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ koordinieren kann,^[206] könnten auch geringe Verunreinigungen mit Wasser Einfluss auf die Verschiebungen und die Integrale haben. Denkbar wäre auch, dass obwohl die Stoffmengenverhältnisse $\text{Ni}:\text{TOP}$ 1:1 intuitiv zu der Koordination von nur einem TOP pro $\text{Ni}(\text{acac})_2$ führen sollte, manche $\text{Ni}(\text{acac})_2$ dennoch zwei TOP aufweisen könnten, sowie einige möglicherweise kein koordiniertes TOP besitzen. Eine Verbreiterung der Signale könnte durch den Austausch der TOP-Liganden an den Komplexen zustande gekommen sein.^[202] Bei der Bestimmung der Integrale wurden die Einflüsse der koordinierten acac-Gruppen des $\text{Ni}(\text{acac})_2$ vernachlässigt, da diese Signale im ^1H -NMR-Spektrum vom $\text{Ni}(\text{acac})_2$ im Vergleich zur Intensität des Lösungsmittelsignals gering waren, was dennoch einen geringen Einfluss gehabt haben könnte.

Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von $\text{Ni}:\text{TOP}$ 1:1 und 1:2 ist erkennbar, dass sich die Verschiebungen der Protonen unterscheiden. Die Signale im positiven Bereich sind in

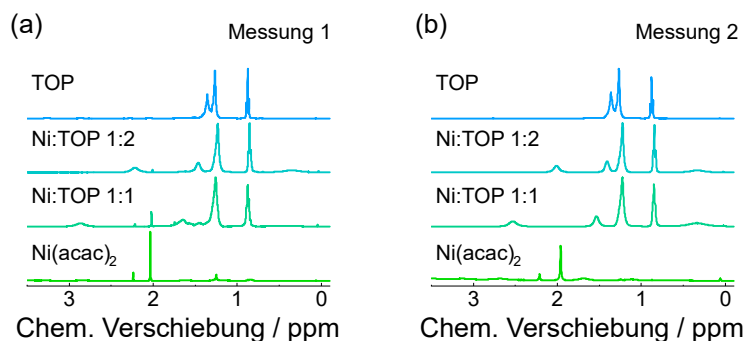


Abbildung 5.7. ^1H -NMR-Spektren im Bereich von 3.5 ppm bis -0.1 ppm der Substanzen $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und TOP sowie der Verhältnisse $\text{Ni}:\text{TOP}$ 1:1 und 1:2 bei der (a) Messung 1 und der (b) Messung 2.

beiden Messungen weniger tieffeldverschoben. Dass ein größeres Verhältnis von TOP zu $\text{Ni}(\text{acac})_2$ zu geringeren Tieffeldverschiebungen führt, wurde bei Komplexen aus Silberkationen und TOP bereits gezeigt.^[106] Die Protonen, die den Methylgruppen C zugeordnet werden, haben ihre Position verglichen zu der bei dem Verhältnis 1:1 kaum verschoben. Hier wurde allerdings von insgesamt 18 statt neun Protonen ausgegangen, da angenommen wurde, dass zwei TOP-Moleküle pro $\text{Ni}(\text{acac})_2$ koordinierten und daher sechs Methylgruppen vorgelegen haben sollten.

Besonders das Signal von zuvor 2.86 ppm für Messung 1 bzw. 2.53 ppm für Messung 2 ist hochfeldverschoben zu 2.43 ppm bis 2.03 ppm für Messung 1, wobei bei dem Signal hier kein Singulett mehr vorliegt, weil weitere Signale mit ähnlicher Verschiebung vorhanden sind, und zu 2.01 ppm für Messung 2. Dabei handelt es sich bei den Integralen der Signale nicht um die doppelte Protonenzahl verglichen zu den Messungen mit dem Verhältnis 1:1. Das Multiplett aus dem Verhältnis 1:1 von 1.99 ppm bis 1.06 ppm in Messung 1 und 1.81 ppm bis 0.924 ppm in Messung 2 ist beim Verhältnis 1:2 hochfeldverschoben zu 1.76 ppm bis 1.04 ppm für Messung 1 und zu 1.63 ppm bis 1.03 ppm für Messung 2. Die Integrale weichen auch hier in dem Bereich zwischen den Messungen 1 und 2 voneinander ab, mit 53 Protonen für Messung 1 und 49 Protonen für Messung 2. Das breite Singulett, was sich bei den Verhältnissen 1:1 bei 0.46 ppm (Messung 1) bzw. 0.34 ppm (Messung 2) befand, hat sich für die Verhältnisse 1:2 bei Messung 1 zu 0.36 ppm leicht hochfeldverschoben, enthält aber zehn Protonen, und bei Messung 2 zu 0.33 ppm kaum verschoben und enthält neun Protonen.

Auch beim $\text{Ni}:\text{TOP}$ 1:2-Verhältnis kommt es zu Signalen mit negativen Verschiebungen, wobei die Signale verglichen zu den negativen Signalen beim Verhältnis 1:1 tendenziell eher tieffeldverschoben sind. Dabei hat sich die Summe der Integrale von dem Verhältnis 1:1 zu 1:2 ebenfalls nicht verdoppelt. Insgesamt befinden sich im ^1H -NMR-Spektrum der Messung 1 99 Protonen, bei Messung 2 97 Protonen. Damit fehlten zu den erwarteten 102 Protonen für zwei an $\text{Ni}(\text{acac})_2$ koordinierte TOP-Moleküle für Messung 1 drei und für

Messung 2 fünf Protonen. Die Gründe für die abweichenden Integrale und unterschiedlichen Verschiebungen zwischen den Messungen könnten ähnlich wie beim Verhältnis 1:1 sein: Unterschiedliche Chemikaliengebilde, Verunreinigungen durch Wasser, Untergrund durch koordinierte acac-Gruppen am $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und Abweichungen in der Zahl der koordinierten TOP-Moleküle am $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Auch wenn die Zuordnung der Signale zu bestimmten Protonen nicht erfolgen konnte, zeigen die ^1H -NMR-Spektren von Ni:TOP 1:1 und 1:2, dass wahrscheinlich eine Koordination von TOP an $\text{Ni}(\text{acac})_2$ stattfand.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von TOP im Anhang in Abbildung A.12c bzw. A.12f ist bei -30.65 ppm ein Singulett, was dem Phosphoratom zugeordnet werden kann. Die Verschiebung entspricht der der Literatur.^[106] Nach der Zugabe von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ verschwand das Singulett bei -30.65 ppm vollständig. Das Verschwinden des Signals ist ein Hinweis darauf, dass keine größeren Mengen unkoordiniertes TOP in der Lösung vorhanden sein sollten. In den ^{31}P -NMR-Spektren der Verhältnisse Ni:TOP 1:1 und 1:2 können in beiden Fällen keine Signale gefunden werden, welche eindeutig dem koordinierten TOP entsprechen. In der Messung 2 ist bei etwa 25.2 ppm ein Signal, welches im Spektrum des TOP nicht auftritt. Die Verhältnisse 1:1 und 1:2 wurden in Messung 2 allerdings mit einer höheren Scanzahl als das TOP vermessen. In der Messung 1 kommt in allen drei ^{31}P -NMR-Spektren, also dem des TOP, Ni:TOP 1:1 und Ni:TOP 1:2, je ein Signal bei etwa 25.2 ppm vor. Daher wird davon ausgegangen, dass das Signale bei 25.2 ppm möglicherweise zu einer Verunreinigung gehören. Ein möglicher Erklärungsansatz, dass die Proben bis auf das TOP in Messung 2 eine Oxidation erfahren haben und so TOPO vorläge, kann aufgrund der erwarteten Verschiebung von TOPO ausgeschlossen werden.^[207] Abschließend konnte mittels ^{31}P -NMR zwar gezeigt werden, dass TOP nicht mehr ungebunden vorliegt, es konnte allerdings kein eindeutig zuordenbares Signal für den entstehenden Komplex aus $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und TOP gefunden werden.

Zusammenfassend konnte in diesem Unterkapitel die Bedeutung von TOP auf die Nickelsynthese nachgewiesen werden. Einerseits wurde bei der Untersuchung von einem bis drei Äquivalenten TOP bezogen auf die Stoffmenge des $\text{Ni}(\text{acac})_2$ beobachtet, dass zwei Äquivalente TOP für eine quantitative Nickelspitzenherstellung nötig sind. Andererseits konnte mittels einer ^1H -NMR-Analyse eine Komplexierung des TOP mit den Nickelkationen in Lösung nachgewiesen werden, was einen wichtigen Hinweis für den Grund für die Notwendigkeit des TOP in der Reaktionslösung liefert. Dabei könnte einerseits die Zersetzungstemperatur der Nickelvorläuferverbindung durch die Koordination herabgesetzt werden,^[195] andererseits scheint TOP einen Einfluss auf die Nukleation von Nickel zu haben.

5.3.3. Strukturelle Untersuchung von Nickelspitzen und Charakterisierung der Oxidschicht

Um die Struktur der Nickelspitzen tiefergehend zu analysieren, wurden Untersuchungen mittels HRTEM durchgeführt. Im Kapitel 5.2.1 zu Platin wurden ähnliche Untersuchungen bereits diskutiert. Abbildung 5.8 zeigt TEM- und HRTEM-Aufnahmen von CdSe/CdS-DRs mit Nickelspitzen.

In der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.8a ist erkennbar, dass die Partikel generell denen aus Kapitel 5.3.1 ähnlich sehen. Abbildung 5.8b zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Partikel. Auf den kristallinen DRs sind Nickelspitzen erkennbar, die einen kristallinen Kern und eine weniger eindeutig kristalline Schale aufweisen. Dabei kommen Nickelspitzen vor, die einen scheinbar monokristallinen, aber auch welche, die einen polykristallinen Kern haben. Da Nickel bei Luftkontakt zur Oxidation an der Nanopartikeloberfläche neigt,^[208, 209] kann angenommen werden, dass es sich bei der Schale um eine Oxidschicht handelt, während der kristalline Kern aus Ni^0 besteht. Oxidieren Nickelnanopartikel, liegt potentiell eine Mischung aus NiO und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in der Oxidschicht vor.^[210, 211] Eine Schnelle Fourier Transformation (engl. *fast Fourier transformation*) (FFT) von 20 Nickelspitzen deutet auf kristallines Ni^0 hin, allerdings sind auch Netzebenenabstände vorhanden, die NiO zurechenbar sind.

Ein vergrößerter Ausschnitt von Abbildung 5.8b ist in Abbildung 5.8c gezeigt. Dort wurden die Stapelung der Ebenen in $[002]$ -Richtung von CdS und die Stapelung der Ebenen in $[200]$ - und in $[111]$ -Richtung vom Nickel eingetragen. Dabei verläuft die Stapelung der Ebenen in $[111]$ -Richtung des Nickels parallel zu der Ebenenstapelung in $[002]$ -Richtung des CdS und die Stapelung der Ebenen in der $[200]$ -Richtung des Nickels gekippt zu der $[111]$ -Richtung. Diese Stapelung der Niclebenen relativ zum CdS wurde bei Erkennbarkeit eines monokristallinen Kerns überwiegend beobachtet.

In Abbildung 5.8d ist eine HAADF-STEM-Aufnahme der Partikel dargestellt, bei der ebenfalls eine Kern/Schale-Struktur der Nickelspitzen sichtbar ist. Da beim HAADF-STEM die Streuung der Elektronen und damit die Helligkeit von der Kernladungszahl Z abhängen,^[163] kann anhand der Helligkeit im Kern angenommen werden, dass im Kern der Spitze Atome mit einer höheren Kernladungszahl vorliegen. Das würde zu einem Ni^0 -Kern und einer Oxidschicht passen, da NiO bzw. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durch den Sauerstoff mit seiner geringeren Kernladungszahl dunkler erscheinen würde.

Die Dicke der Oxidschicht wurde anhand von HAADF-STEM-Aufnahmen der in Abbildung 5.8 gezeigten Probe bestimmt. Dazu wurden bei 69 Nickelspitzen zunächst der Durchmesser des hellen, inneren Bereichs gemessen, der dem Ni^0 zugeordnet wird. Anschließend wurde der Gesamtdurchmesser inklusive der dunklen Oxidschicht an der gleichen Stelle wie für den Innendurchmesser bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich der Anteil der Oxidschicht am Durchmesser, halbiert ergibt dies die Dicke der Oxidschicht. Es

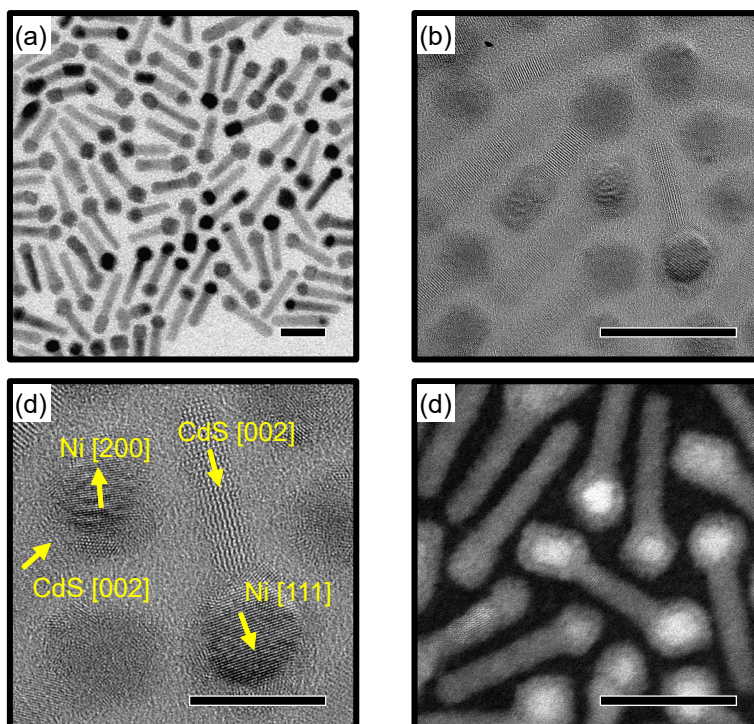


Abbildung 5.8. (a) TEM-Aufnahme und (b) HRTEM-Aufnahme einer DR-Probe mit Nickelspitzen (Maßstabsbalken: 20 nm). (c) Vergrößerter Ausschnitt der HRTEM-Aufnahme in (b) mit den Stapelungen in [002]-Richtung des CdS sowie der Stapelung in [111]- und der [200]-Richtung des Nickels (Maßstabsbalken 10 nm). (d) HAADF-STEM-Aufnahme einer DR-Probe mit Nickelspitzen (Maßstabsbalken: 20 nm).

wurde eine Dicke der Oxidschicht von 1.9 ± 0.2 nm bestimmt. Die Dicke der Oxidschicht von Nickelpartikeln beträgt in der Literatur etwa 1 nm bis 2 nm.^[208–210]

Abweichungen der hier bestimmten Oxidschichtdicke lassen sich eventuell auf die Bestimmungsmethode oder die geringe Partikelzahl zurückführen. Wird angenommen, dass die Nickelspitzen alle sphärisch sind, ergibt sich anhand der 69 vermessen Nickelspitzen ein Volumen von etwa 70 nm^3 für das metallische Nickel und etwa 308 nm^3 für die Oxidschicht. Bezogen auf das Volumen der Elementarzellen und den vier Atomen pro Elementarzelle, ergeben sich für eine sphärische Spitze etwa 6400 Nickelatome in dem metallischen Nickelkern und 17000 Nickelatome in der Oxidschicht, unter der Vereinfachung, dass nur NiO vorliegt. Damit wären etwa 27 % der Nickelatome im Nickelkern und 73 % der Nickelatome in der Oxidschicht. Da aber wie in Abbildung 5.8 erkennbar ein großer Anteil der Spitzen nicht sphärisch ist, ist das hier nur eine erste Näherung.

Auch wenn die Bildung einer Oxidschicht an Nickelspitzen bei der Handhabung an Luft sehr wahrscheinlich ist, wurde versucht, die Oxidschicht mittels HERFD-XANES-Messungen detaillierter zu charakterisieren. Die HERFD-XANES-Messungen und die Analyse der Daten erfolgte durch Dr. Lars Klemeyer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dorota Koziej. Die Messungen wurden am ERSF in Grenoble in Lösung, unter iner-

ten Bedingungen und bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurden Nickel Ni bzw. Nickel(II)-oxid NiO als Referenz gemessen und mit den eigenen Proben verglichen. Für die eigenen Proben wurde zunächst eine DR-Probe mit Nickelspitzen synthetisiert, die wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben unter inerter Atmosphäre hergestellt und aufgearbeitet wurden. Die Probe wurde anschließend in zwei Teile geteilt: Während ein Teil unter inerter Atmosphäre gelagert und verpackt wurde (DR/Ni), wurde der andere Teil aus der Glovebox entnommen, für zwei Minuten unter Schwenken Luft ausgesetzt und danach verschlossen bis zur Messung 8 Tage gelagert (DR/Ni,Ox.). Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

Abbildung 5.9a zeigt die normalisierten HERFD-XANES-Daten der Referenzen (Ni und NiO) sowie der DRs mit Nickelspitzen, die inert (DR/Ni) oder unter Luft (DR/Ni, Ox.) behandelt wurden. Erkennbar ist, dass sich weder die Kurven von (DR/Ni) noch (DR/Ni, Ox.) einwandfrei mit den Referenzspektren beschreiben lassen. Bei der Durchführung einer Linearkombination (engl. *linear combination*) (LC) von den Spektren der Probe (DR/Ni) und der Referenz des NiO, gewichtet jeweils mit den Faktoren 0.6 bzw. 0.4, lässt sich die Kurve LC in Abbildung 5.9b ermitteln, die gut zu dem Verlauf des Spektrums der Probe (DR/Ni, Ox.) passt. Daraus lässt sich schließen, dass die Probe unter Inertbedingungen (DR/Ni) und die Probe unter Luft (DR/Ni, Ox.) sich wahrscheinlich hauptsächlich durch die Präsenz von NiO voneinander unterscheiden. Daraus folgt, dass eine Oxidschicht auf Nickelspitzen hauptsächlich aus NiO besteht. Die Probe (DR/Ni, Ox.) besäße damit also etwa 40 % NiO, bezogen auf die Stoffmenge, sofern die Probe (DR/Ni) absolut nicht oxidiert wäre.

Wird eine LC in Abbildung 5.9c von Ni und NiO durchgeführt, dann beschreibt die Kurve LC das Spektrum der Probe (DR/Ni) weniger eindeutig als die LC für die Probe (DR/Ni,Ox.), allerdings dennoch besser als das Spektrum der reinen Nickelreferenz dem Spektrum von (DR/Ni) folgt. Das deutet darauf hin, dass auch die Probe unter Inertbedingungen leicht oxidiert gewesen sein könnte, durch beispielsweise den Transport. Eine mögliche Ursache für die nicht perfekte Beschreibung des Spektrums von (DR/Ni) mittels der Referenzen könnte sein, dass die Referenzen makroskopische Festkörper waren, die eventuell nicht geeignet sind, um die Röntgenabsorption der Nickelspitzen in der Nanoskala einwandfrei zu beschreiben,^[212] beispielsweise aufgrund von Defekten in den Nickelspitzen.^[213]

Die existierende Abweichung zum NiO-Gehalt der Nickelspitzenproben mit Oxidschicht aus der Berechnung anhand der HAADF-STEM-Daten sowie der HERFD-XANES-Daten lässt sich potentiell auf fünf Gründe zurückführen. Erstens könnte auch die Probe unter den Inertbedingungen wie bereits erwähnt leicht oxidiert gewesen sein, sodass der wahre NiO-Gehalt der Probe (DR/Ni, Ox.) höher ist. Zweitens könnten geringe Mengen von beispielsweise Ni(OH)₂ in der Oxidschicht vorliegen, die bei den HERFD-XANES-Messungen nicht mit berücksichtigt wurden. Drittens wurde, wie bereits bei der Berechnung anhand

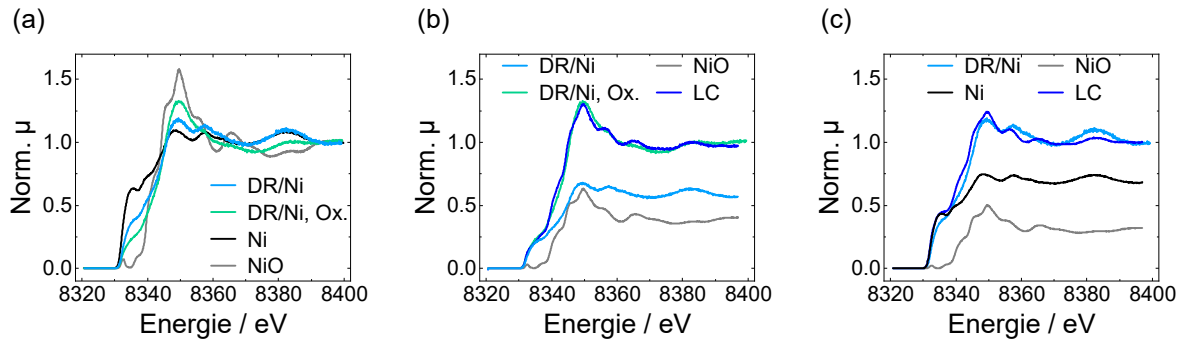


Abbildung 5.9. HERFD-XANES-Daten zu DRs mit Nickelspitzen, gehandhabt unter inerten Bedingungen (DR/Ni) oder unter Luft (DR/Ni,Ox.), sowie die makroskopischen Referenzen zu Nickel (Ni) und Nickel(II)-oxid (NiO). (a) Darstellung der gemessenen Daten im Energiebereich von 8320 eV bis 8400 eV, (b) LC aus DR/Ni und der Referenz NiO, um die Röntgenabsorptionsspektrum von DR/Ni,Ox. abzubilden, (c) LC aus den Referenzen Ni und NiO, um die Röntgenabsorptionsspektrum von DR/Ni abzubilden.

der Auswertung der HAADF-STEM-Aufnahmen erwähnt, von einer sphärischen Geometrie ausgegangen, die nicht für jede Nickelspitze der Realität entspricht. Viertens konnten im HAADF-STEM nur 69 Partikel ausgewertet werden, die nicht der Grundgesamtheit der Partikel der im HAADF-STEM analysierten Probe entspricht. Und fünftens wurden hier zwei unterschiedliche Proben im HAADF-STEM bzw. mittels HERFD-XANES untersucht, die auch unterschiedlich lange und auf andere Art der Luft ausgesetzt waren.

Während die HERFD-XANES-Probe (DR/Ni,Ox.) vor der Messung nur wenige Tage unter Lufteinfluss stand und in Lösung war, befand sich die HAADF-STEM-Probe aufgrund technischer Probleme beim HRTEM mehrere Monate eingetrocknet auf dem TEM-Netzchen und war davon auch lange Zeit Luft ausgesetzt. Eine Veränderung von der Größe bzw. dem Volumenanteil einer Oxidschicht^[83] sowie der Zusammensetzung von Oxidschichten^[214] bei Lagerung unter Luft sind bei Metallnanopartikeln generell bekannt. Bei dem Vergleich von TEM-Daten einer Probe mit Nickelspitzen, wenige Tage nach der Herstellung und 3.5 Monate nach der Herstellung, wobei die Probe zwischen den Zeitpunkten in Lösung gelagert wurde, konnte eine minimale Zunahme des Durchmessers beobachtet werden.

Aufgrund der fünf vorgestellten Gründe sind die Werte der beiden Proben möglicherweise nur bedingt vergleichbar, befinden sich aber trotzdem in der gleichen Größenordnung.

In Abbildung 5.10a bis 5.10c ist eine HAADF-STEM-Aufnahme der Probe aus Abbildung 5.8 mit den dazu überlagerten EDX-Karten dargestellt, um die Elementverteilung von Nickel, Selen und Cadmium in den DRs mit Nickelspitzen zu analysieren und damit weitere Erkenntnisse zum Wachstum von Nickel auf den DRs zu gewinnen. In der Abbildung 5.10b ist erkennbar, dass Nickel- und Selenansammlungen räumlich getrennt voneinander

5. Ergebnisse und Diskussion

vorliegen. Wie bereits in Kapitel 5.1 bzw. 5.2.1 diskutiert wurde, ist bekannt, dass sich der CdSe-*Dot* üblicherweise bei etwa $1/3$ der DR-Länge befindet und die Metallspitze auf dem gegenüberliegenden DR-Ende wächst.^[24, 97] Hier befindet sich die Selenansammlung optisch bei etwa bei der Hälfte der DR-Länge, sodass der CdSe-*Dot* damit ebenfalls wahrscheinlich etwa bei der Hälfte der DR-Länge lokalisiert ist. Es sind Fälle bekannt, bei denen der CdSe-*Dot* eher mittig in der Struktur ist, wobei das bei kürzeren DRs beobachtet wurde.^[115]

Eine andere mögliche Erklärung könnte sein, dass Teile des DRs unter der Nickelspitze liegen, wie bereits in Kapitel 5.3.1 diskutiert wurde. Bei der Überlagerung von Nickel, Selen und Cadmium in Abbildung 5.10c ist zwar erkennbar, dass Cadmium scheinbar über die gesamte DR-Länge vorhanden ist. Allerdings ist nicht zweifelsfrei bestimmbar, ob Cadmium an der gleichen Position wie die Nickelspitze ist. Bei der Berücksichtigung einer EDX-Karte von Schwefel in Abbildung A.9 im Anhang ist auch keine eindeutige Aussage zu treffen, da Schwefel auf der Karte über den ganzen Partikel inklusive der Nickelspitze verteilt vorzuliegen scheint. In den Summenspektren der EDX-Karten betrugen die Verhältnisse von Schwefel:Cadmium 1:1 (je etwa 24 % Atomprozent), was darauf hindeutet, dass Schwefel daher primär zusammen mit Cadmium im DR als CdS selber auftritt. Basierend auf den TEM-Daten wurden die DRs durch das Nickelwachstum bezogen auf ihre Geometrie nicht beschädigt.

Größere Mengen NiS oder NiS₂ sollten im XRD erkennbar sein,^[215] allerdings sind in den XRD-Daten der untersuchten Probe keine Reflexionen von NiS oder NiS₂ vorhanden. Möglicherweise hat sich der Schwefel, der in dem Teil der DRs vorlag, der von Nickel bedeckt wurde, aus unbekannten Gründen in der Spitze verteilt. Alternativ haben sich während der Synthese eventuell gewisse Mengen Schwefel aus den DRs gelöst und an der Oberfläche der Nickelspitzen angelagert. Ansonsten wird in der Synthese keine Schwefelquelle eingesetzt, die größere Mengen Schwefel in der Nickelspitze erklären würden. Ob die Nickelspitzen tatsächlich größere Mengen Schwefel enthalten oder ob aus anderen Gründen in den EDX-Daten Schwefel an den Nickelspitzen auftaucht, ist ungeklärt.

Um die Hypothese weiter zu untersuchen, ob Teile des DRs unter der Nickelspitze eingeschlossen wurden, wurde im Rahmen von René Rudolphs Nanochemie Praktikum die Probenreihe in Abbildung 5.11 durchgeführt. Dazu wurden in einem ersten Schritt mit den DRs nach Standardprotokoll in Kapitel 4.6.1 eine Platinsynthese durchgeführt. In einem zweiten Schritt wurden auf die DRs mit Platinspitzen zusätzlich Nickelspitzen gewachsen, wie in Kapitel 4.6.2 dargestellt. Ziel dieser Probenreihe war es, die Spitze des DRs mit Platin zu markieren, sodass sie trotz des Wachstums des Nickels weiter mittels TEM beobachtet werden kann. TEM-Aufnahmen der beiden Stufen je mit Platinspitzen und mit Pt/Ni-Spitzen sind in Abbildung 5.11a bzw. 5.11b dargestellt. In Abbildung 5.11a sind Platinspitzen an den Enden der DRs erkennbar, während in Abbildung 5.11b ersichtlich ist, dass die Spitzen sich nach der zweiten Reaktion verändert haben. Ab-

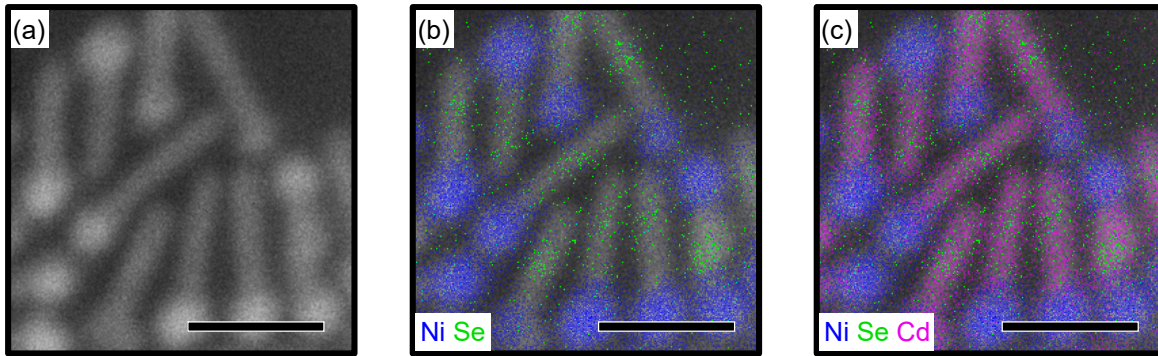


Abbildung 5.10. (a) HAADF-STEM-Aufnahme mit den dazugehörigen überlagerten EDX-Karten mit (b) Nickel (blau) und Selen (grün), sowie (c) Nickel (blau), Selen (grün) und Cadmium (pink) (Maßstabsbalken: 20 nm).

bildung 5.11c zeigt, dass der Durchmesser der Spitzen von 4.4 ± 1.2 nm für Platin auf 7.5 ± 1.6 nm nach dem Nickelwachstum zugenommen hat.

Bei genauer Betrachtung von Abbildung 5.11b ist ersichtlich, dass die Spitzen auf den DRs unterschiedliche Helligkeiten aufweisen. Das lässt sich wahrscheinlich auf einen unterschiedlichen Massendickekontrast zurück führen, bei denen Proben, die dicker sind und/oder Atome mit höherer Kernladungszahl haben, durch mehr Streuung dunkler erscheinen.^[216] Dabei entsprechen die dunkleren Bereiche im Kern wahrscheinlich dem Platin auf den $(00\bar{1})$ -Facetten der DRs aus der vorhergegangenen Synthese, während es sich bei den helleren Bereichen daneben wahrscheinlich um Nickel handelt. Der Durchmesser des Kerns wurde anhand von 100 separat untersuchten Metallspitzen wie in Kapitel 4.8.2.2 beschrieben auf 4.3 ± 1.1 nm bestimmt, was sich sehr gut mit dem zuvor bestimmten Durchmesser der Platinspitzen mit etwa 4.4 nm deckt. Es ist erkennbar, dass das Platin teilweise zentral von Nickel, eventuell entsprechend einer Kern/Schale-Struktur, umschlossen wurde. Die Dicke der Schale wurde anhand von 100 Metallspitzen auf 1.4 ± 0.4 nm bestimmt, ebenfalls nach der Beschreibung in Kapitel 4.8.2.2. Das Platin trat teilweise auch am oberen Ende der Pt/Ni-Spitze auf und das Nickel dehnte sich dabei eher in $[001]$ -Richtung entlang der Länge des DRs aus. Eine Ausdehnung der Nickelspitze in $[001]$ -Richtung der DRs würde sich mit den oben genannten Erwartungen decken, dass Teile des DR unter der Nickelspitze liegen. Allerdings muss beachtet werden, dass ein Nickelwachstum bei bereits vorhandenen Platinspitzen nur bedingt mit dem Standardprotokoll der Synthese der Nickelspitzen vergleichbar ist.

In Abbildung 5.11d ist ersichtlich, dass die Anzahl der DRs mit zwei Metallspitzen von 1 % für die Platinspitzen auf 67.5 % der DRs mit zwei Metallspitzen nach der Nickelsynthese angestiegen ist, sodass viele der sichtbaren Metallspitzen keinen Platinkern enthalten sollten, was sich mit der Auswertung der Abbildung 5.11b deckt. Anhand von 100 Metallspitzen wurde festgestellt, dass 86 % der DRs mindestens eine Spitze mit Kern/Schale-Struktur aufweisen.

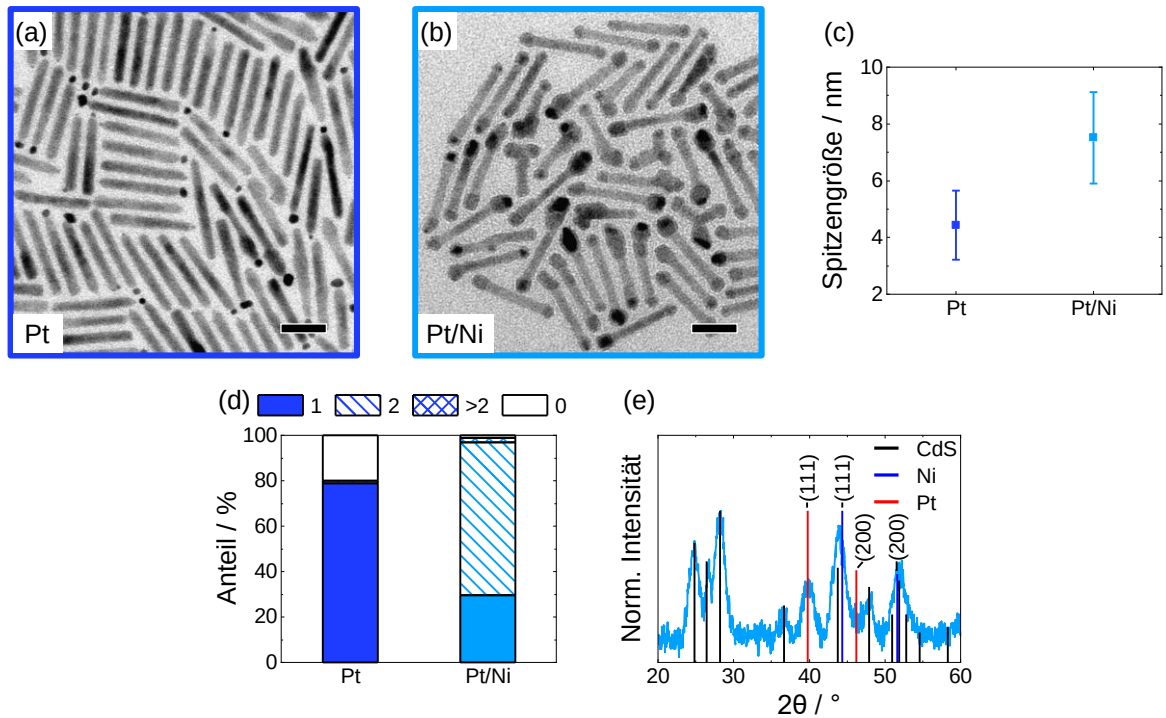


Abbildung 5.11. TEM-Aufnahmen der DRs mit (a) Platin und (b) Pt/Ni-Spitzen (Maßstabsbalken: 20 nm). (c) Spitzengröße und (d) Anteile der DRs mit unterschiedlicher Spitzenzahl für die DRs mit Platin- und Pt/Ni-Spitzen. (e) XRD-Diagramm der DRs mit Pt/Ni-Spitzen mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.:00-004-0802).

Im XRD-Diagramm in Abbildung 5.11e ist die (111)-Reflexion von Platin erkennbar, sodass Platin nach dem Nickelwachstum tatsächlich weiterhin in der Probe vorhanden zu sein scheint. Gleichzeitig hat sich mit dem sekundär gewachsenen Nickel wahrscheinlich keine Legierung gebildet, weil dann entsprechend dem Gesetz von Vegard eine Reflexion zwischen den (111)-Reflexionen von Platin und Nickel zu erwarten gewesen wäre.^[55, 211] Die Reflexionen vom Nickel sind erneut nicht erkennbar, da sich die Nickelreflexionen mit denen von CdS, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, überlagern.

Es konnte insgesamt gezeigt werden, dass nachdem Platin auf DRs gewachsen wurde, zusätzlich Nickel abgeschieden werden konnte. Dabei wurde keine Legierungsbildung beobachtet. Das Wachstum des Nickels in [001]-Richtung der DRs verdichtet die Hinweise darauf, dass Nickelspitzen Teile des DR optisch verdecken, kann die Hypothese aber auch nicht vollständig bestätigen.

Zusammenfassend konnte in diesem Unterkapitel gezeigt werden, dass Nickelspitzen unter Luftkontakt Oxidschichten ausbilden, wobei diese Oxidschichten hauptsächlich aus NiO bestehen. Des Weiteren wurde die Längenverkürzung von DRs durch das Nickelwachstum untersucht und es konnten Hinweise auf eine tatsächliche Längenverkürzung durch den

Einschluss von Teilen des DR unter der Nickelspitze gefunden werden, allerdings fehlt weiterhin ein abschließender Beweis.

5.3.4. Wachstum von Nickelspitzen auf ZnSe/CdS-*Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen und CdSe/CdS-*Rod-in-a-Rod*-Nanostrukturen

Um die hier entwickelte Synthese von Nickelspitzen für andere elongierte, chalcogenid-basierten Kern/Schale-Strukturen anzuwenden und damit die Synthese als generellen Synthesepfad für die Herstellung von Nickelspitzen auf verschiedenen Strukturen zu validieren, wurden diese im Folgenden für ZnSe/CdS-DRs und CdSe/CdS-RRs angewendet. Abbildung 5.12 zeigt die Daten zu den hergestellten Strukturen.

Abbildung 5.12a zeigt eine TEM-Aufnahme von ZnSe/CdS-DRs mit Nickelspitzen. Die DRs ohne Nickelspitze wurden von Dr. Jannik Rebmann zur Verfügung gestellt. Erkennbar ist die Verdickung an einem Ende der DRs, die wie in Kapitel 5.1 diskutiert der Position des *Dots* entspricht.^[170] Gegenüber dieser Verdickung haben einige DRs eine dunklere, sphärische Spitze, die dem Nickel zuzuordnen ist. In der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 5.12b sind die Nickelspitzen im Vergleich zu Abbildung 5.8 nur schwer erkennbar und eine Kern/Schale-Struktur lässt sich ebenfalls nicht beobachten. Das lässt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, dass der Spitzendurchmesser mit 5.0 ± 1.0 nm relativ klein ist und daher die Spitze vollständig oxidiert worden sein könnte. Dies ist insbesondere realistisch bei der Berücksichtigung der Dicke der Oxidschicht, die in Kapitel 5.3.3 auf etwa 1.9 nm bestimmt wurde. In der HAADF-STEM-Aufnahme in Abbildung 5.12c ist ebenfalls keine Kern/Schale-Struktur erkennbar.

In der HAADF-STEM-Aufnahme in Abbildung 5.12d sind einige Verdickungen vorhanden, die potentiell Nickelspitzen zugeordnet werden können. In Kombination mit den überlagerten EDX-Karten in Abbildung 5.12e ist die Präsenz von Nickel an einigen Spitzen der DRs erkennbar. Dass einige DRs in der EDX-Karte keine Nickelspitze haben, ist zu erwarten, da die Auswertung ergab, dass 31.5 % der Partikel in der Probe keine Nickelspitze besitzen. Die Position des ZnSe-*Dots* lässt sich anhand einiger schwacher Selenansammlungen bei etwa 1/3 der DR-Länge an der Verdickung, gegenüber der Nickelspitze, errahnen. Die Daten bestätigen, dass sich mit der Nickelsynthese auch auf ZnSe/CdS-DRs Nickel auf den Spitzen abscheiden lässt. Optische und XRD-Daten sind im Anhang in Abbildung A.10 dargestellt. Die Daten decken sich mit den Beobachtungen für die Änderungen durch das Nickelwachstum für die CdSe/CdS/Ni-DRs in den vorhergegangenen Kapiteln.

Abbildung 5.12f zeigt eine TEM-Aufnahme von CdSe/CdS-RRs, die mit Nickelspitzen versehen wurden. Die hier entwickelte Synthese ist daher auch auf weiteren Strukturen anwendbar, die als Schalenmaterial CdS besitzen. Als CdSe/CdS-RRs wurden die Partikel aus Kapitel 5.1 verwendet. Die Spitzengröße beträgt 7.1 ± 0.8 nm, wobei 14 % der RRs

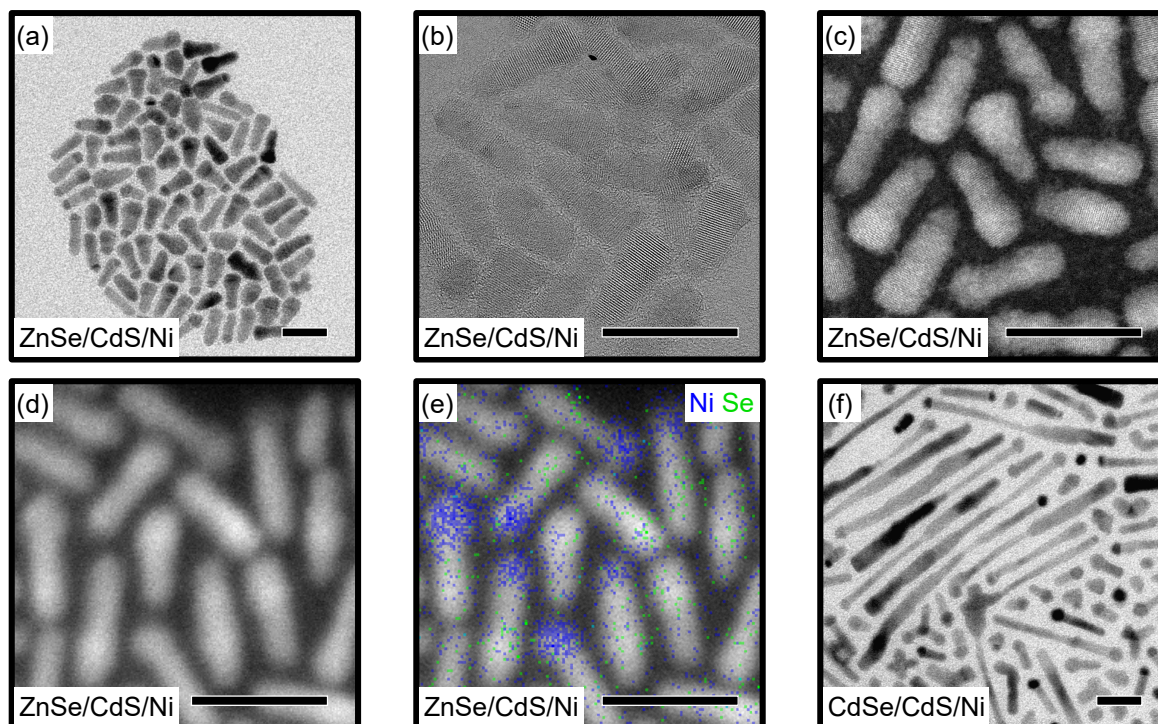


Abbildung 5.12. (a) TEM-Aufnahme, (b) HRTEM-Aufnahme und (c) HAADF-STEM-Aufnahme der ZnSe/CdS/Ni-DRs. (d) HAADF-STEM-Aufnahme der untersuchten ZnSe/CdS/Ni-DRs die in (e) mit einer EDX-Karte überlagert wurde, in der Nickel (blau) und Selen (grün) dargestellt sind. (f) TEM-Aufnahme von CdSe/CdS/Ni-RRs (Maßstabsbalken: 20 nm).

keine Nickelspitzen, 7 % zwei Nickelspitzen und keine Halbleiterpartikel mehr als zwei Metallpartikel auf ihrer Oberfläche besitzen. Die optischen und röntgendiffraktografischen Daten sind im Anhang in A.10 dargestellt, für die ebenso wie für die ZnSe/CdS-DRs typische Veränderungen durch das Nickelwachstum beobachtet wurden. Auffallend ist allerdings die Fluoreszenzzerfallskurve in Abbildung A.10e, die nur wenig durch das Nickelwachstum beeinflusst wurde. Das lässt sich wahrscheinlich auf den großen CdSe-Rod zurückführen, der die Wahrscheinlichkeit des Ladungstransfer des Elektrons in die Metallspitze verringert. Die QY der RRs war sowohl ohne als auch mit Nickelspitzen bei unter 1 %.

5.3.5. Zusammenfassung Synthese von Nickelspitzen auf Dot-in-a-Rod-Nanostrukturen

In diesem Kapitel konnte demonstriert werden, dass erfolgreich Nickelspitzen auf CdSe/CdS-DRs hergestellt werden konnten. Es wurde gezeigt, dass verschiedene Reaktionsparameter und Reaktanden einen Einfluss auf die Bildung der Nickelspitzen haben. Neben Einflüsse der Reaktionszeit auf das Nickelspitzenwachstum, die besonders die Spitzengröße beein-

flusste, wurden im Anhang Einflüsse der Reaktionstemperatur oder des Lösungsmittels beobachtet. Für die Synthese von Nickelspitzen waren, ebenso wie bei der Herstellung der zuvor untersuchten Platinspitzen, 200 °C Reaktionstemperatur notwendig. Als Reduktionsmittel waren sowohl HDD als auch OAm geeignet. Neben des Einflusses des Liganden OAc, besaß besonders TOP eine entscheidende Rolle bei der Nickelspitzenbildung.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, dass mindestens zwei Äquivalente TOP bezogen auf die Stoffmenge der Nickelvorläuferverbindung $\text{Ni}(\text{acac})_2$ nötig waren, um ein quantitatives Nickelwachstum zu ermöglichen. Einerseits wurde die Koordination von je zwei TOP-Molekülen an $\text{Ni}(\text{acac})_2$ vermutet und eine Koordination von TOP an $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mittels NMR nachgewiesen, andererseits eine Relevanz von TOP für die Nukleation von Nickel auf den DRs und weniger für das anschließende Wachstum von Nickel angenommen.

Es wurde mittels HRTEM, sowie HAADF-STEM und EDX sowohl das Wachstum der Nickelspitzen an den DRs als auch die Oxidschicht der Nickelspitzen untersucht. Es wurden diverse Hinweise auf einen Einschluss von Teilen des DRs durch die Nickelspitzen gefunden, wie einerseits eine Längenverkürzung der DRs nach dem Wachstum der Nickelspitzen. Anhand von Daten eines Experiments, wo zuerst Platin und anschließend Nickel auf die gleichen DRs abgeschieden wurde, konnte andererseits eine Ausdehnung der Nickelspitze entlang der Länge der DRs beobachtet werden. Es kam dabei wahrscheinlich zu keiner Legierungsbildung.

Anhand einer Analyse von HAADF-STEM-Aufnahmen von Nickelspitzen wurde eine Dicke der Oxidschicht von 1.9 nm bestimmt, was basierend auf einigen Näherungen etwa 73 % aller Atome in den Nickelspitzen entsprechen würde. Mittels HERFD-XANES-Messungen konnte gezeigt werden, dass eine Oxidschicht auf Nickelspitzen primär aus NiO besteht.

Zuletzt konnte gezeigt werden, dass Nickelspitzen mit der hier vorgestellten Methode sowohl auf ZnSe/CdS-DRs als auch auf CdSe/CdS-RRs wachsen können.

5.4. Synthese von NiPt-Spitzen auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

Nachdem Platin- und Nickelspitzen in den Kapiteln 5.2 und 5.3 als monometallische Spezies hergestellt, charakterisiert und der Einfluss verschiedener Syntheseparameter und Reaktanden auf ihr Wachstum untersucht wurden, wurden die beiden Metalle im folgenden Kapitel kombiniert. Eine Kombination von zwei Metallen als bimetallische Spitze hat in der photokatalytischen HER in der Vergangenheit zu erhöhten H_2 - QY geführt.^[17, 18] Unter basischen Bedingungen weisen NiPt-Legierungen bei der Elektrokatalyse in der Regel höhere HER-Effizienzen als reines Platin auf.^[6–9]

Generell sind bimetallische Metallspitzen als Kern/Schale-Struktur oder als Legierung denkbar. In der Literatur ist die Herstellung von metallischen Kern/Schale-Strukturen durch das Wachstum von zwei unterschiedlichen Metallen nacheinander sowohl bei freistehenden Metallnanopartikeln,^[63–65] als auch auf *Rods* bzw. DRs bekannt.^[16–18, 40, 111] Mehr oder weniger homogene Legierungen von Metallen werden oft durch die parallele Reduktion bzw. Zersetzung beider metallischer Vorläuferverbindungen gleichzeitig hergestellt.^[51, 54–56, 60, 61] Legierungen durch parallele Reduktion sind ebenfalls auf *Rods* bekannt.^[16, 38]

In einigen Fällen führt die nachträgliche Abscheidung eines Metalls auf ein bereits existierendes Metall in Form eines saattvermittelten Ansatzes statt zu einer Kern/Schale-Struktur zu einer Legierung.^[39, 40, 68, 77] Ähnliches wurde hier beobachtet: Durch die Verwendung von DRs mit Nickelspitzen als heterogenen Nukleationskeim konnte nach der Reduktion von Platin eine NiPt-Legierung in der Spitze erhalten werden. Auch wenn NiPt als Spitzenmaterial auf CdS-*Rods* bereits vorgestellt wurde,^[38] wurden keine photokatalytischen Daten gezeigt. Die NiPt-Spitzen von Habas *et al.* wurden entsprechend der Methode von Ahrenstorf *et al.*^[55] durch die zeitgleiche Reduktion von Nickel und Platin hergestellt. Die Kontrolle der Spitzenanzahl war bei der Herstellung begrenzt. Des Weiteren bestanden die Spitzen in Habas *et al.* zum Großteil aus Platin. Durch das aufeinanderfolgende Wachstum von Nickel und Platin lassen sich sehr selektiv NiPt-Spitzen mit einem steuerbaren Platinanteil herstellen. Unter Berücksichtigung der hohen Kosten für Platin sind die vorgestellten NiPt-Spitzen eine vielversprechende Alternative zur Herstellung von kostengünstigeren Cokatalysatoren.

Die hier hergestellten NiPt-Spitzen werden mit den zuvor verwendeten Methoden wie TEM, HRTEM, EDX oder XRD charakterisiert und ihr Bildungsmechanismus wird diskutiert. Wie im vorherigen Kapitel 5.3 gezeigt werden konnte, weisen Nickelspitzen bei Kontakt mit Luft eine Oxidschicht auf. Obwohl bei einer Legierungsbildung eine Oxidschicht stören kann,^[217, 218] findet hier dennoch eine Bildung der NiPt-Legierung statt. In diesem Kapitel soll einerseits gezeigt werden, dass der Abbau einer vorhandenen Oxidschicht auch hier für eine Legierungsbildung entscheidend ist, gleichzeitig soll anhand von

Reaktandenvariationen ermittelt werden, welche Chemikalien maßgeblich an dem Abbau der Oxidschicht beteiligt sind. Weitere Reaktionsparameter und Reaktanden wurden im Anhang in A.5.4 untersucht. Erste Ergebnisse zur photokatalytischen und elektrokatalytischen Aktivität der DRs mit NiPt-Spitzen gegenüber der HER werden in diesem Kapitel gezeigt.

5.4.1. Strukturelle Charakterisierung von NiPt-Spitzen

TEM-Aufnahmen der eingesetzten CdSe/CdS/Ni- und der erhaltenen CdSe/CdS/NiPt-Partikel sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Die Standardsynthese der NiPt-Spitzen erfolgte wie in Kapitel 4.6.4 beschrieben. Beim Vergleich der TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.13a und 5.13b ist erkennbar, dass sich die Metallspitzen der Partikel durch die Abscheidung von Platin verändert haben. Die Spitzengröße ist von 7.3 ± 0.9 nm für die Nickelspitzen auf 8.0 ± 1.0 nm für die NiPt-Spitzen angestiegen. Die Metallspitzen in Abbildung 5.13b wirken weniger sphärisch, sondern stattdessen facettiert und besitzen innerhalb der Spitzen einen inhomogenen Massendickekontrast, sodass die NiPt-Spitzen oft außen dunkler als innen erscheinen, was auf eine inhomogene Zusammensetzung der entstandenen Metallspitzen hindeutet.

Abbildung 5.13c zeigt eine HRTEM-Aufnahme der NiPt-Spitzen auf den DRs. Die leichte Facettierung ist weiterhin erkennbar, allerdings sind die Kristallfacetten nicht perfekt ausgeprägt. Eine FFT-Analyse von 20 NiPt-Spitzen anhand von HRTEM-Aufnahmen ergab, dass die Netzebenenabstände sich oft zwischen Nickel und Platin bewegen. Das ist ein erster Hinweis auf eine mögliche Legierungsbildung in den Metallspitzen.

Die NiPt-Spitzen besitzen häufig eine bestimmte Stapelrichtung der Kristallebenen. Abbildung 5.13d zeigt eine HRTEM-Aufnahme von NiPt-Spitzen mit der Stapelung der Ebenen entlang der [002]-Richtung des CdS und relativ dazu die Stapelung in [200]-Richtung. Die Abbildung zeigt 5.13e zeigt ebenfalls eine HRTEM-Aufnahme von DRs mit NiPt-Spitzen, inklusive der Stapelung der Ebenen in [002]-Richtung des CdS und der Stapelung in [111]-Richtung des NiPt. Dabei ist die Stapelung in [111]-Richtung des NiPt nahezu parallel zu der Stapelung in [002]-Richtung des CdS. Die Stapelung in [200]-Richtung des NiPt ist dementsprechend zur [111]-Richtung gekippt. Teilweise sind allerdings auch NiPt-Spitzen vorhanden, deren Kristallstruktur vermutlich aufgrund ihrer Ausrichtung relativ zum Elektronenstrahl nicht identifizierbar ist^[219] und welche, die polykristallin erscheinen. Die Stapelung der Kristallebenen der NiPt-Spitzen relativ zum CdS entsprach überwiegend der Stapelrichtung der Kristallebenen der Nickelspitzen (Vgl. Kapitel 5.3.3).

Abbildung 5.13f zeigt eine HAADF-STEM-Aufnahme der DRs mit NiPt-Spitzen. Die NiPt-Spitzen weisen in der HAADF-STEM-Aufnahme in der Regel einen helleren Bereich außen und einen dunkleren Bereich innerhalb der Spitzen auf, sodass sie Ähnlichkeit

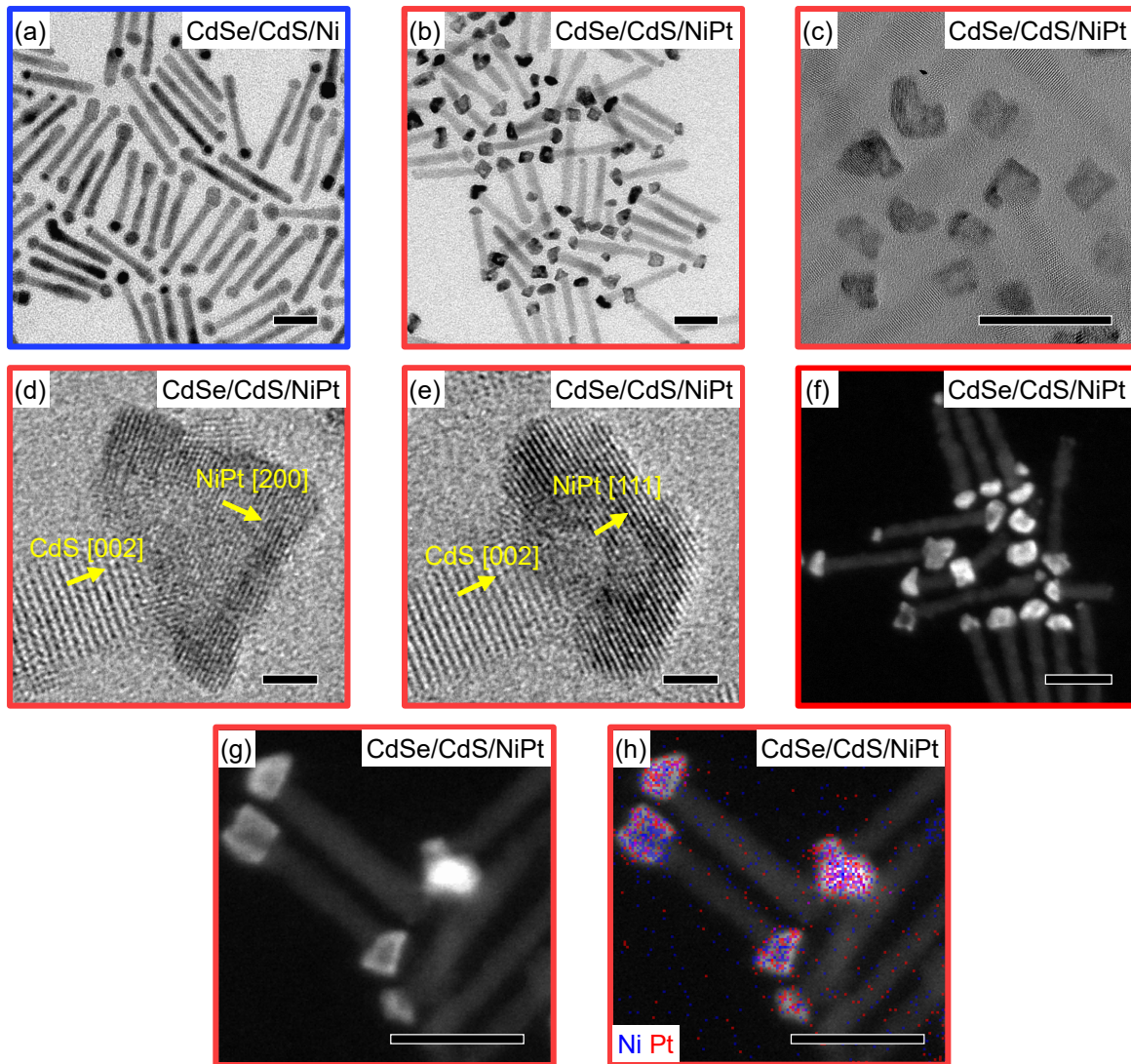


Abbildung 5.13. (a) TEM-Aufnahme der CdSe/CdS/Ni-DRs vor der NiPt-Synthese. (b) TEM-Aufnahme und (c) HRTEM-Aufnahme der DRs mit NiPt-Spitzen, hergestellt aus den Partikeln in Abbildung (a) (Maßstabsbalken: 20 nm). HRTEM-Aufnahmen der NiPt-Spitzen mit in gelb markierten Stapelungen (d) der CdS-Ebenen in [002]- und der NiPt-Ebenen in [200]-Richtung und (e) der CdS-Ebenen in [002]- und der NiPt-Ebenen in [111]-Richtung (Maßstabsbalken: 2 nm). (f) HAADF-STEM-Aufnahme, (g) HAADF-STEM-Aufnahme mit (h) dazugehöriger EDX-Karte der DRs mit NiPt-Spitzen mit der Elementverteilung für Nickel (blau) und Platin (rot) (Maßstabsbalken: 20 nm).

mit einer Kern/Schale-Struktur besitzen. Damit ist die Helligkeitsverteilung im HAADF-STEM bei den NiPt-Spitzen umgekehrt zu der bei den Nickelspitzen (Vgl. Kapitel 5.3.3). Da die Helligkeit im HAADF-STEM von der Kernladungszahl Z abhängt,^[163] erscheinen Bereiche mit schweren Atomen heller als Bereiche, in denen leichtere Atome sind. Daher ist die HAADF-STEM-Aufnahme ein Hinweis darauf, dass das Platin bevorzugt in den äußeren Bereichen der Spitzen lokalisiert ist. Vereinzelt sind auch kleine, helle Partikel an der Oberfläche der DRs erkennbar, die wahrscheinlich neu nukleiertem Platin zugeordnet

werden können. Der Anteil der DRs mit zwei oder mehr Metallpartikeln auf ihrer Oberfläche ist von den DRs mit Nickelspitzen mit 55.5 % auf 65.5 % für die mit NiPt-Spitzen angestiegen, sodass Platinpartikel wahrscheinlich neu entstanden sind.

Abbildungen 5.13g und 5.13h zeigen eine HAADF-STEM-Aufnahme und die dazugehörige EDX-Karte der Verteilung der Elemente Nickel und Platin. Erkennbar ist in Abbildung 5.13h, dass sich Platin und Nickel ausschließlich in der Metallspitze befinden und nicht über den ganzen DR verteilt vorliegen. Gleichzeitig sind innerhalb der meisten Metallspitzen beide Elemente vorhanden, was ebenfalls ein Indiz für eine Legierung ist. Anhand der EDX-Daten bewegt sich der Anteil des Platins zwischen 41 % und 56 % relativ zur Summe der Anteile aus Nickel und Platin.

Anhand der Beobachtungen aus TEM-, HRTEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen sowie der EDX-Karte kann geschlossen werden, dass höchstwahrscheinlich eine Legierung von Nickel und Platin vorliegt, allerdings der Kern der Metallspitzen tendenziell mehr Nickel und die Schale der Metallspitzen mehr Platin enthält, also annähernd eine Kern/Schale-Struktur vorliegt.

Zur Verdeutlichung der Verteilung von Nickel und Platin in den NiPt-Spitzen sind in Abbildung A.14a bzw. A.14b im Anhang je die HAADF-STEM-Aufnahmen und die dazugehörigen EDX-Karten von Nickel bzw. Platin aus Abbildung 5.13h getrennt voneinander gezeigt. Wie in Kapitel 5.3.3 bei der Analyse der Schwefelkarte von Nickelspitzen, konnte bei DRs mit NiPt-Spitzen Schwefel in der Spitze beobachtet werden, dessen genaue Ursache unbekannt ist. Die entsprechende Schwefelkarte ist in Abbildung A.14c im Anhang gezeigt.

Es wurde eine EELS-Analyse innerhalb des Praktikums des Moduls CHE131 von René Rudolph unter der Aufsicht von Dr. Charlotte Ruhmlied durchgeführt. Die EELS-Daten belegen, dass in den NiPt-Spitzen primär Ni^0 vorliegt, also eine Oxidschicht wie in Kapitel 5.3.3 beobachtet nicht mehr vorhanden ist. Die dazugehörigen EELS-Daten sind im Anhang in Abbildung A.13a und A.13b gezeigt und im Abschnitt A.5 erläutert. Eine unterdrückte Bildung von NiO durch die Legierung von Nickel mit Platin kann erwartet werden.^[211]

Die Extinktionsspektren und PL-Spektren in Abbildung A.16a im Anhang zeigen, dass durch den steigenden Metallanteil aufgrund des Platins die Extinktion zunehmend über den gesamten optischen Bereich anstieg und die PL verringert wurde, was sich mit den Beobachtungen der vorherigen Kapitel deckt. Eine Abnahme von $\tau_{\text{ave,A}}$ konnte aus den Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung A.16b im Anhang ermittelt werden.

Die Herstellung von NiPt-Spitzen ist ebenfalls auf ZnSe/CdS-DRs sowie CdSe/CdS-RRs möglich. Während die ZnSe/CdS/NiPt-DRs im Anhang in Abbildung A.15 gezeigt sind, werden die CdSe/CdS/NiPt-RRs in Kapitel 5.6 vorgestellt.

5.4.2. Bildung von NiPt-Spitzen

Um den Verlauf der Bildung der NiPt-Spitzen an CdSe/CdS-DRs zu untersuchen, wurden während der Herstellung von NiPt-Spitzen Aliquots entnommen. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um die selben Proben aus dem Kapitel 5.4.1, mit der CdSe/CdS/Ni-Probe in Abbildung 5.13a (0 min) und dem finalen Produkt CdSe/CdS/NiPt aus Abbildung 5.13b bis 5.13f (7 min). Die TEM-Aufnahmen der Aliquots zwischen 1 min und 5 min sind in Abbildung 5.14 dargestellt.

Werden die TEM-Aufnahmen der Probe mit den Nickelspitzen in Abbildung 5.13a mit den TEM-Aufnahmen der Aliquots der ersten 2 min in Abbildung 5.14a bis 5.14b verglichen, zeigt sich, dass sich die Spitzen innerhalb der ersten 2 min der Reaktion kaum verändert haben. In Abbildung 5.14b sind erste Metallspitzen beobachtbar, die auf Platinwachstum hindeuten. Bei 3 min Reaktionszeit sind in Abbildung 5.14c erste Spitzen erkennbar, die deutlich den NiPt-Spitzen im finalen Produkt (7 min) in Abbildung 5.13b ähneln, also einen veränderten Kontrast und eine Facettierung aufweisen. Der Anteil der DRs mit Metallspitzen, die dem finalen Produkt nach 7 min ähnlich sehen, nimmt bis 4 min Reaktionszeit (Abbildung 5.14d) zu, bis nach 5 min Reaktionszeit (Abbildung 5.14e) nahezu keine Metallspitzen mehr vorhanden sind, die ähnlich wie Nickelspitzen erscheinen. Nach 7 min Reaktionszeit sind keine Spitzen mehr auffindbar, die Nickelspitzen ähneln.

Anhand der Daten ist anzunehmen, dass erst nach 2 min die Bildung der NiPt-Spitzen beginnt. Der Anteil der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl änderte sich im Laufe der Reaktion, wie im Anhang in Abbildung A.16c gezeigt. Direkt nach der Injektion nimmt der Anteil der DRs mit zwei Metallspitzen ab, was eventuell auf Ätzprozesse zurückgeführt werden könnte. Gleichzeitig ändert sich der Spitzendurchmesser während der Reaktion kaum und schwankt bis zu einer Reaktionszeit von 5 min nur leicht, wie in Abbildung A.16d im Anhang dargestellt ist. Ab 5 min Reaktionszeit steigt der Durchmesser an, parallel zu der Umwandlung der meisten Nickelspitzen zu NiPt. Dass der Durchmesser nur leicht schwankt, entkräftet den Verdacht von starken Ätzprozessen während der Reaktion, dennoch werden die Ätzprozesse in Kapitel A.5.3 im Anhang diskutiert. Neben TEM kann die Bildung der NiPt-Spitzen auch mittels XRD verfolgt werden.

Abbildung 5.15a zeigt die XRD-Diffraktogramme der Proben vor der Reaktion (0 min), der Aliquots (1 min bis 5 min) und dem finalen Produkt (7 min). In den XRD-Diffraktogrammen ist erkennbar, dass, ähnlich wie bei den TEM-Aufnahmen, in den ersten 2 min Reaktionszeit keine offensichtliche Änderung vorhanden ist. Ab 3 min Reaktionszeit wächst eine Schulter zwischen den (111)-Reflexionen von Platin und Nickel. Die Position der erkennbaren Schulter wurde durch eine Anpassung mittels Gaußfunktionen bestimmt. Die Schulter zwischen den (111)-Reflexionen von Platin und Nickel befindet sich bereits nach 4 min Reaktionszeit bei 41.4° und verschiebt sich auch nach 5 min und 7 min Reaktionszeit nicht weiter. Bei 3 min Reaktionszeit befand sie sich etwa bei 41.9° . Bei der

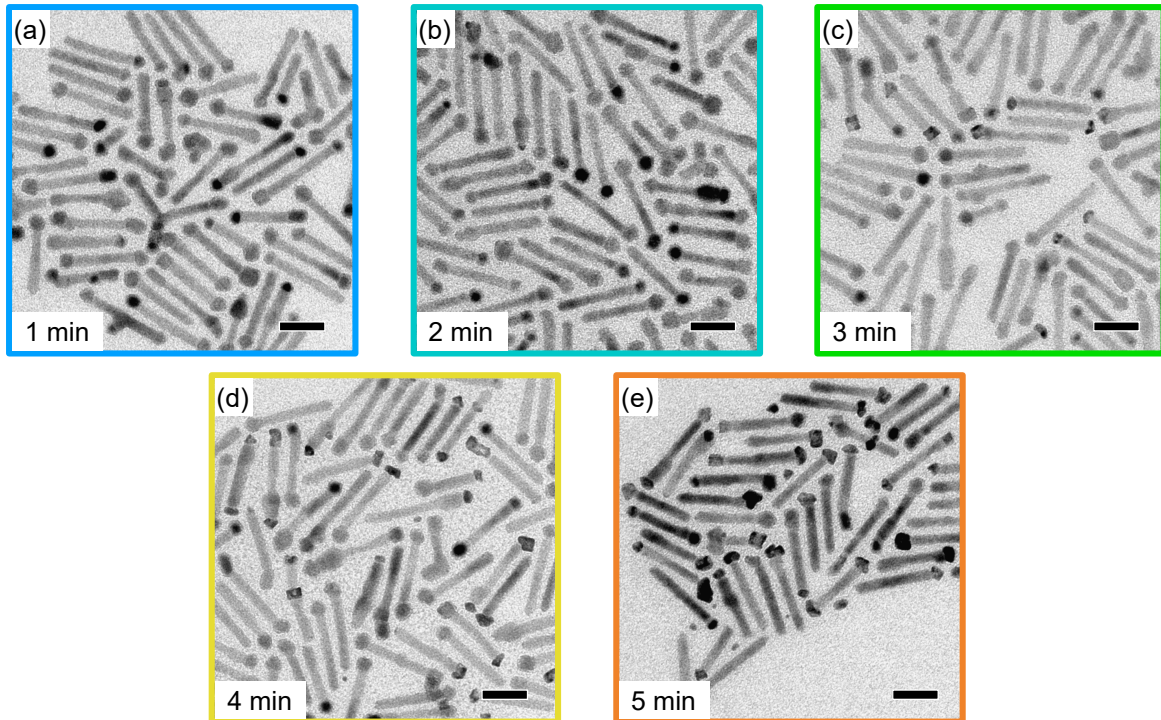


Abbildung 5.14. (a) bis (e) TEM-Aufnahmen der Aliquots während des NiPt-Wachstums zwischen 1 min und 5 min (Maßstabsbalken: 20 nm).

Ausbildung einer Legierung von Nickel und Platin ist der Netzebenenabstand der jeweiligen Ebenen abhängig von der Zusammensetzung zwischen Nickel und Platin,^[220] was sich entsprechend in der XRD widerspiegelt. Aufgrund der Entstehung der Reflexion bei 41.4° bzw. 41.9° kann von einer Legierungsbildung ausgegangen werden. XRD-Daten von Legierungen aus Nickel und Platin können mittels dem Gesetz von Vegard charakterisiert werden,^[55, 62, 211, 220] wobei damit die Verhältnisse der Metalle innerhalb der Legierung bestimmt werden können. Das Gesetz von Vegard ist in Kapitel 3.3 erläutert. Eine mögliche Schulter zwischen den (200)-Reflexionen von Platin bzw. Nickel ist aufgrund der vorhandenen Reflexionen von CdS in der Abbildung nicht sichtbar.

Für die Proben zwischen 4 min und 7 min Reaktionszeit ergibt sich anhand des Gesetzes von Vegard ein Anteil von 37 % Nickel und 63 % Platin innerhalb der Legierung, für das Aliquot bei 3 min ein Anteil von 48 % Nickel und 52 % Platin. Da sich das Maximum der Reflexion des NiPt ab 4 min Reaktionszeit nicht mehr verschiebt, sondern nur noch seine Intensität steigt, kann davon ausgegangen werden, dass sich nach 4 min nicht die Zusammensetzung der Legierung abhängig von der Reaktionszeit, sondern nur der Volumenanteil der Legierung innerhalb der Metallspitze erhöht. Der Platinanteil in der Legierung ist stattdessen insbesondere mit der eingesetzten Menge der Platinvorläuferverbindung steuerbar, wie im Rahmen der Parameter- und Reaktandenvariation im Anhang in Kapitel A.5.4 dargestellt ist.

Durch die Differenzbildung des Diffraktogramms des Aliquots bei 15 s Reaktionszeit mit den Diffraktogrammen der Proben zwischen 1 min und 7 min, dargestellt in Abbildung 5.15b, kann die Legierungsbildung besser verfolgt werden. Es wurde nicht das Diffraktogramm der eingesetzten Nickelprobe (0 min) von den Diffraktogrammen der Proben ab 1 min Reaktionszeit abgezogen, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Reaktionslösung Einfluss auf beispielsweise die Struktur der Partikel genommen hat. Das Aliquot nach 15 s Reaktionszeit hatte anhand der TEM-Auswertung die gleichen Dimensionen wie die eingesetzte Nickelprobe, befand sich aber zumindest kurzzeitig in der Reaktionslösung. Variationen in der Basislinie in Abbildung 5.15b wurden auf die Reflexionen des CdS zurückgeführt. In Abbildung 5.15b ist erkennbar, dass sich nach 3 min Reaktionszeit die (111)- und die (200)-Reflexionen des NiPt bilden. Ab 3 min Reaktionszeit ist zusätzlich erkennbar, dass die (111)- und die (200)-Reflexion des unlegierten Nickels aufgrund der Legierungsbildung mit Platin abnehmen. Die Position der (111)-Reflexion befand sich bei etwa 41.5° , was einem Platinanteil in der Legierung von 61 % entsprechen würde. Die Position der (200)-Reflexion ist in Abbildung 5.15b erkennbar und befindet sich bei etwa 48.2° , was etwa 62 % Platin entspräche. Es wurde nur eine geringe Abweichung der Platinanteile in der Legierung (63 % im Vergleich zu 61 % bzw. 62 %) beobachtet, bestimmt direkt aus den Diffraktogrammen in Abbildung 5.15a bzw. aus der Differenz der Diffraktogrammen in Abbildung 5.15b. Daher wurde für die folgenden XRD-Diffraktogramme zur Bestimmung des Platinanteils in der Legierung die Position der NiPt-Schulter ähnlich wie für die Diffraktogramme in Abbildung 5.15a direkt mittels Gauß-Anpassung bestimmt.

Weder in Abbildung 5.15a noch 5.15b waren Reflexionen für reines Platin erkennbar. Falls eine Reflexion für Platin vorhanden wäre, wäre sie neben der breiten Bande der Legierung wahrscheinlich nicht ersichtlich. Da sich, wie in Kapitel 5.3.1 diskutiert, die (111)- und (200)-Reflexionen des reinen Nickels mit jeweils den (110)- und (112)-Reflexionen des CdS überlagern, kann hier keine Aussage dazu getroffen werden, ob oder wie viel unlegiertes Nickel in der Probe nach NiPt-Bildung noch vorhanden ist. Werden die Anteile von Platin (63 % bzw. 61 %), bestimmt anhand der XRD-Daten, mit den Platinanteilen aus den EDX-Daten in Kapitel 5.4.1 (41 bis 56 %) verglichen, ist auffällig, dass sich die Platinanteile leicht unterscheiden. Das könnte ein Hinweis auf unlegiertes Nickel sein, was für die hier untersuchten Strukturen mittels XRD und dem Gesetz von Vegard nicht erfasst werden könnte, mittels EDX hingegen schon. Dabei wäre unlegiertes Nickel beispielsweise im Kern der NiPt-Spitzen denkbar, da er anhand der EDX-Karten besonders nickelreich erschien. Berücksichtigt werden muss auch, dass für die EDX-Karten nur wenige Partikel analysiert werden konnten, während im XRD der Einfluss von wesentlich mehr Partikeln Relevanz hat. Aufgrund der Tatsache, dass die Standardabweichung der Spitzengröße alleine mehr als 10 % betrug, wären daher Abweichungen der Platingehälter, bestimmt mittels EDX, von den realen Platingehältern in der Probe denkbar. Eine graduelle Legierung könnte ebenfalls zu Abweichungen des realen Platinanteils zu dem mittels des

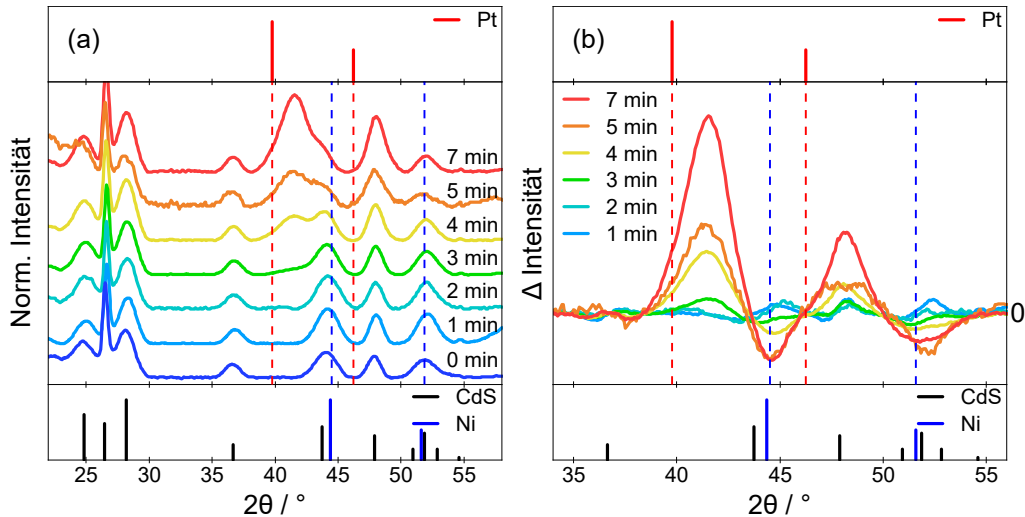


Abbildung 5.15. (a) XRD-Diffraktogramme der Ausgangsprobe CdSe/CdS/Ni (0 min), der entnommenen Aliquots (1 min bis 5 min) und dem finalen Produkt CdSe/CdS/NiPt (7 min). (b) Differenz der XRD-Diffraktogramme der Aliquots/dem finalen Produkt und dem Diffraktogramm des Aliquots bei 15 s Reaktionszeit. Alle Diffraktogramme wurden auf die Intensität der (102)-Reflexion des CdS normiert. Die gestrichelten Linien entsprechen den (111)- und den (200)-Reflexionen des Nickels (blau) bzw. des Platins (rot). Enthalten sind die Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802).

Gesetzes von Vegard bestimmten Anteils führen.^[211]

Um die Entstehung der NiPt-Legierung detaillierter zu untersuchen, wurden von dem Aliquot nach 3 min Reaktionszeit HRTEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen sowie EDX-Karten erstellt. Innerhalb der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 5.16a ist erkennbar, dass eine Mischung aus Spitzen vorliegt, die eher Nickel ähneln, gleichzeitig sind Spitzen vorhanden, die wie NiPt erscheinen. Die Metallspitzen in der HAADF-STEM-Aufnahme in Abbildung 5.16b zeigen Unterschiede in der Helligkeit und damit auch Unterschiede in der durchschnittlichen Kernladungszahl Z an den entsprechenden Positionen. Viele Spitzen haben eine Kern/Schale-Optik, wobei besonders eine Spitze durch ihre Helligkeit herausstricht. In dieser Spitze ist neben Nickel wahrscheinlich Platin, sodass sie heller erscheint, während die anderen Spitzen nur aus Nickel inklusive Oxidschicht bestehen.

Die Abbildungen 5.16c und 5.16d zeigen eine HAADF-STEM-Aufnahme und die dazugehörige überlagerte EDX-Karte. Erkennbar ist, dass Metallspitzen, die im HAADF-STEM heller erscheinen, laut EDX-Karte tatsächlich Platin und Nickel bzw. NiPt, während dunklere Spitzen nur Nickel enthalten. Vereinzelt kommen aber auch reine Platinpartikel an der Halbleiteroberfläche vor. In keiner der TEM-Aufnahmen ist ein klar erkennbares Zwischenprodukt zwischen reinem Nickel und NiPt erkennbar. Ein hypothetisches Zwischenprodukt wäre beispielsweise, dass das Platinwachstum lokal mit einzelnen Platinpartikeln

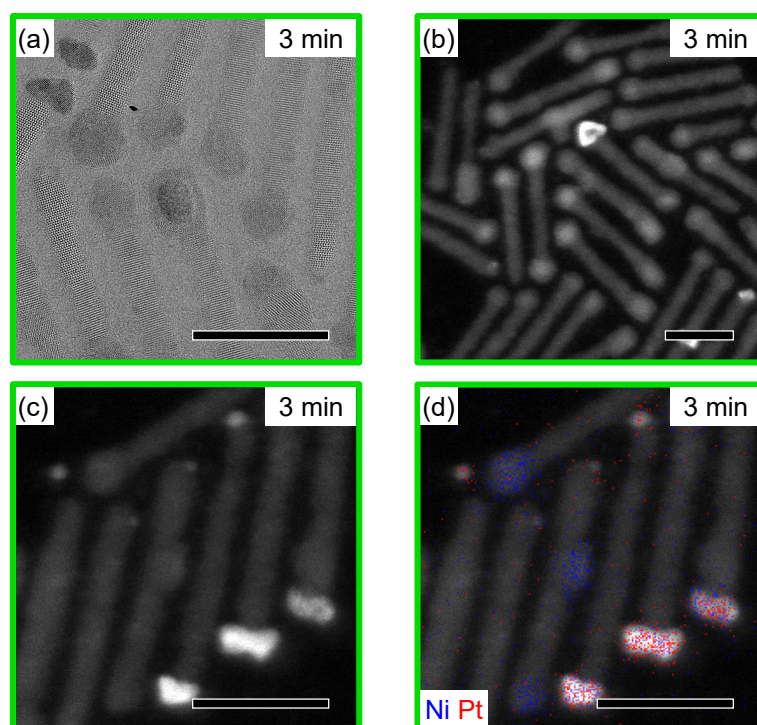


Abbildung 5.16. (a) HRTEM-Aufnahme, (b) HAADF-STEM-Aufnahme, (c) HAADF-STEM-Aufnahme und dazugehörige überlagerte EDX-Karte (d) mit der Elementverteilung Nickel (blau) und Platin (rot) für die Partikel des bei 3 min Reaktionszeit entnommenen Aliquots beim NiPt-Wachstum (Maßstabsbalken: 20 nm).

auf der Nickeloberfläche startet. Das Fehlen eines Zwischenprodukts könnte ein Indiz dafür sein, dass, sobald Platin nukleieren kann, die Nukleation und damit verbunden die Legierungsbildung unmittelbar und überall an der Oberfläche der Nickelspitze gleichzeitig stattfinden. Vereinzelt sind in Abbildung 5.16c bzw. 5.16d auch reine, kleinere Platinpartikel an der Oberfläche der DRs erkennbar. Eine EELS-Analyse der Partikel, dargestellt im Anhang in Abbildung A.13a bzw. A.13b und diskutiert in Abschnitt A.5, offenbart sowohl die Präsenz von Ni^{2+} als auch von Ni^0 . Das ist im Einklang mit den Beobachtungen für Abbildung 5.16.

Zusammenfassend wurde anhand der Abbildungen 5.14 bis 5.16 Folgendes beobachtet: Innerhalb der ersten 2 min Reaktionszeit fand keine erkennbare Reaktion statt. Ab etwa 2 min Reaktionszeit begannen die ersten Metallspitzen NiPt-Legierungen zu bilden, dessen Entstehung mittels TEM und XRD verfolgt werden konnte. Dabei waren keine Zwischenprodukte an den Metallspitzen erkennbar, sondern es lagen entweder Nickelspitzen inklusive Oxidschicht oder aber NiPt-Spitzen vor. Der Anteil der DRs mit NiPt-Spitze nahm mit der Reaktionszeit weiter zu, bis nach spätestens 7 min Reaktionszeit keine reinen Nickelspitzen mehr vorhanden waren. Die Reaktion lässt sich daher in einen Reaktionsabschnitt vor und einen nach dem Start der NiPt-Bildung einteilen.

Die NiPt-Bildung startete für jede Nickelspitze zu einem individuellen Zeitpunkt. Daher können Prozesse in der Reaktionslösung wahrscheinlich nicht verantwortlich für den

jeweiligen Startpunkt der NiPt-Bildung sein. Stattdessen finden höchstwahrscheinlich direkt an den Partikeln Prozesse statt, die nach Abschluss einer Platin-nukleation und anschließend eine Legierungsbildung ermöglichen. Dennoch ist an den Partikeln anhand der gezeigten Daten vor Start der Nukleation von Platin keine Veränderung erkennbar. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Oxidschichten der Nickelspitzen die Platin-nukleation verzögern und diese während der Reaktion abgebaut werden. Für Nickelspitzen sind Abbauprozesse an der Oxidschicht, die im Rahmen der Reaktion vor dem Start der NiPt-Bildung stattfanden, nach Aufarbeitung unter Luftkontakt allerdings nicht mittels TEM beobachtbar, weil die Nickelspitzen bei der Aufarbeitung erneut oxidieren. Anhand der hier gemachten Beobachtungen werden die beiden Reaktionsabschnitte in zwei hypothetische Prozesse aufgeteilt:

1. Abbau der Oxidschicht (0-5 min)
2. Nukleation von Platin und Legierungsbildung (2-7 min)

Um die aufgestellten Hypothesen weitergehend zu untersuchen, wurden im Folgenden DRs mit Nickelspitzen verwendet, die nach der Herstellung, wie in Kapitel 4.6.2 beschrieben, unter inerten Bedingungen aufgearbeitet und gelagert wurden und daher keine Oxidschicht aufweisen sollten. Während der NiPt-Synthese wurden ebenfalls Aliquots zu unterschiedlichen Reaktionszeiten entnommen. Abbildung 5.17 zeigt die TEM-Aufnahmen der DRs mit Nickelspitzen vor der NiPt-Synthese, des Aliquots bei 15 s und des Aliquots bei 3 min. Werden Abbildung 5.17a bis 5.17c verglichen, ist ersichtlich, dass sich die Metallspitzen über die Reaktionszeit verändert haben und sich NiPt gebildet hat. Die Partikel in Abbildung 5.17b belegen, dass die Nukleation von Platin ohne Oxidschicht auf dem Nickel quasi initial startet, wobei dort bereits nach 15 s Reaktionszeit etwa 50 % der Spitzen NiPt ähneln. Dabei ist die NiPt-Bildung in Abbildung 5.17a vor allem durch den inhomogenen Kontrast an den Metallspitzen erkennbar, weil die Nickelspitzen vor der Reaktion ebenfalls teilweise facettiert wirken. Nach 3 min Reaktionszeit sind keine Metallspitzen mehr vorhanden, die Nickelspitzen ähneln (Abbildung 5.17c).

Im Gegensatz zu den Nickelspitzen in Abbildung 5.17a wirken Nickelspitzen, die während der Aufarbeitung und Lagerung unter Luftkontakt waren, eher sphärisch (Vgl. Abbildung 5.13a in Kapitel 5.4.1). Die DRs mit Nickelspitzen in Abbildung 5.17a standen nur zur Präparation des TEM-Netzchens und bis zur Untersuchung mittels TEM unter Luftkontakt. Möglicherweise tendieren eingetrocknete Nickelspitzen weniger dazu Oxidschichten auszubilden. Gleichzeitig könnte die Probe hier Hinweise darauf geben, dass Nickelspitzen ohne Oxidschicht bereits facettiert sein könnten, und NiPt sich entsprechend bevorzugt epitaktisch auf dem Nickel bildet.

Die nahezu initiale Platinabscheidung innerhalb der Probenreihe, gezeigt in Abbildung

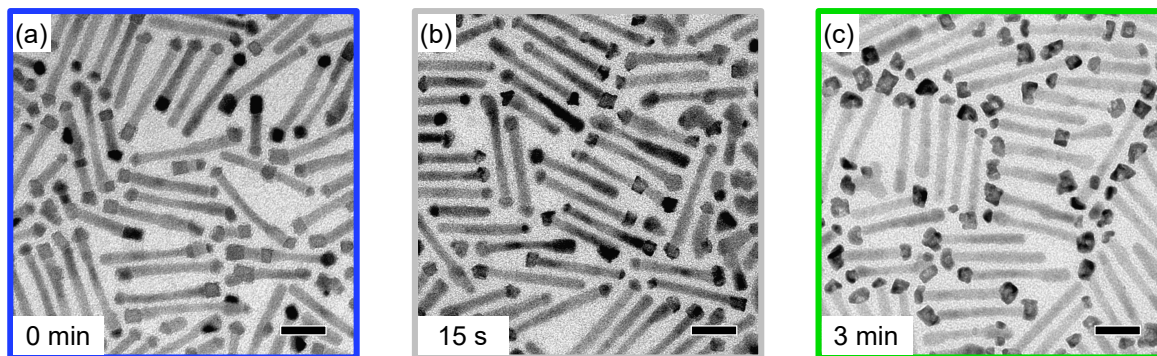


Abbildung 5.17. (a) TEM-Aufnahmen von Nickelspitzen, die unter inerten Bedingungen hergestellt, aufgearbeitet und gelagert wurden, vor der NiPt-Synthese (0 min). TEM-Aufnahmen von Aliquots bei der NiPt-Herstellung bei (b) 15 s Reaktionszeit sowie (c) bei 3 min Reaktionszeit, hergestellt mit den Nickelspitzen in (a). (Maßstabsbalken: 20 nm).

5.17, erklärt, wieso mittels TEM in Abbildung 5.16 keine Zwischenprodukte zwischen dem Abbau der Oxidschicht und dem Start der NiPt-Bildung in der Reaktion beobachtet werden konnten. Weitere TEM- und HRTEM-Daten inklusive Auswertung der Proben in Abbildung 5.17a sind im Anhang in Abbildung A.17 bzw. A.18 gezeigt. Da der Durchmesser der Metallspitzen während der Reaktion nicht abnahm, kann ein starkes Ätzen der Nickelspitzen hier ebenfalls ausgeschlossen werden. Gleichzeitig nimmt der Spitzendurchmesser parallel zur Umwandlung der meisten Nickelspitzen zu NiPt-Spitzen nach 1.5 min zu. Die TEM, HRTEM- und HAADF-STEM-Daten belegen ebenfalls eine Kern/Schale-Struktur der NiPt-Spitzen.

Für die Aliquots und dem finalen Produkt, deren TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.17 bzw. A.17 dargestellt sind, wurden SAED-Daten aufgenommen, die in Abbildung A.19 gezeigt sind. Dort ist erkennbar, dass bei etwa 41.4° nach 30 s Reaktionszeit ein Signal ansteigt, welches wahrscheinlich der (111)-Reflexion des NiPt zugeordnet werden kann. Der Platinanteil wäre in der Legierung anhand der SAED-Daten bei 63 %. Damit startete die erkennbare Legierungsbildung auch anhand der SAED-Daten früher als für die Nickelspitzen mit Oxidschicht (Vgl. 5.15). Auffällig ist, dass das Signal bei 41.4° noch nicht bei 15 s ansteigt, obwohl anhand von TEM-Daten unmittelbar Platin abgeschieden wird. Das könnte daran liegen, dass der Volumenanteil vom NiPt kurz nach dem Start der Reaktion zu gering ist, um in SAED-Daten erkennbar zu sein. Mittels XRD wurde der Platinanteil in der Legierung des finalen Produkts (7 min Reaktionszeit) auf 65 % bestimmt, was ähnlich zu dem mittels SAED bestimmten Platinanteil ist. Damit ist der Platinanteil ähnlich zu dem Platinanteil für die NiPt-Spitzen, hergestellt aus der DR/Ni-Probe, die vor der NiPt-Synthese Luft ausgesetzt wurde.

Anhand der EDX-Daten wurde der Platinanteil des finalen Produkts relativ zur Summe der Anteile aus Nickel und Platin auf zwischen 57 % und 61 % bestimmt. Das ist niedriger als der mittels XRD bestimmte Anteil. Das deutet ebenfalls auf unlegiertes Nickel im

Kern hin. Ähnliches wurde für die NiPt-Spitzen in Kapitel 5.4.1 bereits beobachtet.

5.4.3. Abbau der Oxidschicht

5.4.3.1. Notwendigkeit des Abbaus der Oxidschicht

Wie in Kapitel 5.3.3 untersucht, bilden die Nickelspitzen eine Oxidschicht aus, die bei chemischen Reaktionen wie beispielsweise dem GE mit Platinkationen stören kann.^[217, 218] Die Oxidschicht scheint auch der Grund sein, wieso die Reaktion mit dem Platin an oxidierten Nickelspitzen erst einige Minuten nach Injektion beginnt, obwohl die Legierungsbildung rapide stattfindet, sobald sie startet. Gleichzeitig wäre der Abbau einer Oxidschicht an reinen Nickelspitzen während der Reaktion durch den Kontakt mit Luft nach der Reaktion unsichtbar, da sie sich nach der Reaktion unter Lufteinwirkung wieder aufbaut.

Da, wie in Kapitel 5.4.2 diskutiert, der Spitzendurchmesser während der Reaktion eher leicht zunimmt, sind Ätzprozesse höchstwahrscheinlich nicht für den Abbau der Oxidschicht verantwortlich. Daher handelt es sich stattdessen möglicherweise um Reduktionsprozesse, sodass nach Abschluss des Oxidschichtabbaus eine Ni⁰-Oberfläche vorliegt.

Um zunächst die Notwendigkeit des Abbaus der Oxidschicht für die NiPt-Bildung zu untersuchen, wurden vier Reaktionen durchgeführt. Eine Probe mit Nickelspitzen wurde wie in Kapitel 4.6.2 bzw. 5.3.3 beschrieben unter Luftausschluss aufgearbeitet und vor der Reaktion in zwei Teile geteilt: Der erste Teil wurde 24 h vor dem Start der Reaktion einige Minuten Luft ausgesetzt und anschließend bis zur Reaktion verschlossen gelagert, der zweite Teil wurde unter Stickstoffatmosphäre gelagert und sollte daher keine Oxidschicht besitzen. Anschließend wurde die NiPt-Synthese durchgeführt. Dabei wurden zwei Reaktionen nach Standardsynthese für NiPt realisiert, wobei eine mit der oxidschichtfreien DR/Ni-Probe durchgeführt wurde. Bei den anderen beiden Reaktionen wurden ebenfalls je der eine Teil der DR/Ni-Probe mit Oxidschicht oder der andere Teil ohne Oxidschicht auf den Nickelspitzen verwendet, allerdings wurden die designierten Reduktionsmittel OAm und HDD weggelassen, um eine Reduktion der Oxidschicht zu unterbinden. OAm^[112, 221, 222] und HDD^[45, 57, 197, 223] sind in der Literatur als Reduktionsmittel für Metallkationen bekannt. TEM-Aufnahmen der entsprechenden Proben, hergestellt mit Nickelspitzen mit Oxidschicht, sind in den Abbildungen 5.18a bis 5.18b, die entsprechenden XRD-Diffraktogramme sind in Abbildung 5.18c und TEM-Aufnahmen der Proben, synthetisiert mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht, sind in den Abbildungen 5.18d bis 5.18e gezeigt.

Abbildung 5.18a enthält eine TEM-Aufnahme der nach NiPt-Standardsynthese hergestellten Partikel (Ox., Red.). In der Reaktionslösung waren die Reduktionsmittel OAm und HDD vorhanden und die Nickelspitzen waren oxidiert. Die Spitzengröße bewegt sich bei 8.4 ± 1.3 nm und ist damit größer als die der eingesetzten Nickelspitzen mit

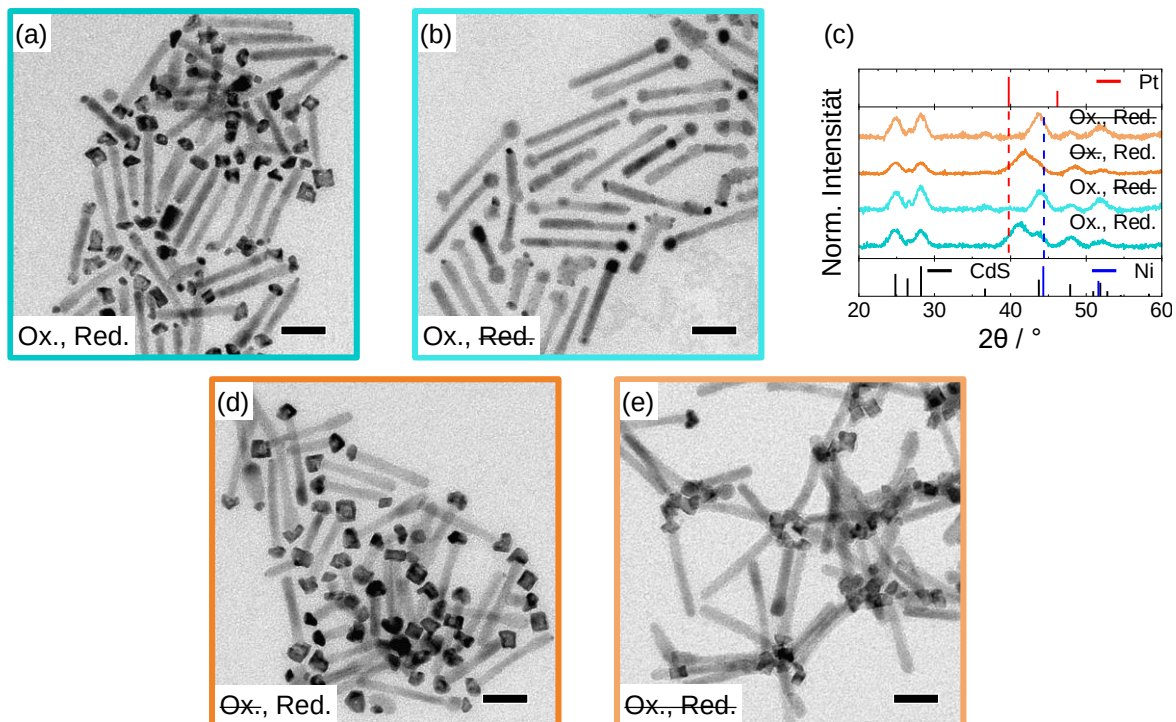


Abbildung 5.18. TEM-Aufnahmen von (a) DRs NiPt-Spitzen aus Nickelspitzen mit Oxidschicht (Ox.), hergestellt mit den Reduktionsmitteln (Red.) OAm und HDD (Ox., Red.), und (b) DRs mit Nickelspitzen mit Oxidschicht, die ohne Reduktionsmittel einer Platinsynthese unterzogen wurden (Ox., Red.) (Maßstabsbalken: 20 nm). (c) XRD-Diffraktogramme der untersuchten Proben mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802). TEM-Aufnahmen von (d) DRs mit NiPt-Spitzen, hergestellt mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht und mit Reduktionsmitteln (Ox., Red.), und (e) DRs mit NiPt-Spitzen, die mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht und ohne Reduktionsmittel hergestellt wurden (Ox., Red.) (Maßstabsbalken: 20 nm).

7.2 ± 1.0 nm. Neben den großen NiPt-Spitzen sind auch weitere kleinere Partikel an den DRs vorhanden, die wahrscheinlich zusätzlich an den DRs nukleierte Platinpartikel darstellen. Der Anteil der DRs mit zwei oder mehr Metallpartikeln auf der Oberfläche ist von 33.5 % für die Nickelspitzen auf 73 % für die NiPt-Spitzen angestiegen. Nach dem Gesetz von Vegard, angewendet auf die XRD-Diffraktogramme in Abbildung 5.18c, haben die Partikel einen relativen Platinanteil in der Legierung von 67 % und damit einen Nickelanteil von 33 %.

Beim Vergleich mit den Partikeln in Abbildung 5.18b zeigt sich, dass sich ohne die Reduktionsmittel OAm und HDD (Ox., Red.) keine NiPt-Spitzen bilden konnten und im XRD-Diffraktogramm in 5.18c ist keine Reflexion vorhanden, die NiPt zuordenbar wäre. Das zeigt, dass ohne den Abbau einer vorhandenen Oxidschicht keine NiPt-Bildung möglich ist. Ein Ätzen der Nickelspitzen konnte ebenfalls nicht beobachtet werden, da der Spitzendurchmesser nicht abnahm (7.4 ± 0.9 nm). Erkennbar sind vereinzelte klei-

ne Platinpartikel, die an den DRs wuchsen. Interessant ist das Wachstum von Platin hier verglichen zu dem reinen Platinwachstum auf DRs. Dort wurde in der Parameter- und Reaktandenvariation kein Platinwachstum beim Weglassen von OAM bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen beobachtet. Dies ist möglicherweise auf eine Veränderung der DR-Oberfläche während der Nickelsynthese durch beispielsweise minimale Ätzprozesse zurückzuführen,^[111] die eine Platinnukleation vereinfachen könnten. Das Platinwachstum hier deutet auf eine geringe Reduktionsfähigkeit von OAc hin, die unter den Reaktionsbedingungen hier aber nicht ausreichen scheint, um die Oxidschicht abzubauen. Xie *et al.* haben eine Reduktion von Pt^{2+} durch OAc beobachtet,^[224] allerdings wurde in dem Fall die Reduktion auf entstehendes CO zurückgeführt, dessen Freisetzung hier in der Reaktion mittels GC nicht beobachtet wurde. In anderen Fällen wurde eine Reduktionsfähigkeit von OAc gegenüber anderen Metallkationen festgestellt.^[225–228]

Abbildung 5.18d zeigt eine TEM-Aufnahme von DRs mit NiPt-Spitzen, für die die Nickelspitzen unter interter Atmosphäre aufgearbeitet sowie gelagert wurden und die designierten Reduktionsmittel in der Reaktion OAM und HDD vorhanden waren (Ox , Red.). Die NiPt-Spitzen ähneln denen in Abbildung 5.18a stark, allerdings sind weniger zusätzliche, kleine Platinpartikel an den DRs. Hier haben 50 % der DRs zwei Metallspitzen oder mehr als zwei Metallpartikel entlang der Halbleiteroberfläche. Die verringerte zusätzliche Nukleation von reinem Platin könnte auf weniger Oberflächendefekte auf den DRs durch vermiedenen Luftkontakt hindeuten, die dann nicht als Nukleationsstellen für Platin zur Verfügung stehen.^[100]

Die Metallspitzen sind mit 9.1 ± 1.2 nm etwas größer als die in Abbildung 5.18a. Gleichzeitig haben sie entsprechend dem Gesetz von Vegard einen geringeren relativen Platinanteil von 54 % und damit einen höheren Nickelanteil von 46 % innerhalb der Legierung. Das erscheint zunächst kontraintuitiv, da in Kapitel 5.4.2 gezeigt wurde, dass die Nukleation von Platin auf den Nickelspitzen ohne Oxidschicht unmittelbar nach der Injektion startet und damit eventuell ein höherer Platingehalt über die Reaktionszeit erwartet werden könnte. Möglicherweise waren die Oberflächen der Nickelspitzen ohne Oxidschicht bei NiPt-Bildung defektfreier als die, bei denen zunächst eine Oxidschicht abgebaut und damit der Kristall neu geordnet werden musste. Weniger perfekte Ni^0 -Oberflächen könnten, eventuell durch beispielsweise Vakanzen im Kristallgitter, ein Eindringen von Platin erleichtern und so zu einem höheren Platinanteil in der Legierung führen. Es wurde bei der Verwendung von direkt vergleichbaren DRs mit Nickelspitzen mit und ohne Oxidschicht beobachtet, dass bei der Verwendung von oxidschichtfreien Nickelspitzen nach der NiPt-Synthese in der Regel ein geringerer Platinanteil innerhalb der Legierung anhand von XRD-Daten vorlag. Direkt vergleichbar meint, dass die gleichen DRs mit Nickelspitzen vorlagen und diese sich nur dadurch unterschieden, dass sie wie in Kapitel 4.6.2 inert aufgearbeitet und wie in 5.3.3 beschrieben aufgeteilt und teilweise oxidiert wurden.

5. Ergebnisse und Diskussion

Damit könnte die Behandlung der Nickelspitzen unter inerten Bedingungen oder unter Luftkontakt eine Stellschraube zur Einstellung des Platinanteils in den NiPt-Spitzen sein. Abbildung 5.18e zeigt eine TEM-Aufnahme von Partikeln, bei denen Nickelspitzen ohne Oxidschicht und kein OAm oder HDD als Reduktionsmittel in der Synthese verwendet wurden (~~Ox., Red.~~). Die Partikel haben eine gewisse Ähnlichkeit zu den Partikeln in Abbildung 5.18a und 5.18d, da sie auch facettiert wirken, allerdings scheinen sie kleiner zu sein. Die Partikel sind stark verklebt, besonders an den Metallspitzen, sodass eine Auswertung der Spitzengröße nicht möglich ist. Die Metallspitzen kleben möglicherweise aneinander, weil OAm für Platin einen bevorzugten Liganden darstellt^[223] und ein Fehlen zu Agglomeration führt.

Eine detailliertere Bewertung der Metallspitzen ist anhand der Aufnahmen in Abbildung 5.19 möglich. Abbildung 5.19a zeigt eine HRTEM-Aufnahme der Partikel in Abbildung 5.18e. Erkennbar ist, dass viele der Metallspitzen facettiert sind sowie eine kristalline Struktur aufweisen. Anhand der HAADF-STEM-Aufnahme in Abbildung 5.19b ist erkennbar, dass die Metallspitzen eine helle Schale besitzen, ähnlich wie die in der Probe in Abbildung 5.13 in Kapitel 5.4.1. Der helle Bereich ist relativ klein. Da eine Oxidschicht des Nickel im HAADF-STEM dunkler erscheinen würde als elementares Nickel (Vgl. Kapitel 5.3.3), handelt es sich hier wahrscheinlich um Platin auf den Nickelspitzen, obwohl weder HDD, noch OAm in der Reaktionslösung vorhanden waren. Damit unterscheiden sich die Partikel in der Probe deutlich von denen in der Probe (Abbildung 5.18b), die unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden, aber die eingesetzten DRs mit Nickelspitzen eine Oxidschicht besaßen.

Abbildung 5.19c bzw. 5.19d zeigen eine HAADF-STEM-Aufnahme inklusive EDX-Karte mit der Elementverteilung von Platin und Nickel. Erkennbar ist, dass die Metallspitzen insbesondere Nickel enthielten, allerdings auch Platin in den äußeren Bereichen der Metallspitzen. Anhand der EDX-Daten bewegt sich der Platinanteil der Partikel zwischen 14 % und 21 % und ist damit geringer als für die anderen mittels EDX analysierten Proben in diesem Kapitel. Eine NiPt-Legierungsbildung in der dünnen Schale erscheint hier wahrscheinlich, da die Reaktionsbedingungen, bis auf das Fehlen von OAm und HDD, zu denen der Partikel aus Abbildung 5.18d gleich waren. Die Legierung nimmt wahrscheinlich einen kleinen Volumenanteil in der Metallspitze ein, sodass sie im XRD-Diffraktogramm in Abbildung 5.18c nicht sichtbar ist.

Anhand der in diesem Abschnitt gezeigten Ergebnisse ist ersichtlich, dass die Entfernung der Oxidschicht für eine Reaktion mit Platin obligatorisch ist. Damit eignet sich die Oxidschicht, um eine NiPt-Bildung gezielt zu unterdrücken. Es werden im folgenden Abschnitt diverse Reaktanden untersucht, um zu ermitteln, welche Reaktanden einen Einfluss auf den Abbau der Oxidschicht haben, um damit Rückschlüsse auf den Abbaumechanismus der Oxidschicht ziehen zu können.

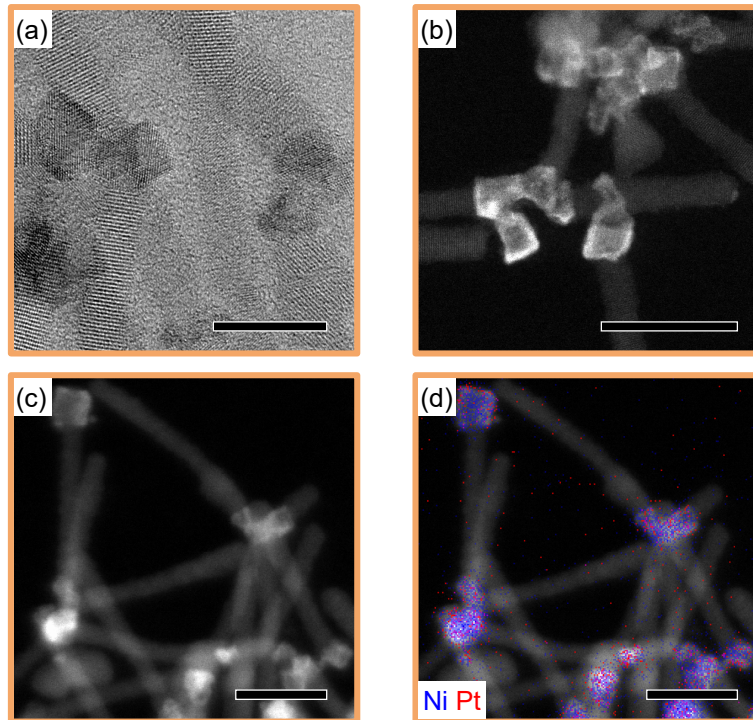


Abbildung 5.19. (a) HRTEM-Aufnahme (Maßstabsbalken: 10 nm), (b) HAADF-STEM-Aufnahme, (c) HAADF-STEM-Aufnahme sowie die überlagerte (d) EDX-Karte mit Nickel (blau) und Platin (rot) der Probe (~~Ox., Red.~~) (Maßstabsbalken: 20 nm).

5.4.3.2. Mechanistische Untersuchung des Abbaus der Oxidschicht

In der Literatur wird die Oxidation von Nanopartikeln, die Nickel enthalten, in der Regel vermieden, um weitere Reaktionen mit anderen Metallen nicht zu verhindern.^[217] Tatsächlich scheint die Bildung von NiPt mit der hier vorgestellten Reaktion nicht mit jeglichen Nickelpartikeln zu funktionieren. Nickelpartikel, die nach der Methode von Carencio *et al.*^[112] hergestellt und unter Luft aufgearbeitet wurden, konnten unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie für die NiPt-Spitzensynthese auf DRs nicht zu NiPt reagieren. Stattdessen nukleierte das Platin neben den Nickelpartikeln. Die entsprechenden Partikel sind im Anhang in Abbildung A.20 dargestellt.

Bekanntermaßen können Nickelspitzen beispielsweise unterschiedlich kristallin sein,^[112] alternativ sind die verwendeten Nickelspitzen hier teilweise bereits leicht facettiert, was ebenfalls einen Einfluss haben könnte. Es könnte aber auch die Existenz des DRs an dem Nickelpartikel ursächlich für die besondere Reaktion sein. Potentiell denkbar wären beispielsweise veränderte Oberflächenenergien an den Grenzflächen zwischen CdS und Nickel, die einen Abbau der Oxidschicht oder die NiPt-Bildung erlauben könnten. Sollte es sich bei den Schwefelsignalen in den Nickelspitzen in der EDX-Karte in Abbildung A.9 im Anhang, diskutiert in Kapitel 5.3.3, um eine echte Eigenschaft der Nickelspitzen handeln, könnte möglicherweise auch der Schwefel in der Nickelspitze oder auf der Oberfläche der Nickelspitzen einen Einfluss auf den Abbau der Oxidschicht oder die Bildung

der NiPt-Spitzen nehmen.

In manchen Proben mit CdSe/CdS/NiPt-Partikeln kamen allerdings auch NiPt-Partikel vor, die nicht an einen DR gebunden waren. Beispiele dafür sind in Abbildung 5.18a bzw. 5.18d. Dabei könnten diese freien NiPt-Partikel einerseits von DRs nach der NiPt-Bildung abgefallen sein, gleichzeitig kamen in manchen Proben mit Nickelspitzen auch nebennukleierte Nickelpartikel vor, die bei der Bildung von NiPt ebenfalls reagiert haben könnten. Die DR-Probe mit Nickelspitzen, aus denen die DRs mit NiPt-Spitzen in den Abbildungen 5.18a und 5.18d hergestellt wurden, besaßen ebenfalls nebennukleierte, ungebundene Nickelpartikel in Lösung, die dementsprechend reagiert haben könnten. Abschließende Nachweise fehlen allerdings an dieser Stelle und es bedarf weiterer Untersuchungen.

Wie ebenfalls bereits erwähnt, bewegt sich die Dicke der Oxidschicht von Nickelspitzen in der Literatur etwa zwischen 1 nm und 2 nm,^[208–210] und wurde bei einer beispielhaften CdSe/CdS/Ni-DR-Probe auf 1.9 nm bestimmt. Das würde bei vollständigem Ätzen der Oxidschicht auf eine Abnahme des Durchmessers von 2 nm bis 4 nm bzw. 3.8 nm hinauslaufen, was in der Reaktion nicht beobachtet wurde. Daher wird davon ausgegangen, dass stattdessen eine Reduktion der Oxidschicht der dominierende Mechanismus zum Abbau der Oxidschicht darstellt. Dennoch wurde der Einfluss von Ätzen untersucht und ist im Anhang in Kapitel A.5.3 dargestellt.

Da Ätzprozesse wie dargestellt nicht ausreichen, um den Abbau der Oxidschicht zu begründen, wurde im Folgenden eine mögliche Reduktion der Oxidschicht anhand verschiedener Reaktanden untersucht. Bei der Variation der Menge des Reduktionsmittels HDD zeigte sich zunächst, dass es einen Einfluss auf die Bildung von NiPt und der Platinnukleation an den Seitenflächen der DRs hatte, ein Fehlen aber eine Bildung von NiPt-Spitzen nicht verhinderte. Stattdessen führte fehlendes HDD zu einer ausgeprägten Nukleation von Platin an den Seiten der DRs. Weitere Details zum Einfluss des HDD sind im Kapitel A.5.4 im Anhang dargestellt.

Bei der Variation der Menge des Reduktionsmittels OAm konnte beobachtet werden, dass bei Fehlen von OAm kaum bis keine NiPt-Spitzen wuchsen. Eine größere Menge OAm bis hin zur Verwendung als Lösungsmittel statt DPE hatte einen leichten Einfluss auf die Metallsitzen und unterdrückte scheinbar die Nukleation von Platin an den Seiten der DRs, was aber detaillierter im Kapitel A.5.4 im Anhang diskutiert wird. Wurde ohne OAm eine große Menge HDD eingesetzt, konnte dennoch NiPt wachsen. Aufgrund des fehlenden OAm waren die Metallsitzen aber stark verklebt, wahrscheinlich weil OAm einen relevanten Liganden für Platin darstellt.^[223] Wurden die Reaktionen in OAm als Lösungsmittel ohne OAc sowie mit und ohne HDD durchgeführt, fand möglicherweise teilweise ebenfalls eine NiPt-Bildung statt, allerdings war keine Reflexion von NiPt im XRD erkennbar. Möglicherweise war der Volumenanteil der Legierung in den Spitzen zu gering.

Anhand der Untersuchung der Einflüsse der Menge der Reduktionsmittel HDD und OAm zeigte sich, dass beide Reduktionsmittel eine Funktion in der Reaktion haben und bei der Verwendung von genug des jeweils anderen das entsprechende Reduktionsmittel weggelassen werden kann, um ein Platinwachstum an den Nickelspitzen zu ermöglichen. Allerdings scheinen die Produkte dann nicht die gleichen Eigenschaften zu haben, wie wenn OAm und HDD zusammen mit den anderen hier aktiv an der Reaktion teilnehmenden Chemikalien verwendet werden.

Auch wenn durch Fehlen der Reduktionsmittel OAm und HDD eine Beeinflussung der NiPt-Bildung beobachtet werden konnte, fand unter bestimmten Bedingungen trotzdem eine teilweise Bildung von NiPt statt, wobei die Produkte von den Produkten, hergestellt unter den Standardbedingungen, abwichen. Dabei war weiterhin nicht klar, welche Chemikalie letztendlich für den Abbau der Oxidschicht verantwortlich ist. Daher wurde auch über eine Variation der OAc-Menge ermittelt, welchen Einfluss OAc auf den Abbau der Oxidschicht hat, die entsprechenden Daten zu der Versuchsreihe sind in Abbildung 5.20 gezeigt.

Insbesondere das Fehlen von OAc scheint einen Einfluss auf die NiPt-Bildung auf Nickelspitzen mit Oxidschicht zu haben. Abbildung 5.20a zeigt eine TEM-Aufnahme einer Probe, die ohne die Verwendung von OAc hergestellt wurde (Ox., OAc). Erkennbar sind viele Platinpartikel entlang der Oberfläche der DRs, die scheinbar nach dem Volmer-Weber Depositionsmodus (Vgl. Kapitel 2.2 in der Theorie) auf den lateralen Facetten wuchsen. Gleichzeitig sind keine Spitzen vorhanden, die optisch NiPt zuordenbar wären. Stattdessen sind unreaktierte Nickelspitzen auf den DRs. OAc scheint damit einerseits Einfluss auf die Bildung von NiPt zu haben, andererseits die Position der Platinnukleation zu dirigieren. Um die Entstehung der Partikel in Abbildung 5.20a in Abhängigkeit der Reaktionszeit zu analysieren, wurde während ihrer Herstellung ein Aliquot bei 2 min Reaktionszeit entnommen. Eine TEM-Aufnahme der Partikel des Aliquots ist in Abbildung 5.20b dargestellt. Auch nach 2 min Reaktionszeit sind bereits Platinpartikel an den Seitenflächen der DRs erkennbar. Die Metallspitzen sind bei den Partikeln nach 2 min Reaktionszeit mit 7.3 ± 0.9 nm leicht größer als die der finalen Probe in Abbildung 5.20a mit der bimodal verteilten Spitzengröße mit 5.2 ± 0.5 nm und 6.8 ± 0.8 nm. Die eingesetzten Nickelspitzen waren mit 6.9 ± 1.0 nm ähnlich groß.

Die Partikel nach 2 min Reaktionszeit haben wie die finalen Partikel zu 99.5 % mehr als zwei Metallpartikel entlang ihrer Oberfläche. Im Vergleich dazu besitzen keine der eingesetzten DRs mit Nickelspitzen mehr als zwei Metallpartikel. Da anhand der Produkte der Versuche vorher beobachtet wurde, dass bei der Anwesenheit aller Chemikalien entsprechend der Standardsynthese innerhalb der ersten 2 min keine Platinnukleation stattfand (Vgl. Kapitel 5.4.2), ist davon auszugehen, dass OAc Einfluss auf die Reaktionsdynamik von Platin nimmt. Gleichzeitig ist durch die positionsdirigierende Funktion von OAc für

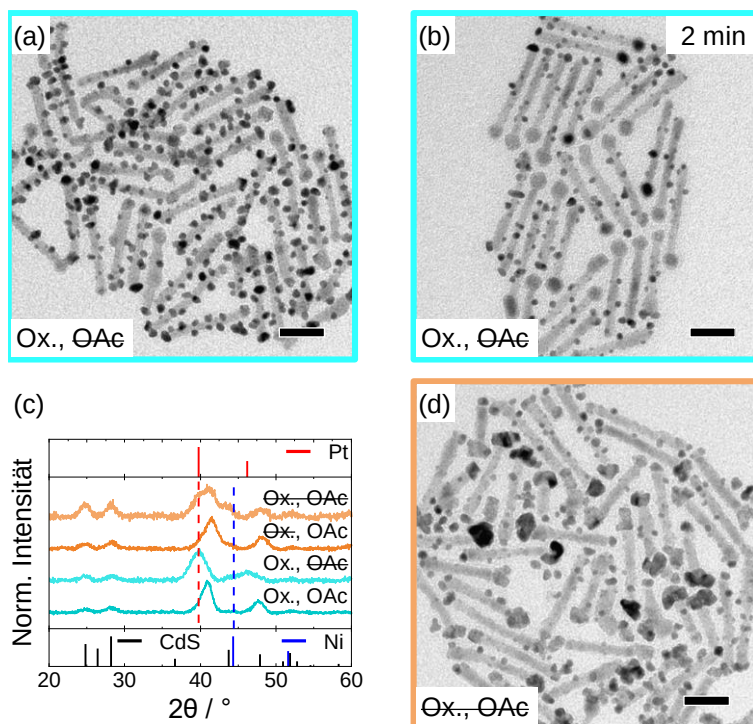


Abbildung 5.20. TEM-Aufnahmen von (a) DRs mit Nickel- und Platinspitzen, bei denen die eingesetzten DRs Nickelspitzen mit Oxidschicht (Ox.) besaßen und sich in ihrer Herstellung von der Standardsynthese zur Herstellung von NiPt durch das Fehlen von OAc (OAc) unterschieden (Ox., OAc) und (b) während der Reaktion zur Herstellung der Partikel aus (a) bei 2 min Reaktionszeit als Aliquot entnommene Partikel (Maßstabsbalken: 20 nm). (c) XRD-Diffraktogramme der untersuchten Proben mit bzw. ohne Oxidschicht (Ox., OAc) bzw. (Ox., OAc) auf den verwendeten Nickelspitzen inklusive der jeweiligen Standardsynthesen mit OAc mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802). (d) DRs mit NiPt-Spitzen beim gleichzeitigen Fehlen von OAc und einer Oxidschicht (Ox., OAc) auf den Nickelspitzen der DRs (Maßstabsbalken: 20 nm).

die Platinnukleation anzunehmen, dass OAc in dieser Reaktion eine Ligandenfunktion für den DR und/oder für die Platinvorläuferverbindung aufweist. Dass OAc an CdS binden kann, wurde bereits gezeigt.^[229, 230]

Für den Einfluss von OAc auf das Wachstum von homogen nukleierten Platinpartikeln in der Präsenz von OAm und CO als Reduktionsmittel beobachteten Yin *et al.*, dass OAc durch die *in situ* Bildung des $\text{Pt}(\text{OAm}_4)(\text{OAc})_2$ -Komplexes die Platinreduktion scheinbar verlangsamte, was auf die Verhinderung des autokatalytischen Oberflächenwachstums durch die Bildung der Komplexe mit OAc zurückgeführt wurde.^[231] Ähnliches könnte auch hier einer der Gründe für die veränderte Dynamik des Platinnukleation sein. In der Parameter- und Reaktandenvariation von Nickel und Platin wurden beim Fehlen von OAc tendenziell eher weniger Metallspitzen an den DRs beobachtet als bei der Standardreaktion.

Der Versuch mit 0 mL OAc für reines Platinwachstum an DRs wurde mit der gleichen DR-Probe ohne Nickelspitzen, die für die Partikel in Abbildung 5.20a verwendet wurden, wiederholt. Es lag das gleiche DR/Vorläuferverbindungsmengen-Verhältnis wie bei der NiPt-Synthese vor. Anhand von TEM-Daten zeigte sich, dass mehr DRs ohne Platinspitze und weniger mit zwei Platinspitzen (0 mL OAc) im Vergleich zu der entsprechenden Standardsynthese mit Platin vorhanden waren (0.2 mL OAc). Dennoch konnten beim Weglassen von OAc, wie bei der NiPt-Synthese, vereinzelt ähnliche DRs mit Platinpartikeln entlang der Oberfläche erhalten werden, was bei der Vergleichssynthese des Platinspitzenwachstums mit 0.2 mL OAc nicht beobachtet wurde. TEM-Aufnahmen der DRs mit Platinspitzen sind im Anhang in Abbildung A.21a und A.21b dargestellt. Möglicherweise kommt die verstärkte Platinnukleation bei der NiPt-Synthese ohne OAc durch eine Veränderung der Oberfläche der DRs durch die vorhergegangene Nickelsynthese zustande. Auch wenn diverse Ligandeneffekte für das beobachtete Wachstum ohne OAc in Frage kommen, lässt sich an dieser Stelle keine Aussage dazu tätigen, welche der potentiellen Ligandeneffekte letztendlich tatsächlich für das Wachstum von Platin entlang der Oberfläche der DRs verantwortlich sind.

Abbildung 5.20c zeigt das XRD-Diffraktogramm der Probe (Ox., ΘAe), hergestellt ohne OAc, und im Vergleich dazu das der Standardprobe (Ox., OAc), synthetisiert mit OAc. Eine TEM-Aufnahme der Standardprobe (Ox., OAc) ist im Anhang in Abbildung A.21c gezeigt. Während die Probe (Ox., OAc) im Diffraktogramm eine NiPt-Reflexion bei 40.9° besitzt und daher einen Platingehalt von 74 % in der Legierung vorliegt, besitzt die Probe (Ox., ΘAe) keine derartige Reflexion, sondern zeigt nur eine Reflexion für reines Platin. Es fand daher wahrscheinlich keine NiPt-Bildung statt, im Einklang mit der Interpretation der TEM-Aufnahmen.

Werden DRs mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht für die NiPt-Synthese ohne OAc (Θx , ΘAe) verwendet, entsteht ein leicht anderes Produkt, von dem in Abbildung 5.20d eine TEM-Aufnahme gezeigt ist. Erkennbar ist, dass ebenfalls Platin an den Seitenflächen der DRs wuchs. Allerdings haben sich auch die Nickelspitzen verändert. Scheinbar hat sich NiPt gebildet, welches beim Vergleich zu der Standardprobe (Θx , OAc) in Abbildung A.21d im Anhang weniger facettiert erscheint. Das XRD-Diffraktogramm in Abbildung 5.20c enthält einerseits eine Reflexion, die ähnlich wie die der entsprechenden Standardreaktion (Θx , OAc) ist und damit auf NiPt hindeutet, gleichzeitig liegt eine Schulter vor, die den Reflexionen der reinen Platinpartikel zugeordnet werden kann. Die Standardprobe besitzt einen Platinanteil von 63 % in der Legierung, während die Probe (Θx , ΘAe) fast den gleichen Platinanteil mit 65 % aufweist. Damit zeigen die Daten zu der Probe (Θx , ΘAe), dass die Bildung von NiPt durch das Fehlen von OAc bei Vorliegen einer Ni^0 -Oberfläche nicht behindert wird. Stattdessen hat es einerseits scheinbar einen Einfluss auf die Facettierung der NiPt-Spitzen. OAc ist generell als Ligand für NiPt bekannt.^[223] Andererseits zeigt das Produkt der Reaktion (Θx , ΘAe) auch, dass das Platin nicht

einzig an den Seiten der DRs wächst, weil eine Oxidschicht die NiPt-Bildung verhindert und es stattdessen an den lateralen Facetten des DR nukleiert. Damit eignet sich die Variation von OAc als Stellschraube, um ein Wachstum von Platinpartikeln entlang der lateralen Facetten der DRs zu ermöglichen. Gleichzeitig scheint an dieser Stelle entscheidend zu sein, dass OAc Einfluss auf die Oxidschicht der Nickelspitzen hat. Auch wenn für einen Abbau der Oxidschicht mehr Zeit eingeräumt wurde, indem die Injektion der Platinvorläuferverbindung 2 min bzw. 5 min nach der Injektion der DRs mit Nickelspitzen mit Oxidschicht in je einem Reaktionsansatz ohne OAc erfolgte, fand keine eindeutige NiPt-Bildung statt. Das deutet darauf hin, dass OAc direkt am Abbau der Oxidschicht teilnimmt. Damit hat OAc multiple Funktionen bei der Herstellung von NiPt-Spitzen.

Bei der Synthese der NiPt-Spitzen wurde parallel die Gasphase der Reaktionsapparatur mittels GC untersucht, um weitere Hinweise auf die stattfindenden Reaktionen zu erhalten. Für die GC-Experimente wurde je eine Probe mit DRs mit Nickelspitzen mit und ohne Oxidschicht mit 0.5 mL OAc zu DRs mit NiPt-Spitzen umgesetzt. TEM-Aufnahmen der erhaltenen DRs mit NiPt-Spitzen sind im Anhang in Abbildung A.22d bzw. A.22e dargestellt. Es wurden Gasproben der Luft und von der Gasphase in der Apparatur vor dem Start der Reaktion, bei 1 min, bei 2 min, bei 5 min, und bei 7 min Reaktionszeit, unmittelbar vor Beendigung der Reaktion, jeweils mittels einer gasdichten Hamilton-Spritze entnommen. Dafür wurde die Stickstoffzufuhr in die Reaktionsapparatur vor der Injektion der DRs mit Nickelspitze und der Platinvorläuferverbindung gestoppt. Die entnommene Gasprobe mit dem Volumen von 500 μ L wurde anschließend mittels GC untersucht.

Die angepassten Ausschnitte der Chromatogramme zu den verschiedenen Reaktionszeitpunkten sind im Anhang in Abbildung A.22a bis A.22c dargestellt. Für alle Gasproben ist ein Signal vorhanden, was zu der Retentionszeit von CO_2 passt. Auffällig ist allerdings, dass die CO_2 -Signale zum Signal der Luft-Probe in ihrer Retentionszeit verschoben und teilweise verbreitert sind. Das lässt sich möglicherweise auf die manuelle Injektion der Gasproben sowie das manuelle Starten der Messung zurückführen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit der GC-Daten wurde von jeder Kurve das Integral unter der Kurve bestimmt und in Abbildung A.22c aufgetragen. Der CO_2 -Gehalt der Gasphase der Reaktionsapparatur scheint sich im Laufe der Reaktion zu ändern. Für die Probe mit den Nickelspitzen mit Oxidschicht ist auffällig, dass der CO_2 -Gehalt bereits bei 2 min ansteigt und daraufhin stagniert, was parallel zu dem Zeitraum ist, wo die Oxidschicht abgebaut wird und die NiPt-Bildung startet. Im Vergleich dazu ist ein Anstieg des CO_2 -Gehalts bei der Probe mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht erst nach 7 min Reaktionszeit beobachtbar, wo die NiPt-Bildung bereits abgeschlossen ist.

Eine absolute Quantifizierung des CO_2 -Gehalts ist an dieser Stelle nicht möglich, da die hier detektierten Konzentrationen unter denen des zuvor von Dr. Arthur Feld kalibrierten Bereichs liegen. Der CO_2 -Gehalt übersteigt während der Reaktion überwiegend den Ge-

halt des CO₂ in der Raumluft und daher ist davon auszugehen, dass das Gas nicht durch ein Leck innerhalb der Apparatur in die Atmosphäre der Apparatur oder während des Transports von der Apparatur zu dem Gaschromatographen gelangte. Stattdessen wurde das CO₂ wahrscheinlich während der Reaktion gebildet. Verluste der Gasprobe durch den Transport von der Reaktionsapparatur zum Gaschromatographen lassen sich aber nicht vollständig ausschließen.

Der Zeitpunkt der CO₂-Bildung bei den beiden Reaktionen ist dabei eventuell von der Existenz einer Oxidschicht abhängig, was auf unterschiedliche Bildungsmechanismen hindeuten würde. Bei der Reduktion von CoO durch OAm wurde eine Freisetzung von CO und NH₃ beobachtet,^[232] was hier beides nicht detektiert werden konnte. Bekannt ist, dass Carbonsäuren unter oxidativen Bedingungen zu Decarboxylierungen neigen,^[233] die auch katalytisch unterstützt sein können.

Da in diesem Kapitel beobachtet wurde, dass OAc für die Reduktion der Oxidschicht relevant zu sein scheint, könnte eine Oxidation von OAc und damit die Freisetzung von CO₂ ein weiterer Hinweis für die direkte chemische Beteiligung von OAc an der Reduktion der Oxidschicht sein. Elektrochemisch sollte die Reduktion von Ni²⁺ durch OAc (CO₂ + 2 H⁺ + 2 e⁻ → HCOOH $E_{\text{redox}}^0 = -0.61 \text{ V}^{[234]}$ vs. Ni²⁺ + 2 e⁻ → Ni $E_{\text{redox}}^0 = -0.25 \text{ V}^{[235]}$) prinzipiell möglich sein. In diversen Fällen sollen Metallkationen durch OAc bzw. Carbonsäuren reduziert worden sein,^[225, 226, 228] teilweise auch unter Freisetzung von CO₂.^[236] Die Details des Reaktionsmechanismus bleiben dennoch unklar. Für einen Reaktionsmechanismus wäre es zukünftig nötig, die organischen Reaktionsprodukte in der Reaktionslösung zu identifizieren.

Obwohl OAc scheinbar eine entscheidende Schlüsselfunktion bei der Herstellung der NiPt-Spitzen hat, führte auch das Fehlen von OAm zu einer unterdrückten NiPt-Bildung. Da OAm eine Base und OAc eine Säure ist, wäre daher eine Säure-Base Reaktion oder aber eine Amidbildung denkbar.^[223] Geringe Mengen eines Amids aus OAc und OAm könnten sich während der Reaktion bilden, allerdings handelt es sich bei der Amidbildung um eine Kondensationsreaktion, die Wasser freisetzt. Kondensationsreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Ohne das, durch die Kondensation entstehende, Wasser zu entfernen, sollte das Gleichgewicht weiter auf der Seite der Edukte liegen, sodass maximal geringe Mengen des Amids vorhanden sein sollten. Bei einer Säure-Base-Reaktion würde sich am OAm eine Ammonium- und am OAc eine Carboxylatgruppe bzw. ein Oleat bilden.

Um zu untersuchen, inwiefern ein Oleat Einfluss auf die Reaktion nimmt, wurde im Folgenden die halbe Stoffmenge bzw. gesamte Stoffmenge des OAc durch NaOAc ersetzt. Die TEM-Aufnahmen der entsprechenden Proben sind in Abbildung 5.21 dargestellt. Zunächst wurden in der Probenreihe mit den entsprechenden DRs mit Nickelspitze mit Oxidschicht je eine Standardsynthese ((OAc, OAm), Abbildung 5.21a), eine Synthese unter Weglassen von OAm ((OAc, ~~OAm~~), Abbildung 5.21b) und eine Synthese unter

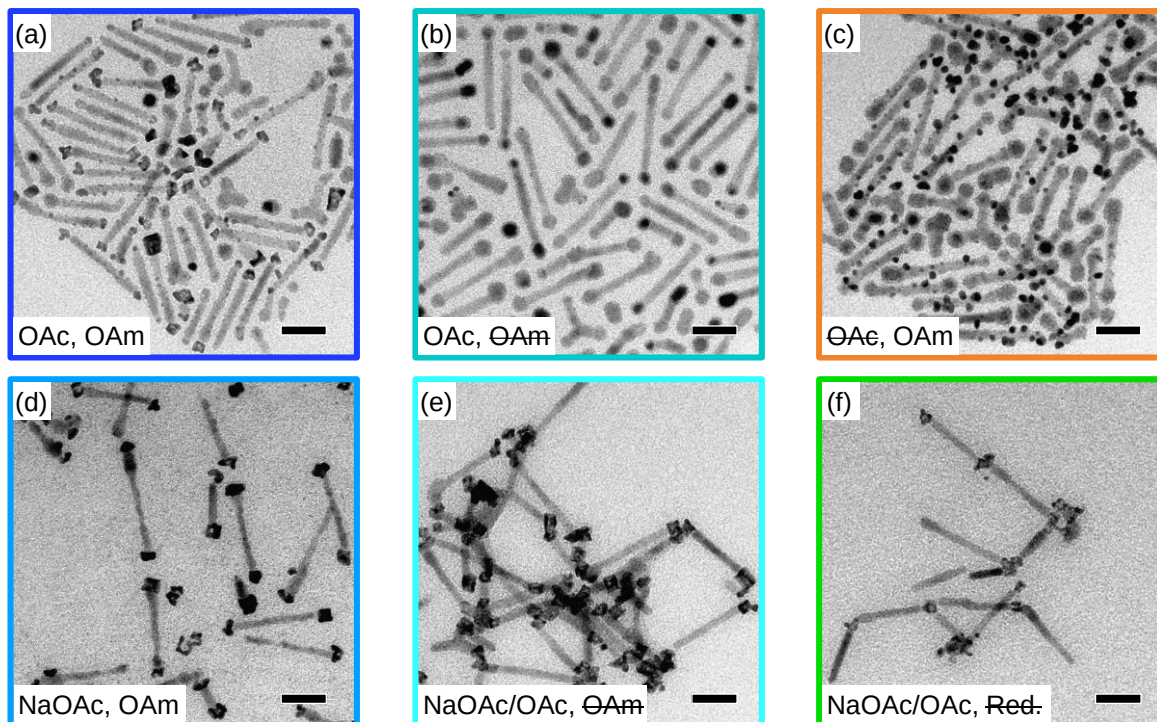


Abbildung 5.21. TEM-Aufnahmen von DRs mit Nickelspitzen mit Oxidschicht und Platinvorläuferverbindung, umgesetzt (a) unter Standardbedingungen (OAc, OAm), (b) unter Weglassen von OAm (OAc, ØAm), (c) unter Weglassen von OAc (ØAc, OAm), (d) indem OAc vollständig durch Natriumoleat (NaOAc) ersetzt wurde (NaOAc, OAm), (e) indem OAc zur Hälfte durch NaOAc ersetzt wurde und OAm weggelassen wurde (NaOAc/OAc, ØAm) und (f) indem nur NaOAc und OAc neben dem Lösungsmittel vorhanden waren und die anderen dedizierten Reduktionmittel (OAm und HDD) weggelassen wurden (NaOAc/OAc, Red-) (Maßstabsbalken: 20 nm).

Weglassen von OAc ((ØAc, OAm), Abbildung 5.21c) durchgeführt. Die Standardprobe (OAc, OAm) wies viele Platinpartikel an den Seiten der DRs auf.

Dabei handelt es sich bei den Platinpartikeln an den Seiten der DRs in Standardprobe (OAc, OAm) um ein Phänomen, welches nach dem Wechsel des Gebindes der Nickelvorläuferverbindung nach Aufbrauchen des alten beobachtet wurde. Unklar ist, ob möglicherweise bestimmte Verunreinigungen in dem neuen Gebinde zu einer vermehrten Platinnukleation an den Seiten der DRs führten. Auch wurden mit den Nickelspitzen hier, hergestellt mit der neuen Nickelvorläuferverbindung, weniger NiPt-Spitzen und einige unreaktierte Nickelspitzen beobachtet. Alternativ könnten auch beispielsweise die verwendeten DRs mit Nickelspitzen zufällig besonders viele Oberflächenfehlstellen aufweisen, was zu einer vermehrten Platinnukleation führte.

Es liegen für die Standardprobe (OAc, OAm) kleinere Metallspitzen mit 6.3 ± 1.2 nm im Vergleich zu den eingesetzten DRs mit Nickelspitze mit 7.3 ± 0.8 nm vor. Die geringere Spitzengröße liegt wahrscheinlich an einer verhältnismäßig wenig ausgeprägten Platinnukleation bei gleichzeitig verhinderter Reoxidation des Nickels nach Platinwachstum durch

die Präsenz von Platin.

Beim Vergleich der Partikel in Abbildung 5.21b (OAc, ~~OAm~~) und 5.21c (~~OAc~~, OAm) ist auffällig, dass an den Nickelspitzen wahrscheinlich keine NiPt-Bildung stattfand. Besonders die Probe (~~OAc~~, OAm) weist aufgrund des Fehlens von OAc Nukleation von Platin an den Seitenflächen der DRs auf, vergleichbar zu den zuvor gezeigten Proben, die ohne OAc hergestellt wurden.

Wird nun statt OAc NaOAc verwendet ((NaOAc, OAm), Abbildung 5.21d), zeigt sich einerseits, dass die Metallspitzen im Vergleich zur Standardsynthese mit 8.3 ± 1.3 nm größer sind, andererseits haben die DRs im Schnitt weniger Metallpartikel pro DR. Während in der Standardsynthese (OAc, OAm) 11.5 % der DRs zwei Metallspitzen und 76.5 % mehr als zwei Metallpartikel haben, besitzen in der Synthese mit NaOAc (NaOAc, OAm) 63.5 % der DRs zwei Metallspitzen und nur 11.5 % mehr als zwei Metallpartikel. Das Oleat scheint damit Einfluss auf die Spitzenbildung und die Nukleation von Platin an den Seiten der DRs zu haben.

Damit besitzt das direkt eingesetzte Oleat scheinbar eine bessere Ligandenfunktion als das Oleat, was in *in situ* gebildet wurde, was möglicherweise auf eine höhere Konzentration des Oleats bei direktem Einsetzen oder aber auf Einflüsse des entsprechenden Gegenkations des Oleats (OAm mit Ammoniumgruppe im Vergleich zu Natriumkation) zurückzuführen ist. Die zugesetzten Natriumkationen vom NaOAc könnten einen nicht näher definierbaren Einfluss gehabt haben.

Einige der Metallspitzen in Abbildung 5.21d erscheinen hohl und die DRs zeigen eine unregelmäßige Oberfläche. Es sind auch Löcher (engl. *pin holes*) erkennbar. Das könnte darauf hindeuten, dass Oleate sowohl Teile der Spitze, insbesondere den nickelreichen Kern, als auch den DR ätzen könnten. Das Ätzen durch Oleat bzw. NaOAc wurde in Kapitel A.5.3 im Anhang weiter untersucht und dort ein Ätzen von Nickelspitzen durch NaOAc beobachtet.

Folgend wurde nur ein Teil des OAc durch NaOAc ersetzt, um die Säure-Base-Reaktion von OAc und OAm zu imitieren, und dafür OAm in der Reaktion weggelassen (NaOAc/OAc, ~~OAm~~). Eine TEM-Aufnahme der erhaltenen Partikel ist in Abbildung 5.21e dargestellt. Erkennbar ist, dass die Spitzen sich insbesondere im Vergleich zu der ähnlich hergestellten Probe ((OAc, ~~OAm~~), Abbildung 5.21b) verändert haben. Platin scheint auf den ehemaligen Nickelspitzen nukleiert zu sein und die Metallspitzen sind verklebt. Die Verklebung ist auf das fehlende OAm und seine Ligandenfunktion zurückzuführen und die Partikel sehen denen aus dem vorherigen Kapitel in Abbildung 5.18e bzw. 5.19 ähnlich. Im Vergleich zu der Probe in Abbildung 5.18e bzw. 5.19 besaßen die Partikel hier aber eine Oxidschicht auf dem Nickel, die im Laufe der Reaktion scheinbar abgebaut wurde. Es konnten nur 29 Partikel ausgewertet werden, allerdings war die Größe der Metallspitzen mit 6.4 ± 0.8 nm ähnlich wie die in der Standardsynthese (OAc, OAm).

Die Daten zu der Probe (NaOAc/OAc, ~~OAm~~) deuten darauf hin, dass der Erfolg der NiPt-Bildung bei der parallelen Anwesenheit von OAc und OAm darauf beruht, dass Oleat in der Reaktion vorliegt. Wie anhand der GC-Messungen bereits angenommen wurde, könnte OAc die Oxidschicht reduziert haben. Anhand der Daten hier könnte vermutet werden, dass konkreter das Oleat für die Reduktion verantwortlich war.

Um diese Hypothese weiter zu untersuchen, wurde eine Reaktion durchgeführt, in der neben DRs mit Nickelspitzen mit Oxidschicht, der Platinvorläuferverbindung und dem Lösungsmittel DPE nur NaOAc und OAc vorhanden waren (NaOAc/OAc, ~~Red~~). Abbildung 5.21f zeigt die TEM-Aufnahme der erhaltenen Partikel. Auch hier haben sich die Nickelspitzen verändert und die Metallspitzen sind verklebt, was auf eine Nukleation von Platin hindeutet. Auch wenn die Partikel mit 5.6 ± 1.0 nm kleiner sind als die Partikel in Abbildung 5.21e, wobei hier nur 78 Partikel ausgewertet werden konnten, wurde an den Metallspitzen wahrscheinlich Platin abgeschieden. Für die Probe (NaOAc/OAc, ~~Red~~) wurde während der Synthese bei 2 min Reaktionszeit ein Aliquot entnommen, in dem die Partikel basierend auf den TEM-Aufnahmen bereits Veränderungen an den Spitzen zeigten. Eine TEM-Aufnahme der Probe nach 2 min Reaktionszeit ist im Anhang in Abbildung A.21e gezeigt. Mit dem Vergleich zu der Probe in Abbildung 5.18b in Kapitel 5.4.3.1, die bis auf das NaOAc ähnlich hergestellt wurde und da keine Veränderung an den Nickelspitzen beobachtet werden konnte, deuten die Beobachtungen zu der Probe hier ebenfalls darauf hin, dass das Oleat primär für den Abbau der Oxidschicht verantwortlich war.

Die in Abbildung 5.21 vorgestellten Partikel wurden mit XRD untersucht, um das Entstehen der NiPt-Legierungen trotz unterschiedlicher Reaktionsbedingungen zu belegen. Ein Ausschnitt im Bereich von 35° bis 55° der entsprechenden Diffraktogramme ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Die Diffraktogramme für den Bereich zwischen 20° und 60° sind im Anhang in Abbildung A.23 gezeigt. Die Reihenfolge der Diffraktogramme entspricht nicht der Reihenfolge der TEM-Aufnahmen, um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der Proben zueinander besser zu verbildlichen. Zur besseren Vergleichbarkeit ist auch das Diffraktogramm der Ausgangsprobe mit Nickelspitzen dargestellt.

Für die Standardprobe (OAc, OAm) ist eine NiPt-Reflexion bei 41.3° erkennbar, was einem Anteil von 65 % Platin in der Legierung entspräche. Ähnliches gilt für die Probe (NaOAc, OAc), hergestellt mit NaOAc und OAm, wo im Diffraktogramm auch eine Schulter bei kleineren Winkeln verglichen zu der (110)-Reflexion vom CdS und der (111)-Reflexion vom Nickel vorhanden ist, die wahrscheinlich dem NiPt zugeordnet werden kann. Das passt zu den Erkenntnissen aus den entsprechenden TEM-Aufnahmen. Die Schulter war allerdings nicht mittels Gaußfunktion anpassbar, daher fehlen hier Informationen zur Zusammensetzung der Legierung.

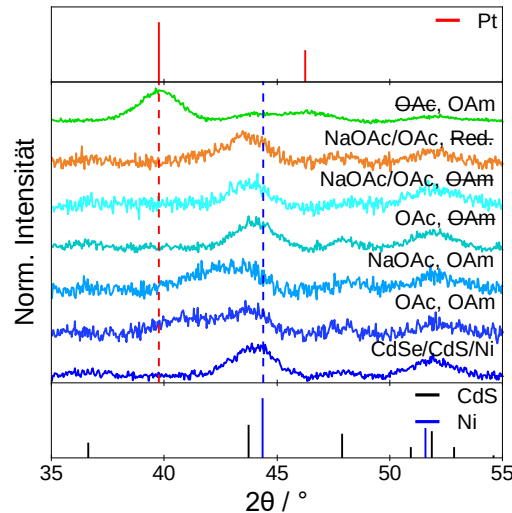


Abbildung 5.22. XRD-Diffraktogramme der Proben aus Abbildung 5.21 bezüglich der Untersuchung des Einflusses von NaOAc auf die NiPt-Bildung. Die Reihenfolge der Diffraktogramme weicht von der Reihenfolge der TEM-Aufnahmen ab. Gezeigt ist der Bereich von 35° bis 55° . Zusätzlich ist das Diffraktogramm der Ursprungssprobe mit Nickelspitzen (CdSe/CdS/Ni) dargestellt. Es wurden die Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802) verwendet. Es ist jeweils die Position der (111)-Reflexion von Nickel und Platin mittels einer gestrichelten Linie markiert.

Wird bei der Synthese OAm weggelassen (OAc, ΘAm), hat sich wie anhand der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.21b vorausgesagt auch anhand des Diffraktogramms wahrscheinlich keine NiPt-Legierung gebildet. Bei der Verwendung von NaOAc und OAc, während OAm nicht in der Reaktionslösung vorhanden war (NaOAc/OAc, ΘAm), ist, obwohl in der TEM-Aufnahme eine Veränderung der Nickelspitzen stattfand, im Diffraktogramm keine Reflexion erkennbar, die NiPt zugeordnet werden könnte. Die zuvor in Kapitel 5.4.3.1 charakterisierte, anhand von TEM-Daten ähnlich aussehende, Probe in Abbildung 5.18e bzw. 5.19 zeigte im XRD-Diffraktogramm ebenfalls keine Reflexion, die NiPt zugeordnet werden konnte. Für die zuvor untersuchte Probe wurde angenommen, dass das auf einen geringen Volumenanteil der NiPt-Legierung zurückzuführen ist, was hier ebenfalls der Fall sein könnte. Aufgrund der Reaktionsbedingungen ist eine Legierungsbildung nach einer Platinnukleation auch für die Probe (NaOAc/OAc, ΘAm) anzunehmen.

Für die Probe, die ebenfalls mit NaOAc und OAc hergestellt wurde, bei der allerdings weder HDD noch OAm verwendet wurden (NaOAc/OAc, Red-), ist ebenfalls keine eindeutige NiPt-Reflexion erkennbar, es ist aber eine kleine Schulter vorhanden, die zu NiPt gehören könnte. Die Legierung enthielte 54 % Platin.

Wie zu erwarten zeigte das Diffraktogramm der Probe ohne OAc (ΘAe , OAm) keine

Reflexion von NiPt, dafür aber eine Platinreflexion.

Die Ätzversuche im Anhang in Kapitel A.5.3 wurden durchgeführt, indem Nickelspitzen Reaktionsbedingungen für das NiPt-Wachstum ausgesetzt, allerdings die Platinvorläuferverbindung weggelassen wurde. Es zeigte sich, dass Ätzen nicht auftritt, wenn entweder OAm oder OAc weggelassen werden. Stattdessen findet ein Ätzen der Nickelspitzen statt, wenn OAm und OAc gleichzeitig vorhanden sind. Das wurde ebenfalls auf die Entstehung des Oleats zurückgeführt und wurde nachgewiesen, indem OAm weggelassen und Teile von OAc durch NaOAc ersetzt wurde. Es zeigte sich außerdem, dass ein Ätzen sowohl für DRs mit als auch ohne Oxidschicht vorkommt.

In diesem Unterkapitel wurde untersucht, wie der Abbau der Oxidschicht bei der NiPt-Bildung erfolgt. Dabei zeigte sich die entscheidende Funktion von OAc bzw. dem Oleat. Die Präsenz von OAc dirigierte aufgrund seiner Ligandenfunktion einerseits die Position, andererseits die Geschwindigkeit der Platinnukleation. Es hatte einen Einfluss auf die Form der NiPt-Spitzen und war in seiner deprotonierten Form Oleat maßgeblich an dem Abbau der Oxidschicht an Nickelspitzen beteiligt. Auch wenn während des Abbaus der Oxidschicht bei der Herstellung von NiPt-Spitzen keine deutliche Abnahme des Durchmessers beobachtet wurde, konnten Ätzprozesse durch das Oleat an den Nickelspitzen nachgewiesen werden. Gleichzeitig nahm Oleat wahrscheinlich direkt an einer Reduktion der Oxidschicht teil, was unter anderem durch die Freisetzung von CO_2 während der Reaktion angedeutet wurde.

5.4.3.3. Zusammenfassung der Ergebnisse zum Abbau der Oxidschicht

In diesem Unterkapitel konnte einerseits demonstriert werden, dass eine Oxidschicht die Bildung von NiPt-Spitzen auf CdSe/CdS-DRs behindern kann. Es konnte gezeigt werden, dass eine vorhandene Oxidschicht unter den Standardreaktionsbedingungen zur NiPt-Bildung abgebaut werden konnte, sodass eine NiPt-Spitzenbildung ermöglicht wurde. Die Oxidschicht konnte als Stellschraube verwendet werden, um eine NiPt-Bildung gezielt zu verhindern. Das Weglassen von OAc erlaubte außerdem eine Nukleation von Platin entlang der DR-Oberfläche. OAc und die Oxidschicht konnten in unterschiedlicher Kombination dazu verwendet werden, kontrolliert unterschiedliche Strukturen herzustellen: Einerseits DRs mit NiPt-Spitzen, DRs mit NiPt-Spitzen und Platinpartikeln auf den Seitenflächen der DRs und separat vorliegende Nickelspitzen und Platinpartikel entlang der DR-Oberfläche. Mechanistisch schien besonders die Bildung eines Oleats aus OAc und OAm für den Abbau der Oxidschicht relevant zu sein, was durch die direkte Verwendung von NaOAc gezeigt werden konnte. Dabei erfolgte der Abbau der Oxidschicht wahrscheinlich mit einer Kombination aus Reduktionsprozessen und Ätzprozessen durch

das OAc/Oleat, wobei der Anteil der Reduktionsprozesse überwiegt. Eine Reduktion der Oxidschicht durch OAc wurde durch eine CO₂-Freisetzung während der NiPt-Bildung indiziert.

5.4.4. Reduktion von Platin und NiPt-Legierungsbildung

Nachdem die Oxidschicht erfolgreich abgebaut wurde, liegt an der Oberfläche der Nickelspitzen Ni⁰ vor und Platin kann auf ihnen nukleieren. Dazu müssen zunächst Platinkationen reduziert werden. Eine Reduktion von Platinkationen könnte potentiell aufgrund einer Photoreduktion, durch Reduktionsmittel, die in der Reaktionslösung vorliegen, oder einem GE stattfinden. Eine Photoreduktion konnte durch eine Reaktion in Dunklen ausgeschlossen werden.

Sehr wahrscheinlich ist eine Reduktion von Platinkationen durch die vorhandenen Reduktionsmittel wie primär OAm, HDD oder auch OAc. Dabei ist unklar, ob Pt⁰ in der Lösung gebildet und anschließend an der Nickelspitze abgeschieden wird, oder aber die Reduktion direkt an der Nickelspitze stattfindet.

Eine Reduktion von Platin durch einen GE wäre aufgrund der Differenz der Redoxpotentiale von Nickel und Platin ($\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$ $E_{\text{redox}}^0 = 1.18\text{ V}$ vs. $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ $E_{\text{redox}}^0 = -0.25\text{ V}$) generell möglich.^[235] Wie in Kapitel 2.1 in der Theorie beschrieben, würde dabei das unedlere Metall, also Nickel, oxidiert als Ni²⁺ in Lösung gehen, während die durch die Oxidation abgegebenen Elektronen Pt²⁺ zu Pt⁰ auf der Nickeloberfläche reduzieren würden. GE finden überwiegend in Wasser statt, können aber auch im organischen Medium stattfinden.^[217] Ein GE würde in organischem Lösungsmittel einen anionischen Liganden voraussetzen, um das oxidierte Kation zu stabilisieren.^[77] Diese Rolle könnte vom OAc bzw. dem Oleat übernommen werden. Werden die Daten der Proben ohne Oxidschicht an den verwendeten Nickelspitzen aus Abbildung 5.18d und 5.18e in Kapitel 5.4.3.1 miteinander verglichen, fällt auf, dass die Metallspitzen in Abbildung 5.18d, hergestellt mit den Reduktionsmitteln OAm und HDD, mehr NiPt aufweisen, als die Partikel ohne OAm und HDD in Abbildung 5.18e. Daher ist die Reduktion durch die Reduktionsmittel OAm und HDD höchstwahrscheinlich der dominante Reduktionsprozess der Platinkationen.

Für die Partikel in Abbildung 5.18e ist uneindeutig, ob das Platin an den NiPt-Spitzen durch OAc, oder aber durch einen GE reduziert wurde. Ein Beweis für einen GE ist schwierig zu erbringen, da einerseits der für den GE nötige Koordinationspartner OAc, wie in den Kapiteln zuvor gezeigt, auch ein Reduktionsmittel ist. Andererseits kommt es, wie in Kapitel A.5.3 diskutiert, bei der Reaktion potentiell auch zu leichten Ätzprozessen, was einen Beweis über die Detektion von Nickelkationen in Lösung, die durch den GE freigesetzt würden, ausschließt.

Eine weiterer Hinweis für einen GE könnten hohle NiPt-Spitzen sein. Eine möglicher-

weise hohle NiPt-Spitze ist in A.24a bzw. A.24b gezeigt. Hohle Metallspitzen eindeutig zu erkennen ist mittels TEM allerdings schwierig, da ein nickelreicher Kern in TEM-Aufnahmen wahrscheinlich einen ähnlichen Kontrast wie ein Hohlkörper haben würde. Allerdings kommen vereinzelt NiPt-Spitzen vor, die Löcher (teilweise engl. *pin holes* genannt) aufweisen, die einen Blick durch die gesamte Spitze ermöglichen und somit auf zumindest teilweise hohle Metallspitzen hindeuten. Beispiele sind in Abbildung A.24c im Anhang gezeigt. Solche Löcher können durch einen GE entstehen,^[70, 82] es sind aber auch Beispiele für Reaktionen bekannt, bei denen es nicht zu solchen Löchern kommt,^[81] oder sie sich im Verlauf der Reaktion wieder schließen.^[72]

Hohle Metallspitzen könnten auch durch die Ätzprozesse oder aber durch einen nanoskopischen Kirkendall-Effekt auftreten. Auch solche Löcher (*pin holes*) an den Metallspitzen können aufgrund von Ätzprozessen vorkommen,^[237] und sie wurden auch schon im Zusammenhang mit dem Kirkendall-Effekt diskutiert.^[70] Letztendlich kann ein GE für diese Reaktion daher letztendlich weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Die Nukleation von Pt^0 auf der Nickeloberfläche würde zu einer Kern/Schale-Struktur auf den Spitzen führen. Auch wenn einige NiPt-Spitzen eine Kern/Schale-Struktur aufweisen, beispielsweise erkennbar anhand von HAADF-STEM-Daten, zeigen die XRD-Daten deutlich eine NiPt-Legierung. Daher muss eine Diffusion von Platinatomen in die vorgelegten Nickelspitzen sowie von Nickelatomen in die neue platinreiche Schale stattfinden.

Wie durch die Analyse mittels XRD bzw. SAED von Aliquots während der NiPt-Bildung bestimmt wurde, ändert sich der relative Platinanteil im Laufe der Reaktionszeit ab einem gewissen Punkt nicht mehr. Stattdessen nimmt nur noch die Intensität der Reflexionen innerhalb der 7 min Reaktionszeit zu, sodass davon ausgegangen werden kann, dass nur noch der Anteil der NiPt-Legierung in der Metallspitze zunimmt. Längere Reaktionszeiten erhöhten den relativen Platinanteil in den Metallspitzen nicht, wie beim Vergleich von zwei Proben deutlich wurde, die sich bis auf ihre Reaktionszeiten von 7 min bzw. 30 min weder bezüglich der Spitzengröße noch bezüglich der Position der Reflexion der Legierung im XRD-Diffraktogramm unterschieden. Anhand der XRD-Daten hat allerdings wahrscheinlich der Volumenanteil der NiPt-Legierung zugenommen, was sich durch die Änderung der Intensitätsverhältnisse der Reflexionen von CdS zu denen der Legierung äußert. Da die Platinvorläuferverbindung nach etwa 5 min verbraucht sein sollte,^[197] ist die Zunahme des Volumenanteils der Legierung wahrscheinlich auf Diffusionsprozesse innerhalb der Spitze zurückzuführen, die den Anteil der Legierungsbereiche erhöhen sollte.

5.4.5. Katalyse

DRs mit verschiedenen Metallspitzen werden überwiegend für die photokatalytische HER eingesetzt.^[13, 15, 18] Dabei konnte bei Legierungen eine erhöhte photokatalytische Aktivität beobachtet werden.^[17, 18] Obwohl die NiPt-Spitzen scheinbar nicht aus einer homogenen Legierung bestehen, sondern wie in den Kapiteln zuvor diskutiert einen nickelreichen Kern haben und möglicherweise teilweise hohl sind, sollte für eine potentielle Anwendung in der Photokatalyse von Seiten des metallischen Cokatalysators besonders die Oberfläche der Metallspitzen entscheidend sein, da an ihr die katalytischen Prozesse wie Adsorption und Desorption der Reaktanden vorwiegend stattfinden.^[238] Im folgenden Unterkapitel werden als Ausblick für eine potentielle Anwendung sowohl die photokatalytische, als auch die elektrokatalytische Aktivität bezüglich der HER für NiPt-, Nickel- und für Platinspitzen analysiert.

5.4.5.1. Photokatalyse

Für *Rods* bzw. DRs mit Metallspitzen wurden die höchsten H_2 - QY bei sehr hohen pH-Werten bis zu pH 14.7 beobachtet. Dies wurde auf einen *hole shuttle mechanism* zurückgeführt, bei dem OH^- -Anionen sehr effizient Löcher von der Halbleiteroberfläche der Halbleiter-Metall-Hybridnanopartikel entfernen. Die dabei entstehenden $OH^\bullet$ -Radikale können anschließend Alkohole in der Katalyselösung oxidieren, wobei die Alkohole bei Experimenten bei niedrigeren pH-Werten selbst als Lochfänger eingesetzt werden.^[33, 35] Hentschel *et al.* beobachteten allerdings, dass die $OH^\bullet$ -Radikale die Stabilität der DRs beeinträchtigen, indem sie zunächst die Ligandenhülle der DRs zerstören und anschließend den Halbleiter.^[37] Zur besseren Vergleichbarkeit wurden hier dennoch ähnliche Bedingungen zu den von Hentschel *et al.* gewählt.

Die Katalyse erfolgte wie in Kapitel 4.8.10 beschrieben unter basischen Bedingungen in einer Lösung aus 5 M KOH (pH 14.7) mit 10 % Ethanol und wurde von Dr. Sebastian Hentschel durchgeführt. Die Probe wurde dabei mittels einer LED mit einer Wellenlänge von 365 nm und einer Leistungsdichte von 65 mW/cm² angeregt.

Die NiPt-Spitzen wurden, wie in Kapitel 4.6.4 beschrieben, hergestellt. Die DRs wurden mit CdSe-*Dots* mit 2.3 nm Durchmesser synthetisiert und hatten eine Länge von 61.8 ± 4.4 nm sowie einen Durchmesser von 5.7 ± 0.7 nm. Die NiPt-Spitzen auf den DRs waren 10.0 ± 1.2 nm groß. 76 % der DRs besaßen exakt eine Metallspitze, 1.5 % hatten keine Metallspitze und 22 % der DRs hatten zwei Metallspitzen. Die DRs mit NiPt-Spitzen sind in Abbildung 5.23a gezeigt (Vor LA). Nach der Herstellung der CdSe/CdS/NiPt-DRs wurden sie mittels eines LA mit dem Liganden 11-MUA in die wässrige Phase überführt, wie in Kapitel 4.7 beschrieben. Die Partikel wurden nach dem LA in dem Katalysemedium (5 NaOH/10 % Ethanol) gelöst, um die Katalyselösung zu erhalten. Ein Teil der Katalyselösung wurde verwendet, um die optische Dichte der Lösung zu bestimmen. Ein anderer

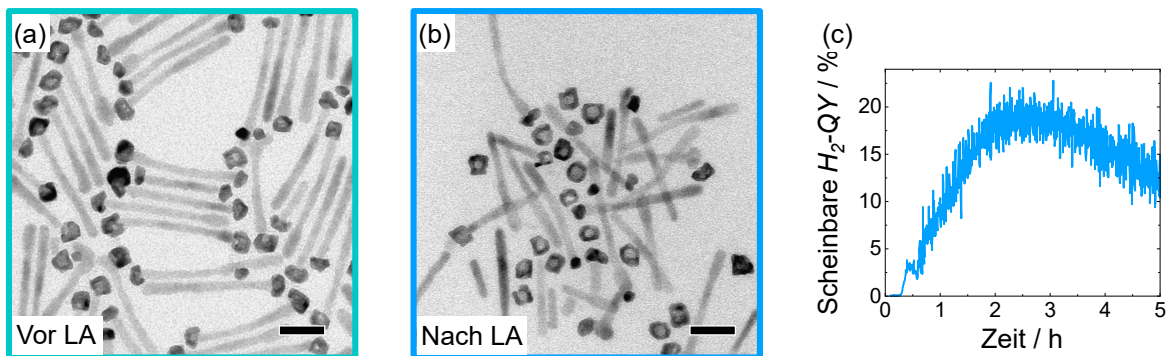


Abbildung 5.23. TEM-Aufnahmen der DRs mit NiPt-Spitzen (a) vor dem LA (Vor LA) sowie (b) nach dem LA, dem Lösen im Katalysemedium und der Reinigung der Partikel vor den Untersuchungen mittels TEM (Nach LA) (Maßstabsbalken: 20 nm). (c) Scheinbare H_2 -QY der DRs in der Photokatalyse in 5 M NaOH/10 % Ethanol.

Teil der Katalyselösung wurde, wie in Kapitel 4.8.10 beschrieben, gereinigt, auf ein TEM-Netzchen getropft und mittels TEM untersucht. Die TEM-Aufnahme der entsprechenden Partikel (Nach LA) ist in Abbildung 5.23b gezeigt. Da die Partikel oft aufeinander lagen, konnten nur 66 Partikel ausgewertet werden. Dabei hatten die Hälfte der DRs keine Metallspitze und 6 % zwei Metallspitzen. Dass einige Partikel ihre Spitze bereits beim LA verlieren, ist ein bereits bekanntes Phänomen,^[37] was die Vergleichbarkeit von verschiedenen Proben untereinander erschwert.

Abbildung 5.23c zeigt die scheinbare H_2 -QY der Partikel. Das produzierte Gesamtwasserstoffvolumen ist in Abbildung A.29a im Anhang dargestellt. Die H_2 -QY steigt über die Zeit an und erreicht ein Maximum nach etwa 2,5 h bei knapp 20 %. Für ähnliche DRs mit kleineren Platinspitzen wurden mit 18 % ähnliche H_2 -QY beobachtet.^[37] Das Maximum der H_2 -QY wird hier aus unbekannten Gründen allerdings früher erreicht als bei Hentschel *et al.*

Unter der Berücksichtigung, dass ein Großteil der DRs nach dem LA keine Metallspitzen mehr aufwiesen, die abgefallenen Metallspitzen und die DRs ohne Metallspitze allerdings ebenfalls Licht absorbieren, ohne dabei zur H_2 -QY beizutragen, könnte die tatsächliche H_2 -QY der DRs mit NiPt-Spitzen deutlich höher sein. Dazu kommt, dass die scheinbare H_2 -QY berücksichtigt, wie viele Photonen absorbiert wurden. Da große Metallspitzen stärker absorbieren,^[22, 34] könnte die scheinbare H_2 -QY vergrößert werden, indem kleine NiPt-Spitzen verwendet. Zur erneuten Veranschaulichung des Einflusses der Metallspitze auf die Extinktion sind im Anhang in Abbildung A.29b im Anhand die Extinktionsspektren von DRs mit den hier verwendeten NiPt-Spitzen und weiteren Metallspitzen gezeigt.

Es wurde außerdem versucht, die DRs mit NiPt-Spitzen mit der Nickelspitzen-Vorstufe zu vergleichen. Allerdings traten dabei Probleme auf. Auch wenn die Lösung der CdSe/CdS/Ni-Probe in Toluol eine recht dunkle Farbe aufwies, erschienen die DRs

in Lösung, nachdem ein LA mit ihnen durchgeführt wurde und sie in die Lösung für die Photokatalyse überführt wurden, gelblich. Bereits anhand der TEM-Aufnahmen der Probe nach dem LA, dem Überführen ins Katalysemedium und dem Reinigen für die TEM-Untersuchung (DRs/Ni, nach LA) ist erkennbar, dass kaum Nickelspitzen übrig waren. Die TEM-Aufnahmen der ursprünglichen Nickelprobe (DRs/Ni, vor LA), sowie die der Partikel nach dem LA (DRs/Ni, nach LA) sind im Anhang in Abbildung A.29d bis A.29f gezeigt. Ebenso konnte keine interpretierbare scheinbare H_2 -QY aufgrund einer flachen Kurve mit nicht erklärbaren Spitzen in der Wasserstoffproduktionsrate bestimmt werden. Ein Vergleich der Wasserstoffproduktionsrate der Proben mit Nickel- und mit NiPt-Spitzen ist im Anhang in Abbildung A.29g gezeigt. Möglicherweise wurden die Nickelspitzen durch die Bedingungen beim Ligandenaustausch aufgelöst, wobei Nickel an *Rods* bei stark basischen pH-Werten stabil sein kann.^[33]

5.4.5.2. Elektrokatalyse

Wie im Kapitel zuvor diskutiert, haben viele Partikel nach dem LA mit 11-MUA, dem Lösen im Katalysemedium und dem Reinigen für die TEM-Untersuchung ihre NiPt-Spitzen verloren, was für den Vergleich der katalytischen Aktivität von verschiedenen Proben zueinander ein Problem darstellt. Des Weiteren konnten in der Photokatalyse die NiPt-Spitzen nicht mit den Nickelspitzen verglichen werden, da sich die Nickelspitzen bereits vor der Photokatalyse aufgelöst zu haben schienen. Um dennoch einen Vergleich zwischen den Proben mit unterschiedlichen Metallspitzen zu ermöglichen, wurden im Folgenden Proben ohne LA und immobilisiert auf einem Substrat mittels CV im Alkalischen (pH 13) charakterisiert und deren Aktivität bezüglich der HER untersucht. Elektrochemische Messungen geben Aufschluss über das notwendige Überpotential, um bestimmte chemische Reaktionen an einer katalytisch aktiven Oberfläche ablaufen zu lassen. Die Präparation des Substrats sowie die Durchführung der Messung sind in 4.8.11 dargestellt. Die Substratpräparation, die Messung und die Auswertung der Daten erfolgte durch Julia Voß.

Es wurden Proben verwendet, die bereits in den Kapiteln zuvor im Rahmen der Parameter- und Reaktandenvariationen hergestellt wurden. Gleichzeitig wurden diese Proben ausgewählt, weil sie kurz vor den Messungen synthetisiert wurden, um auszuschließen, dass sich die Partikel über die Zeit verändern. Dabei ist für die Nickel- und die NiPt-Spitzen zu erwähnen, dass es sich um besonders große Spitzen handelte und die NiPt-Spitzen in OAm als Lösungsmittel hergestellt wurden. Die NiPt-Spitzen wurden dennoch ausgewählt, weil sie im Vergleich zu der Standardsynthese (0.1 mL OAm und DPE als Lösungsmittel) weniger DRs mit zwei Metallspitzen besaßen. Die untersuchten Partikel mit Metallspitzen wurden alle aus der selben DR-Probe hergestellt, die Probe mit den Platinspitzen wurden bereits in Kapitel 5.4.3.2 erwähnt und eine TEM-Aufnahme

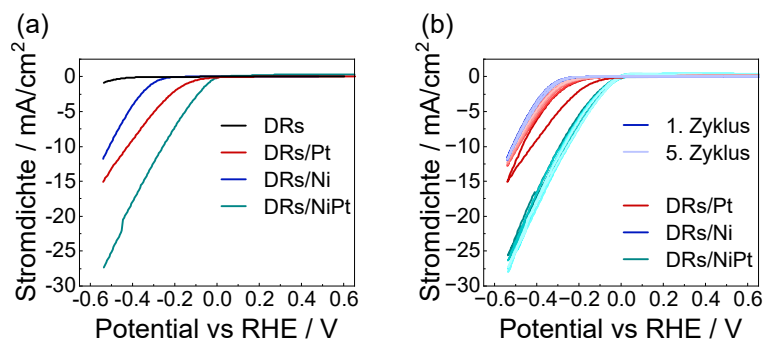


Abbildung 5.24. (a) Kathodische Polarisationskurve des ersten gemessenen CV-Zyklus bis zu einem Potential von -0.55 V vs. RHE der DRs ohne Metallspitzen, und welchen mit Platin, Nickel und NiPt-Spitzen. (b) Die ersten fünf CV-Zyklen bis zu einem Potential von -0.55 V vs. RHE der DRs mit Platin-, Nickel-, und NiPt-Spitzen.

der Partikel ist in Abbildung A.21a gezeigt. Eine TEM-Aufnahme der DRs mit Nickelspitzen ist in Kapitel A.5.3 in Abbildung A.25a gezeigt, wobei aus denen die verwendete Probe mit NiPt-Spitzen hergestellt wurde, deren TEM-Aufnahme in Abbildung A.30a im Anhang ist.

Die erhaltenen Ergebnisse der CV-Messungen sind in Abbildung 5.24 aufgetragen. In Abbildung 5.24a ist je die kathodische Polarisationskurve des ersten Zyklus der CV bis zu einem Potential von -0.55 V vs. Reversible Wasserstoffelektrode (engl. *reversible-hydrogen electrode*) (RHE) dargestellt. Erkennbar ist, dass abhängig von der verwendeten Spitze unterschiedliche Polarisationskurven erhalten wurden. Ohne Metallspitzen konnte an den CdSe/CdS-DRs kaum eine HER-Aktivität beobachtet werden. Durch die Präsenz eines Metalls als Cokatalysator wurden Stromdichten bei -0.55 V vs. RHE zwischen 10 mA/cm² und 30 mA/cm² gemessen. Dabei wurde eine Aktivitätsreihenfolge von Ni < Pt < NiPt beobachtet. In der genannten Reihenfolge nahm der gemessene Strom zu und das notwendige Überpotential ab. Während die Nickelspitzen die geringste HER-Aktivität aufwiesen, hatten sie wie in Abbildung 5.24b erkennbar die konstanteste HER-Aktivität über fünf Zyklen. Im Vergleich dazu nahm die HER-Aktivität der DRs mit Platinspitzen über fünf Zyklen ab. Im Gegensatz zu Platin wurde bei den DRs mit NiPt-Spitzen beobachtet, dass die HER-Aktivität zu Beginn zunahm, während sie im späteren Verlauf stabilere HER-Aktivitäten aufwiesen. Vor den hier gezeigten Messungen von den DRs mit Nickel- und mit NiPt-Spitzen fanden bereits Messungen in engeren Potentialbereichen statt, um zu untersuchen, in welchem Bereich die Partikel stabil gemessen werden können. Bei der Messung der Platinspitzen hingegen handelt es sich um die ersten fünf Messungen mit den Partikeln. Die Daten der vorhergegangenen Messungen der Nickel- und NiPt-Spitzen sind im Anhang in Abbildung A.30b bzw. A.30c dargestellt.

In den Messungen wurde darauf geachtet, dass das anodische Umkehrpotential +1.2 V vs. RHE nicht überschritten hat, weil bei Überschreiten des Oxidationspotentials von Ni²⁺ zu Ni³⁺ eine Verschlechterung der HER-Aktivität der DRs mit Nickel und NiPt-Spitzen

beobachtet wurde. Dies könnte eventuell auf eine Bildung von NiOOH zurückzuführen sein, die in ähnlichen Potentialbereichen (über 1.35 V vs. RHE) stattfindet.^[239] Allerdings war die Oxidation nach Hall *et al.* reversibel. Aufgrund des hier betrachteten Potentialbereichs fand wahrscheinlich auch keine Entfernung der Liganden an den DRs statt, was potentiell eine Auswirkung auf die Aktivität in der CV haben könnte.^[240] Es wird bei den Partikeln hier, insbesondere bei denen mit Metallspitze, angenommen, dass sich an der Oberfläche überwiegend ähnliche Liganden und Ligandenmengen befanden, sodass die hier erhaltenen Ergebnisse wahrscheinlich nicht deutlich von den Liganden an den DRs beeinflusst wurden.

Platin ist unter sauren Bedingungen ein guter Elektrokatalysator für die HER aufgrund geringer benötigter Überpotentiale.^[5] Im Basischen hingegen kann Platin die HER schlechter katalysieren. Einerseits nimmt die Wasserstoffbindungsenergie bei Platin bei zunehmenden pH-Wert zu,^[241] was zu einem stärkeren Binden von Reaktionsprodukten und Zwischenprodukten auf der Oberfläche führen könnte, was wiederum zur Verringerung der Aktivität von Platin gegenüber der HER führen würde. Gleichzeitig könnte das auch ein Grund dafür sein, wieso die HER-Aktivität von Platin nach dem ersten Messzyklus abnimmt. Durch die starke Adsorption von Produkten und Zwischenprodukten könnte die Oberfläche zunehmend blockiert sein. Eine höhere Aktivität bezüglich HER in der Photokatalyse aufgrund einer leichteren Desorption der Produkte der HER wurde bei DRs mit Metallspitzen aus anderen Legierungen vermutet.^[17, 18]

Andererseits ist unter basischen Bedingungen ein weiterer Wasserdissoziationsschritt in der HER nötig, der auf der Oberfläche von Platin geschwindigkeitsbestimmend ist und das Überpotential im Basischen auf Platin deutlich erhöht.^[6] Elektrokatalysatoren, die Nickel enthalten, können diesen Wasserdissoziationsschritt erfolgreich aufgrund von geringerer benötigter Überpotentiale katalysieren.^[8] Gleichzeitig scheinen besonders Nickel-Platin-Legierungen im Alkalischen elektrokatalytisch aktiver bezüglich HER als Platin zu sein,^[6, 7, 9] was sich mit den Beobachtungen hier deckt. Die Verbesserung der Aktivität von NiPt zu Beginn der Messungen lässt sich möglicherweise auf Reorganisation der Oberfläche während der HER zurückführen.

5.4.6. Zusammenfassung Synthese von NiPt-Spitzen auf Dot-in-a-Rod-Nanostrukturen

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel die erfolgreiche Herstellung von CdSe/CdS-DRs mit einer NiPt-Legierung an den Spitzen demonstriert. Die Synthese der NiPt-Spitzen erfolgte, indem auf Nickelspitzen mittels eines saattvermittelten Ansatzes Platin gewachsen wurde. Die leicht facettierten NiPt-Spitzen wiesen häufig eine Ausrichtung ihrer Kristallebenen auf, wobei die Stapelung der (111)-Ebenen der NiPt-Spitzen oft parallel zu der der Stapelung der Ebenen in [002]-Richtung des CdS war. Mittels der Analyse von HAADF-

STEM- und EDX-Daten konnte gezeigt werden, dass sich auf einem oft nickelreichen Kern eine NiPt-Legierung in der Schale befand. EELS-Daten zeigten die Präsenz von primär metallischem und nicht oxidiertem Nickel in der Spitze an.

Das Wachstum der NiPt-Spitzen wurde untersucht, indem Aliquots während der Reaktion entnommen und diese charakterisiert wurden. Es zeigte sich, dass sich in den ersten Minuten an den Metallspitzen *via* TEM oder XRD keine Änderungen beobachten ließen, ab 2 min allerdings auf ersten Nickelspitzen Platin nukleierte. Dabei konnte anhand der Charakterisierung des Aliquots bei 3 min Reaktionszeit gezeigt werden, dass keine deutlichen Zwischenprodukte zwischen Nickel und NiPt mittels TEM auflösbar sind. Das Wachstum von Platin und die Bildung einer NiPt-Legierung startete stattdessen ab einem gewissen Punkt schlagartig an der Nickelspitze, wobei der Zeitpunkt des Starts für jede Nickelspitze individuell zwischen 2 min bis 5 min Reaktionszeit lag. Bei Fehlen einer Oxidschicht auf Nickelspitzen konnte bei der Analyse von Aliquots im Gegensatz dazu beobachtet werden, dass das Abscheiden von Platin ohne Oxidschicht nahezu sofort beginnt. Für den verzögerten Start der NiPt-Bildung nach Beginn der Reaktion wurde der Abbau der Oxidschicht der Nickelspitzen verantwortlich gemacht.

Es konnte gezeigt werden, dass der Abbau einer vorhandenen Oxidschicht notwendig war, um eine Legierungsbildung zu ermöglichen. Zur Aufklärung des Abbaumechanismus der Oxidschicht wurde eine systematische Reaktandenvariation durchgeführt, um die verantwortlichen Chemikalien für den Abbau zu identifizieren. Während Ätzprozesse nicht alleine den Abbau einer Oxidschicht begründen konnten, zeigte sich, dass insbesondere OAc bzw. seine deprotonierte Form Oleat für den Abbau der Oxidschicht verantwortlich war. Gestützt von gaschromatografischen Analysen, die einen Anstieg des CO₂-Gehalts während des Oxidschichtabbaus offenbarten, wurde angenommen, dass die Oxidschicht hauptsächlich durch OAc bzw. Oleat reduziert wurde. Bei der Untersuchung weiterer Reaktionsparameter und Reaktanden konnte beobachtet werden, dass für ein selektives NiPt-Wachstum neben OAc auch HDD und OAm relevant waren. Der Platinanteil in der Legierung ließ sich am besten über die Menge der Platinvorläuferverbindung steuern, wie in der erweiterten Analyse der Reaktionsparameter und Reaktanden im Anhang in Kapitel A.5.4 gezeigt wurde.

In der Photokatalyse wurde eine *H₂-QY* in 5 M NaOH/10 % Ethanol um die 20 % mit DR mit NiPt-Spitzen erhalten, was ähnlich zu HER-Aktivitäten mit ähnlichen DRs mit Platinspitzen in der Literatur ist. Für Nickel konnte keine sinnvolle HER mittels Photokatalyse dokumentiert werden. Ein besserer Vergleich konnte zwischen den Proben mittels einer elektrokatalytischen Untersuchung erfolgen, wobei bei pH 13 die DRs mit NiPt-Spitzen eine höhere HER-Aktivität zeigten als welche mit Nickel- oder Platinspitzen.

5.5. Synthese von Nickel- und Platinbasierten Kern/Schale-Strukturen

In den vorhergegangenen Kapiteln wurde ausführlich untersucht, wie sich das Wachstum der nickel- und platinbasierten Spitzen auf DRs kontrollieren lässt. Teile dieser gewonnen Erkenntnisse sollen im Folgenden angewendet werden, um noch komplexere Metallspitzen auf CdSe/CdS-DRs herzustellen. In Kapitel 5.3.2 wurde bereits diskutiert, dass TOP besonderen Einfluss beim Metallwachstum nehmen sowie mit Ni^{2+} -Kationen komplexieren kann. Ebenfalls bekannt ist, dass TOP auch mit Pt^{2+} -Kationen Komplexe bilden kann.^[242] Basierend auf dem Harte und weiche Säuren und Basen (engl. *hard and soft acids and bases*) (HSAB)-Konzept,^[243] bindet TOP als weiche Lewis Base stärker an Pt^{2+} als weiche Lewis Säure als beispielsweise der oft verwendete Ligand acac. Die Bildung der Pt:TOP-Komplexe sorgt für eine erhöhte Zersetzungstemperatur, was die Nukleation von Platin beeinflussen kann.^[242] In der Literatur wurden bei der Herstellung von Ni/Pd-Nanopartikeln die unterschiedlichen Zersetzungstemperaturen der Ni:TOP/Pd:TOP-Komplexe eingesetzt, um die Zusammensetzung der Nanopartikel zu kontrollieren.^[195, 244]

Im Folgenden soll im Rahmen dieser Arbeit ein ähnlicher Ansatz verwendet werden, um die Zusammensetzung der Metallspitzen, bestehend aus Nickel und Platin, auf den DRs mittels TOP zu beeinflussen. Ziel ist dabei Metallspitzen herzustellen, die annähernd eine Kern/Schale-Struktur besitzen. Nach einer ähnlich zu den Kapiteln zuvor aufgebauten Charakterisierung der entstehenden Partikel mittels beispielsweise TEM, HRTEM oder XRD, soll untersucht werden, wie unterschiedliche Reaktionsparameter und Reaktanden Einfluss auf zum Beispiel die Spitzengröße nehmen. Als weiterer Charakterisierungsfaktor werden hier der Durchmesser des inneren Spitzenbereichs als Kerndurchmesser und der des äußeren Spitzenbereichs als Schalendicke verwendet, wobei untersucht werden soll, ob sich beides ebenfalls durch die Variation der Reaktionsparameter bzw. Reaktanden steuern lässt. Die Auswirkungen der Variationen der Vorläuferverbindungsmengen werden im Anhang in A.6.2 diskutiert. Zuletzt soll, statt des gleichzeitigen Vorhandenseins der Nickel- und der Platinvorläuferverbindung, nacheinander erst die Platinvorläuferverbindung und anschließend die Nickelvorläuferverbindung zusammen mit TOP injiziert werden, um ähnlich wie in Kapitel 5.3.3 gezeigt eine Pt/Ni-Kern/Schale-Struktur zu erhalten, allerdings innerhalb eines Reaktionsansatzes.

5.5.1. Strukturelle Charakterisierung von NiPt/Ni-Spitzen

Um komplexe nickel- und platinbasierte Metallspitzen mittels TOP herzustellen, wurde $\text{Ni}(\text{acac})_2$ als Nickelvorläuferverbindung vorgelegt und die DRs zusammen mit $\text{Pt}(\text{acac})_2$ als Platinvorläuferverbindung über eine heiße Injektion hinzugegeben. Nach einigen Minuten Reaktionszeit wurde TOP injiziert, um die übrigen Platinkationen in der Reak-

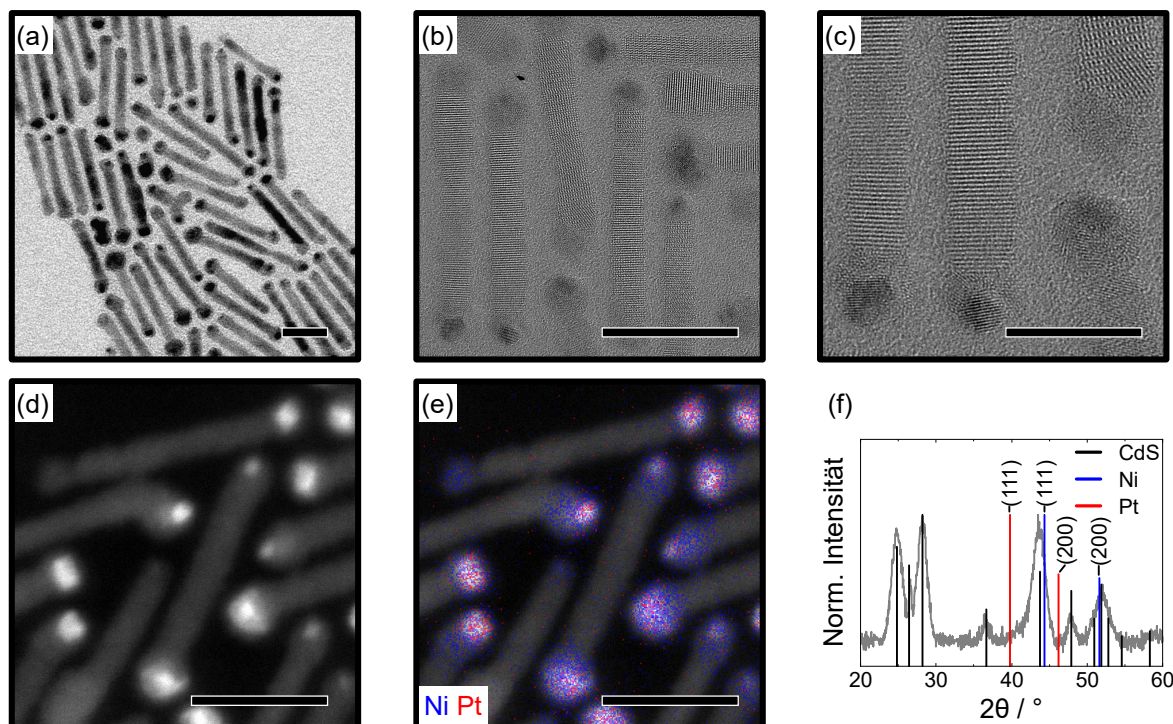


Abbildung 5.25. (a) TEM-Aufnahme und (b) HRTEM-Aufnahme von NiPt/Ni-Spitzen auf DRs (Maßstabsbalken: 20 nm). (c) Vergrößerter Ausschnitt der HRTEM-Aufnahme in (b) (Maßstabsbalken: 10 nm). (d) HAADF-STEM-Aufnahme von NiPt/Ni-Spitzen auf DRs. (e) HAADF-STEM-Aufnahme mit überlagerter EDX-Karte mit der Elementverteilung für Nickel (blau) und Platin (rot) (Maßstabsbalken: 20 nm). (f) XRD-Diffraktogramm der DRs mit NiPt/Ni-Spitzen mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802).

tionslösung zu binden und für Reduktion zu deaktivieren. Gleichzeitig ermöglicht die Präsenz des TOP die Nukleation von reinem Nickel. Diese und die folgenden Synthesen der CdSe/CdS/NiPt/Ni-DRs wurden im Rahmen des Nanochemie Praktikums von René Rudolph durchgeführt. Die Reaktionsvorschrift der Standardsynthese ist in Kapitel 4.6.5 dargestellt. Daten einer erhaltenen DR-Probe mit NiPt/Ni-Spitzen sind in Abbildung 5.25 dargestellt.

Abbildung 5.25a zeigt eine TEM-Aufnahme der erhaltenen Partikel, bei denen in der Synthese nach 2min Reaktionszeit 1mL TOP hinzugegeben wurde. Die Partikel ähneln denen in Kapitel 5.3.3 in Abbildung 5.11. Die Metallspitzen haben einen dunkleren Kern entweder mittig in einer Kern/Schale-Struktur oder am oberen Rand der Metallspitze, wohingegen die Schale bzw. der Bereich um den dunkleren Kern heller erscheint. Der dunklere Kern deutet aufgrund eines vorliegenden Massendickekontrasts auf schwerere Elemente hin. Damit könnte der Kern mehr Platin enthalten als die Schale. Der Spitzen-durchmesser beträgt 7.0 ± 2.3 nm. Bei der separaten Auswertung von 100 Metallspitzen, wie in Kapitel 4.8.2.2 beschrieben, wurde ein Innendurchmesser des dunkleren Bereichs

von 3.5 ± 0.9 nm, ein Gesamtdurchmesser von 6.6 ± 1.3 nm und eine Schalendicke von 1.3 ± 0.4 nm bestimmt. Die Bestimmung der Kerndurchmesser und der Gesamtdicken erfolgte nacheinander an der optisch dicksten Stelle des Spitzenkerns an gleicher Stelle, wobei die Dicke senkrecht zur DR-Länge gewählt wurde. Die Schalendicke wurde bestimmt, indem die halbierte Differenz aus Innen- und Gesamtdurchmesser bestimmt wurde. Für die Probe hier wurden nur Spitzen einbezogen, bei denen eine Kern/Schale-Struktur klar erkennbar war. Außerdem wurde nur eine Spitze pro DR für die Auswertung verwendet. Eine Statistik bezüglich Kern/Schale-Spitzen gegenüber Metallspitzen mit homogenem Kontrast war wegen sehr großer Metallspitzen nicht sinnvoll, weil bei den großen Metallspitzen nicht ohne Weiteres erkennbar ist, ob es sich bei den dunkleren Bereichen um NiPt-Kerne oder um kristallines Nickel handelt, sodass diese nicht in die Auswertung einbezogen werden konnten. Zusätzlich waren einige dunklere Bereiche der Metallspitzen nicht zentral in der jeweiligen Metallspitze, sodass dort teilweise der helle Bereich dünner oder asymmetrischer war als an anderen Stellen der Metallspitze. Aufgrund der ausgeschlossenen großen Metallspitzen und der Asymmetrie der Kerne zur Schale ist der zweite Gesamtdurchmesser der separaten Auswertung wahrscheinlich etwas kleiner.

In der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 5.25b sind die Kerne sichtbar kristallin, während die Schale weniger eindeutig kristallin ist, was in dem vergrößerten Ausschnitt (Abbildung 5.25c) der HAADF-STEM-Aufnahme noch eindeutiger erkennbar ist. Erkennbar ist auch, dass der kristalline Kern, wenn er sich am oberen Ende der Metallspitze befindet, scheinbar nicht vollständig von der Schale umschlossen sein muss. Die Schale erscheint nicht monokristallin, ähnlich wie die Oxidschicht in Abbildung 5.8b in Kapitel 5.3.3, sodass es sich hier ebenfalls um NiO statt metallisches Nickel handeln könnte. Da die Schale hier nur etwa 1.3 nm dick ist, ist eine vollständige Oxidation bei der Dicke einer Oxidschicht an reinen Nickelspitzen von etwa 1.9 nm (Kapitel 5.3.3) bzw. 1 nm bis 2 nm Oxidschicht an Nickelnanopartikeln, laut Literatur,^[208–210] denkbar. Dass trotz kleiner Metallspitzen der Kern weiterhin kristallin ist und nicht vollständig oxidiert erscheint, lässt sich wahrscheinlich darauf zurückführen, dass die Präsenz von Platin die Oxidation des Nickels unterbinden konnte.^[211] Gleichzeitig deutet das darauf hin, dass in dem nicht deutlich kristallinen Bereich kein Platin ist. In der HAADF-STEM-Aufnahme in Abbildung 5.25c sind die Kernbereiche heller als die äußere Schalen. Demnach ist im Kern durchschnittlich eine höhere Kernladungszahl als in der Schale. Dies deutet ebenfalls auf die Präsenz von Platin im Kern der Metallspitze hin.

Abbildung 5.25d zeigt die gleiche HAADF-STEM-Aufnahme wie in 5.25c, nur überlagert mit einer EDX-Karte mit der Elementverteilung von Nickel und Platin. In der EDX-Karte ist erkennbar, dass Nickel über die ganze Metallspitze verteilt vorliegt. Platin hingegen taucht primär in den hellen Kernbereichen auf. Da im Kernbereich sowohl Nickel als auch Platin vorkommen, liegt im Kern der Metallspitze wahrscheinlich eine Legierung aus Nickel und Platin vor. Bis zur Zugabe von TOP ist die Synthese vergleichbar zu einer

Synthese von NiPt-Spitzen auf CdS-Rods, sodass das Vorkommen beider Elemente in im Kern der Metallspitze zu erwarten war.^[38] Die helleren Schalenbereiche sind wahrscheinlich nach der TOP-Zugabe gewachsen und enthalten daher nur noch Nickel bzw. NiO.

Abbildung 5.25e zeigt ein XRD-Diffraktogramm der hergestellten Partikel. Es ist keine separate Platinreflexion erkennbar, was darauf hindeutet, dass kein reines Platin gewachsen ist. Nickelreflexionen sind ebenfalls nicht erkennbar, was bei Nickelspitzen auf CdSe/CdS-DRs aber den Erwartungen entspricht, wie es in Kapitel 5.3.1 bereits diskutiert wurde. Die (111)-Reflexion des Nickels und die (110)-Reflexion des CdS besitzen allerdings eine Schulter bei geringeren Winkeln, die sich auf größere Netzebenenabstände als Nickel zurückführen lassen. Wie bereits in Kapitel 5.4.2 diskutiert, besitzen Legierungen aus Nickel und Platin entsprechend dem Gesetz von Vegard Netzebenenabstände abhängig von ihrer Zusammensetzung. Die Schulter deutet demnach ebenfalls auf eine Legierung aus Nickel und Platin hin. Bei der Verwendung von Nickel(II)-acetat ($\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) statt $\text{Ni}(\text{acac})_2$ wuchs bei sonst gleicher Durchführung der Kernbereich deutlich größer an, sodass die Reflexion der Legierung besser erkennbar war, was eine Legierungsbildung in den Strukturen bestätigt. Eine TEM-Aufnahme und XRD-Diffraktogramm der Probe sind im Anhang in Abbildung A.31a bzw. A.31b dargestellt.

5.5.2. Synthetische Einflussparameter auf die Herstellung von NiPt/Ni-Spitzen

5.5.2.1. Einfluss der Reaktionszeit

Um zu überprüfen, ob der NiPt-Kern primär vor der Zugabe von TOP wächst und sich die Nickelschale danach bildet, wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Synthese Aliquots entnommen. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Abbildungen 5.26a bis 5.26d zeigen die TEM-Aufnahmen der Partikel, erhalten durch die Realisierung unterschiedlicher Reaktionszeiten. Die Injektion von TOP, um das Pt^{2+} zu deaktivieren und reines Nickelwachstum zu ermöglichen, erfolgte nach 2 min Reaktionszeit. Abbildung 5.26a zeigt die Partikel unmittelbar vor der Injektion von TOP. Erkennbar sind kleine Metallspitzen an den Enden der DRs. Diese weisen keine Helligkeitsunterschiede innerhalb der Metallspitze auf, was einerseits auf eine homogene Legierungsbildung von NiPt hinweisen könnte, oder aber auch bedingt durch die geringe Größe sein könnte. Das Fehlen einer helleren Nickelschale vor der Zugabe von TOP ist ein starkes Indiz dafür, dass das TOP die zusätzliche Nukleation von Platin wie erwartet verhindert und nach Zugabe von TOP nur noch reines Nickel wachsen kann.

Nach weiteren 3 min Reaktionszeit, also bei 5 min Gesamtreaktionszeit, zeigen sich anhand der TEM-Aufnahme in Abbildung 5.26b erste Helligkeitsunterschiede an einigen Metallspitzen und bei genauer Betrachtung sind Kern/Schale-Strukturen zu erkennen, die sich auf das Wachstum von reinem Nickel zurückführen lassen. Einige Metallspitzen haben

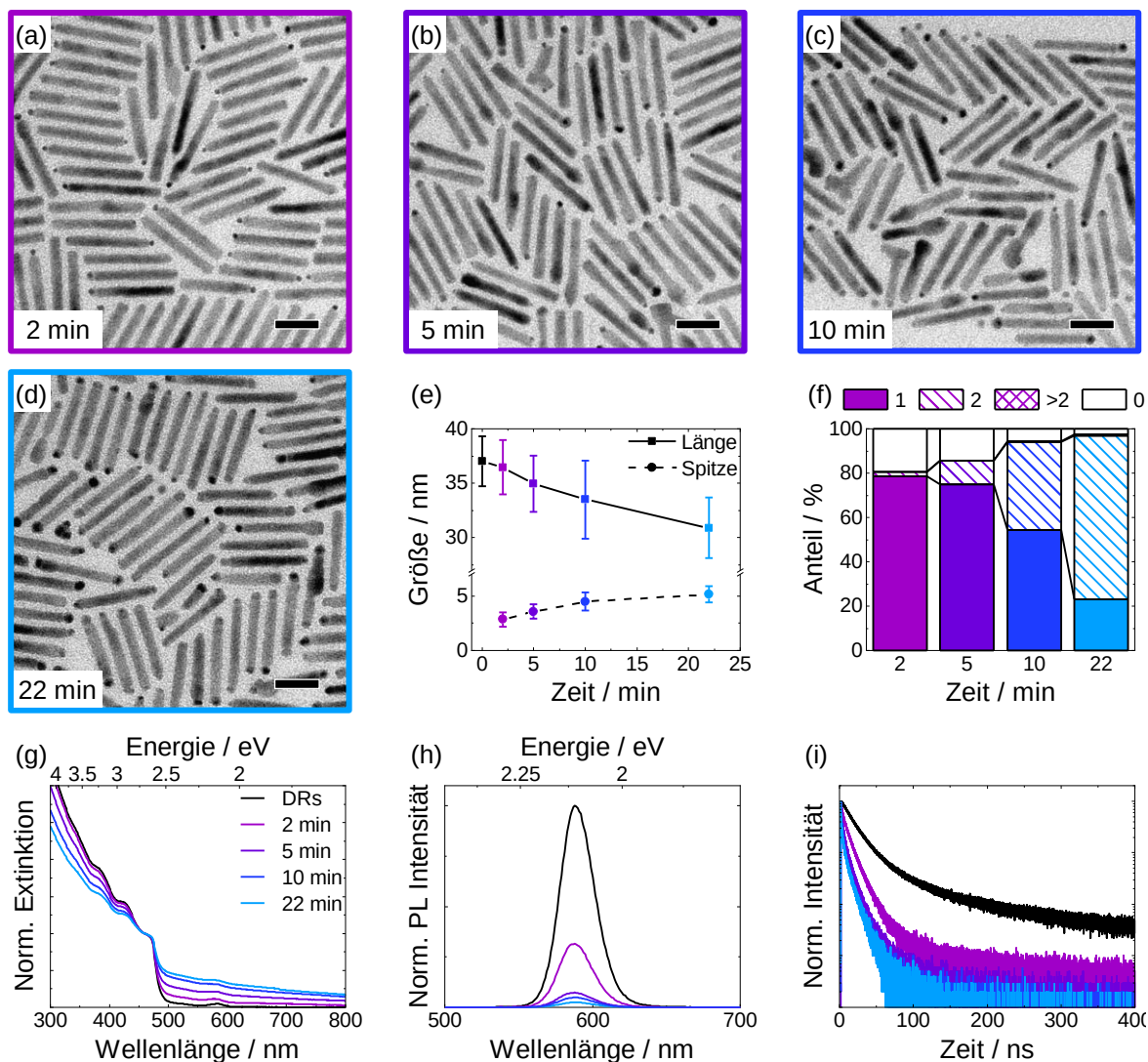


Abbildung 5.26. (a)-(d) TEM-Aufnahmen von entnommenen Aliquots innerhalb der Reaktionszeiten von 2 min bis 10 min und den finalen CdSe/CdS/NiPt/Ni-Partikeln nach 22 min. Die Reaktionszeit galt ab der heißen Injektion der DRs und der Platinvorläuferverbindung. Unmittelbar nach dem Entnehmen des Aliquots in (a) wurde das TOP injiziert und die Reaktion nach einer Gesamtreaktionszeit von 22 min beendet (Maßstabsbalken: 20 nm). (e) Länge und Spitzengröße der DRs, der Aliquots und dem finalen Produkt abhängig von der Reaktionszeit und (f) Anteile von DRs innerhalb der Aliquots und dem finalen Produkt mit einer bestimmten Anzahl Metallspitzen. (g) Extinktionsspektren, normiert auf 460 nm, (h) PL-Spektren, normiert auf ihr Maximum und anschließend mittels Faktor auf die jeweilige QY normiert, und (i) Fluoreszenzzerfallskurven, normiert auf ihr Maximum, der DRs, der Aliquots und des finalen Produkts.

wie in Abbildung 5.25 den dunkleren Kern nicht mittig, sondern eher am oberen Rand der Metallspitze. Der Anteil der Kern/Schale-Spitzen nimmt von Abbildung 5.26b bis 5.26d zu, allerdings bilden scheinbar nicht alle DRs eine Nickelschale an der Metallspitze aus. Aufgrund der geringen Größe des NiPt-Kerns der Metallspitze ist die Legierung

erneut nicht im XRD-Diffraktogramm (Anhang Abbildung A.31c) erkennbar. Bei der Betrachtung der Länge und der Spitzengröße der DRs in Abbildung 5.26e ist auffällig, dass die Länge mit zunehmender Reaktionszeit deutlich abnimmt. Dies ist vermutlich auf das Nickelwachstum entlang der [001]-Richtung der DRs zurückzuführen, sodass die DRs kürzer erscheinen, was bereits in Kapitel 5.3.3 diskutiert wurde. Die Spitzengröße nimmt über die Reaktionszeit zu, wobei die resultierende Kurve einer Sättigungsfunktion ähnelt. Die Spitzengröße bewegt sich nach 22 min Reaktionszeit bei 5.2 ± 0.8 nm. Da nach der Zugabe des TOP die Größe des NiPt im Kern der Metallspitze nicht mehr zunehmen sollte, wurden die Durchmesser des Kerns und die Dicke der Nickelschale anhand von 100 Metallspitzen separat bestimmt. Auch hier erfolgte wie in Kapitel 5.5.1 die Bestimmung des Kerndurchmessers und der Schale senkrecht zur Länge des DRs an der optisch dicksten Stelle des Spitzenkerns. Die Größe des dunkleren NiPt-Kerns blieb auch nach der Injektion des TOP relativ konstant bei etwa 2.9 nm. Die finale Schalendicke beträgt etwa 1.0 nm. Die bestimmten Messwerte sind im Anhang in Tabelle A.2 dargestellt.

Anhand der Anteile der DRs mit entsprechender Metallspitzenzahl abhängig von der Reaktionszeit in Abbildung 5.26f ist erkennbar, dass der Anteil der Partikel mit zwei Metallspitzen im Laufe der Reaktion zunahm. Dies ist wahrscheinlich auf eine zusätzliche Nukleation von Nickel an den Enden der DRs, wo vor der TOP-Zugabe keine oder extrem kleine, für das TEM unsichtbare, NiPt-Spitzen wuchsen, zurückzuführen. Auch nimmt mit zunehmender Reaktionszeit der Anteil der DRs mit mindestens einer Metallspitze mit Kern/Schale-Struktur zu, von 40 % mit Kern/Schale-Struktur nach 5 min bis 78 % nach 22 min Reaktionszeit. Im Vergleich zu der untersuchten Probe in Kapitel 5.5.1 sind hier keine sehr großen Metallspitzen vorhanden, sodass eine Statistik von Spitzen mit einer Kern/Schale-Struktur an dieser Stelle sinnvoll ist. Die Anteile der Spitzen mit Kern/Schale-Struktur im Vergleich zu denen mit homogener Metallspitze sind ebenfalls in Tabelle A.2 im Anhang dargestellt.

Abbildung 5.26g enthält die Extinktionsspektren der Probe. Die Zunahme der Extinktion über das gesamte optische Spektrum mit zunehmendem Metallanteil in der Probe deckt sich mit den Beobachtungen der vorherigen Kapitel. Die für das Metallwachstum typische Fluoreszenzlöschung ist auch in Abbildung 5.26h erkennbar. Die Normierung der PL-Spektren erfolgte wie in Kapitel 5.2.1 dargestellt. Die QY ist nach 2 min Reaktionszeit mit knapp 13 % im Vergleich zu der eingesetzten DRs (0 min, 41 % QY) noch recht hoch, was auf die geringe Größe der Metallspitzen zurückgeführt werden kann. Die QY sinkt im finalen Produkt nach 22 min Reaktionszeit auf etwa 1 % ab. Die Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung 5.26i haben sich aufgrund des Metallwachstums verändert. Die amplitudengewichtete Lebensdauer $\tau_{\text{ave,A}}$ nimmt für die eingesetzten DRs (0 min) von 23.1 ns auf 9.2 ns nach 2 min Reaktionszeit, 4.8 ns nach 5 min Reaktionszeit und auf 3.4 ns nach 10 min Reaktionszeit ab, wobei sich $\tau_{\text{ave,A}}$ nach 22 min auf 3.0 ns Reaktionszeit kaum

weiter verringerte.

5.5.2.2. Einfluss des TOP-Injektionszeitpunkts

Wenn sich eine NiPt-Legierung ausschließlich in den Minuten vor der Zugabe von TOP ausbildet, sollte eine verzögerte Zugabe von TOP zu einem größeren Legierungsanteil in den Metallspitzen führen. In den folgenden Experimenten wurden daher Injektionszeitpunkte für TOP von 2 min als Standardzeit und 5 min verglichen, sowie eine Reaktion ohne die Zugabe von TOP durchgeführt (Kein). Alle Reaktionen hatten eine Gesamtreaktionszeit inklusive der Zeit vor der TOP-Injektion von 22 min. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.27 dargestellt, mit den TEM-Aufnahmen der Proben in Abbildung 5.27a bis 5.27c.

Werden die TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.27a und 5.27b verglichen, erscheinen die Metallspitzen sehr ähnlich. Beide Proben weisen Metallspitzen mit Kern/Schale-Strukturen auf, wobei für die Probe mit dem TOP-Injektionszeitpunkt von 2 min mehr, wahrscheinlich homogen nukleierte, Metallpartikel erkennbar sind. Für die Proben mit einem TOP-Injektionszeitpunkt von 2 min wurde ein Durchmesser des dunkleren Kerns anhand von 100 Metallspitzen auf 3.4 ± 0.8 nm und eine Schalendicke von 1.1 ± 0.3 nm bestimmt. Bei einem TOP-Injektionszeitpunkt von 5 min war der Kern bei 100 Metallspitzen mit 4.0 ± 0.9 nm größer als für 2 min als TOP-Injektionszeitpunkt. Die Schale war für die Probe mit 5 min als TOP-Injektionszeitpunkt mit 1.0 ± 0.3 nm ähnlich dick. Dies bestätigt, dass die Größe des NiPt-Kerns durch den Injektionszeitpunkt steuerbar ist, auch wenn sich die Gesamtspitzengröße wie in Abbildung 5.27d dargestellt kaum ändert. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei einer regulären Auswertung die größere Metallspitze bevorzugt wird, die hier nicht zwangsläufig einen NiPt-Kern enthalten muss, während bei der gezielten Analyse der Kern- und Schalengröße nur Metallspitzen mit Kern/Schale-Struktur zur Bestimmung einbezogen werden, die allerdings nicht zwangsläufig die größte Metallspitze des DRs ist. Die Probe mit dem 2 min TOP-Injektionszeitpunkt hat mit 87 % etwas mehr DRs mit mindestens einer Metallspitze mit einer Kern/Schale-Struktur als die Metallspitzen bei einem TOP-Injektionszeitpunkt von 5 min, wo 75 % der Metallspitzen mindestens eine Kern/Schale-Struktur aufweisen.

Ohne die Injektion von TOP sind in der Abbildung 5.27c neben nebennukleierten Metallpartikeln verschiedene Metallspitzentypen erkennbar. Zu unterscheiden sind erstens kleine, homogene Metallspitzen, zweitens Kern/Schale-Spitzen und drittens sehr große Metallspitzen. Aufgrund des grundlegenden Konzepts, dass beim gleichzeitigen Vorhandensein von Nickel- und Platinvorläuferverbindung sowohl Nickel als auch Platin als Legierung nukleieren,^[38] ist davon auszugehen, dass es sich bei den Metallspitzen des ersten Typs um NiPt-Spitzen handelt.

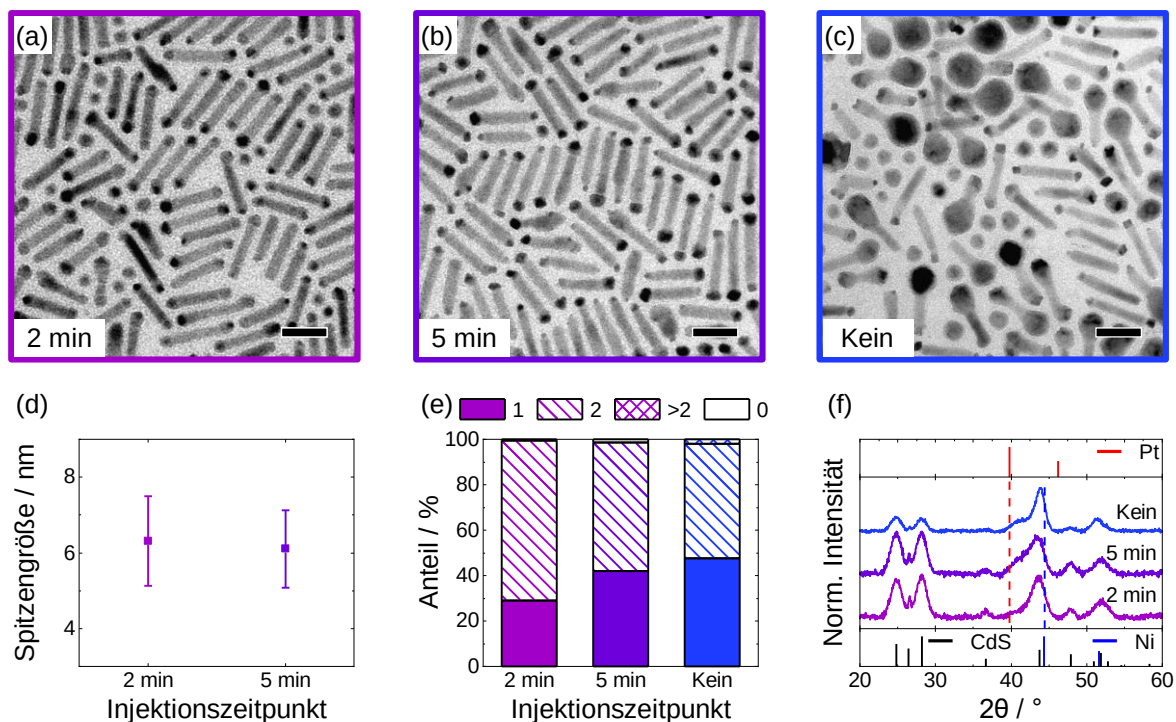


Abbildung 5.27. TEM-Aufnahmen der Proben mit NiPt/Ni-Spitzen mit den Injektionszeitpunkten von TOP bei (a) 2 min, (b) 5 min und (c) ohne Injektion (Kein) von TOP (Maßstabsbalken: 20 nm). (d) Spitzengröße, (e) Anteile der DRs mit entsprechenden Spitzenzahlen und (f) XRD-Diffraktogramme abhängig vom Injektionszeitpunkt. Es sind je die Position der (111)-Reflexionen des Nickels und des Platins als gestrichelte Linien über die Diffraktogramme gelegt worden. In den Diffraktogrammen sind die Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802).

Bei den Metallspitzen des zweiten Typs scheint um den dunkleren NiPt-Kern eine hellere Schale gewachsen zu sein. Bei der Schale handelt es sich vermutlich um Nickel, wie bei den Versuchen zuvor. Die Schale hat sich wahrscheinlich gebildet, als die Platinvorläuferverbindung nach etwa 5 min verbraucht war. Ähnliches wurde für NiPt-Partikel bereits beobachtet.^[197] Auch wenn für Nickel alleine ohne TOP keine Nickelspitzenbildung an den Spitzen des DRs stattfindet (Vgl. Kapitel 5.3.2), scheint Nickel auch ohne TOP auf NiPt wachsen zu können.

Wird der dritte Typ betrachtet, ist auffällig, dass die großen Metallspitzen nur teilweise einen leicht sichtbaren Kern enthalten. Bei dem Kern handelt es sich vermutlich um NiPt, während die dicke Schale wahrscheinlich aus Nickel besteht. Da geringe Mengen TOP durch eine mangelnde Stabilisierung bei Nickelpartikeln zu sehr großen Durchmessern führen,^[112] könnte theoretisch Ähnliches für dieses System beim Fehlen von TOP erwartet werden. Im Gegensatz dazu wurde im Kapitel 5.3.2 bei geringen Mengen von TOP eine Spitzengrößenabnahme beobachtet. Möglicherweise haben in Kapitel 5.3.2 die

Mengen von TOP trotzdem noch für ein kontrolliertes Nickelwachstum ausreicht. Die Nickelspitzen ohne dunklen Kern wurden möglicherweise durch die Nukleation winziger, im TEM nicht sichtbarer Metallcluster aktiviert, was zu Nickelwachstum führte. Ähnliches wurde bei Cobaltspitzen mit einer Platinaktivierung beobachtet.^[111]

Die Partikel in Abbildung 5.27c geben potentiell weitere Aufschlüsse auf das Verhältnis von Nickel und TOP beim Nickelwachstum zueinander. Obwohl hier kein TOP in der Reaktionslösung war, konnte wahrscheinlich viel Nickel wachsen, nachdem zusammen mit Platin ein Nukleationsevent stattfand. Das deutet darauf hin, dass TOP zwar die Nickelspitzen stabilisiert, aber beim reinen Nickelwachstum auch die Nukleation an den DRs ohne zusätzliches Nukleationsevent durch ein anderes Metall ermöglicht (Vgl. Kapitel 5.3.2). Ohne den Einsatz von TOP handelt es sich bei der zeitgleichen Reduktion von Nickel und Platin möglicherweise um einen durch das Edelmetall induzierten Reduktionsprozess.^[54, 245] Im Histogramm ist eine bimodale Verteilung der Spitzengröße für die Partikel in Abbildung 5.27c mit Maxima bei 4.7 ± 1.0 nm und 12.0 ± 3.1 nm. Das entsprechende Histogramm der Spitzengrößenverteilung ist in der Abbildung A.31d im Anhang dargestellt.

Ein späterer TOP-Injektionszeitpunkt führt wie in Abbildung 5.27e aufgetragen zu einem leicht höheren Anteil von DRs mit nur einer Metallspitze von 29 % bei 2 min auf 42 % bei 5 min als TOP-Injektionszeitpunkt. Ohne die Injektion von TOP wurden mit 47.5 % noch mehr DRs mit nur einer Metallspitze beobachtet. Insgesamt ist der Anteil von DRs mit zwei Metallspitzen höher als bei der Herstellung von reinen Nickelspitzen trotz gleicher Stoffmengen der Nickelvorläuferverbindung, sodass angenommen werden kann, dass die Kombination von Nickel- und Platinvorläuferverbindung in der Lösung zu mehr Nukleationskeimen führt.

Beim Vergleich der XRD-Diffraktogramme der Injektionszeitpunkte für TOP von 2 min und 5 min in Abbildung 5.27f ist erkennbar, dass die Diffraktogramme sich ähneln. Beide weisen eine Schulter bei geringeren Winkeln als die (111)-Reflexion des Nickels und der (110)-Reflexion des CdS auf, die zur NiPt-Legierung gehört. Allerdings hat die entsprechende Schulter für die Probe mit einem TOP-Injektionszeitpunkt von 5 min eine höhere Intensität. Dies deckt sich mit dem größeren NiPt-Kern, der in der Auswertung der TEM-Daten ermittelt wurde. Ohne die Zugabe von TOP (Kein) ist ebenfalls eine Schulter erkennbar, die die Präsenz von NiPt bestätigt.

Für die Probe bei dem TOP-Injektionszeitpunkt von 2 min konnte die Schulter bei 41.8° mittels Gaußfunktion angepasst werden, die einem relativen Platingehalt in der Legierung von 54 % entspräche. Allerdings ist die Intensität der Schulter relativ gering, sodass der reale Platinanteil möglicherweise von der Anpassung abweicht. Bei dem TOP-Injektionszeitpunkt von 5 min konnte ein relativer Platingehalt in der Legierung von etwa 61 % bestimmt werden. Ohne die Zugabe von TOP bewegte sich der relative Platingehalt der Legierung bei 48 %, wobei das angepasste Maximum optisch verglichen zu

dem Maximum der Schulter zu größeren 2Θ verschoben war. Die sich überschneidenden (110)-Reflexionen des CdS und der (111)-Reflexionen des Nickels haben im Vergleich zu den anderen CdS Reflexionen eine hohe Intensität. Einerseits könnte das am hohen Nickelanteil in der Probe liegen, andererseits könnte hier ein Struktureffekt durch einen hohen Anteil flach liegender DRs vorliegen, sodass die (110)-Reflexion des CdS dominanter erscheint.^[246] Trotz unterschiedlicher Metallanteile in den Proben unterscheiden sich die optischen Daten kaum voneinander: Während die Extinktion der Größe und Anzahl bzw. der Menge nebennukleierter Metallpartikel entsprechend vorhergegangener Kapitel folgt, sind QY und $\tau_{\text{ave,A}}$ bei allen drei Proben sehr ähnlich.

Die Einflüsse der Mengen der Platin- und der Nickelvorläuferverbindung sind in Kapitel A.6.2 im Anhang diskutiert. Es zeigte sich, dass die Menge der Platinvorläuferverbindung insbesondere Einfluss auf den NiPt-Kern nimmt. Dabei ist der Kern tendenziell bei mehr Platinvorläuferverbindung größer, gleichzeitig ist der Anteil von Kern/Schale-Spitzen dabei tendenziell höher. Die Variation der Menge der Nickelvorläuferverbindung zeigt einen Einfluss auf sowohl den NiPt-Kern als auch die Nickelschale. Für beide Bereiche der Kern/Schale-Spitzen wurde beobachtet, dass weniger Nickelvorläuferverbindung zu einer Verkleinerung führt. Mehr Nickelvorläuferverbindung erhöht ebenfalls den Anteil an DRs mit Kern/Schale-Spitzen.

5.5.3. Herstellung von Pt/Ni-Spitzen durch die Verwendung von Trioctylphosphin

Ähnliche Strukturen, wie in Kapitel 5.3.3 zur Analyse der Verkürzung der DRs durch das Nickelwachstum, lassen sich auch durch die Verwendung von TOP herstellen. In Kapitel 5.3.3 wurden die Pt/Ni-Spitzen durch das Wachstum von zunächst Platin und anschließend Nickel in einer zweiten, separaten Reaktion auf den DRs realisiert. Ähnlich wie in den Kapiteln zuvor ist aber, durch das Deaktivieren der restlichen Pt^{2+} -Kationen mit TOP und das Aktivieren des separaten Nickelwachstums, die Herstellung einer Kern/Schale-Struktur denkbar. Statt die Nickelvorläuferverbindung also in der Reaktion vorzulegen, wurden im Folgenden zwei heiße Injektionen nacheinander durchgeführt. Angefangen mit der ersten, bei der das $\text{Pt}(\text{acac})_2$ zusammen mit den DRs in die heiße Reaktionslösung injiziert wurden. Im zweiten Schritt wurde $\text{Ni}(\text{acac})_2$, gelöst in TOP, injiziert. Nach der ersten Injektion wurde vor der zweiten 7 min gewartet, damit die Platinvorläuferverbindung möglichst vollständig abreagiert war. Nach der zweiten Injektion erfolgten weitere 20 min Reaktionszeit.

Eine TEM-Aufnahme der hergestellten Partikel ist in Abbildung 5.28a dargestellt. Die Metallspitzen ähneln mit ihrer Kern/Schale-Struktur stark den Strukturen aus den vorhergegangenen Kapiteln. Die Größe der Metallspitzen beläuft sich auf 5.6 ± 0.7 nm. Bei

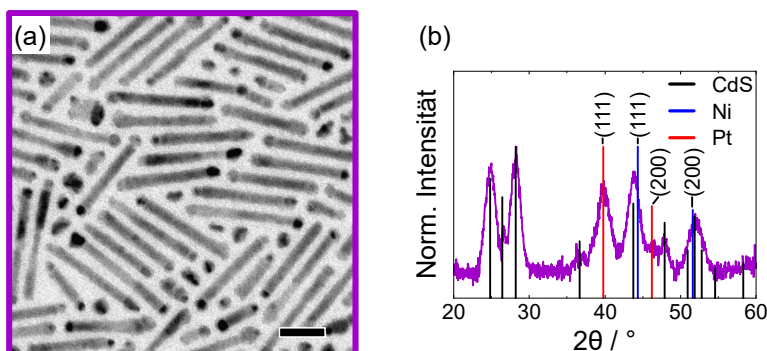


Abbildung 5.28. (a) TEM-Aufnahme (Maßstabsbalken: 20 nm) und (b) XRD-Diffraktogramm der DRs mit Pt/Ni Spitzen. Es wurden die Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802) verwendet.

der separaten Auswertung von 100 Metallspitzen wurden für die Kerngröße 4.1 ± 1.0 nm bestimmt, die Schalendicke betrug 0.9 ± 0.2 nm und ist damit in der gleichen Größenordnung wie für die vorherigen Systeme mit Nickelschale. Die Probe weist einen relativ hohen Anteil von DRs mit zwei Metallspitzen mit 54 % auf. 40.5 % der DRs haben eine Metallspitze, 1 % der Partikel besitzen mehr als zwei Metallpartikel und nur 4.5 % keine Metallspitze. Von 100 DRs haben 89 % mindestens eine Kern/Schale-Spitze.

Abbildung 5.28b zeigt das XRD-Diffraktogramm der DRs mit Pt/Ni-Spitzen. Auffallend ist die separate (111)-Reflexion des Platin, die darauf hindeutet, dass es hier nicht zu der Bildung einer Legierung aus Nickel und Platin kam. Dies entspricht den Beobachtungen der in zwei separaten Reaktionen hergestellten Pt/Ni-Spitzen in Kapitel 5.3.3.

Diese hier vorgestellte Probe bestätigt, dass Pt/Ni-Spitzen sowohl in zwei separaten Reaktionsschritten mit individueller Aufarbeitung, aber auch direkt hintereinander im gleichen Reaktionsansatz und nur einer Aufarbeitung herstellbar sind. Für zukünftige Experimente wäre es eine interessante Fragestellung, ob durch die Variation der Injektionszeitpunkte des TOP oder durch unterschiedliche Mengen der Vorläuferverbindungen die Größe des Kerns und der Schale ähnlich wie in Kapitel 5.5.2 bzw. A.6.2 steuerbar wären.

5.5.4. Zusammenfassung Synthese von Nickel- und Platinbasierten Kern/Schale-Strukturen

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch die gezielte Nutzung von TOP Kern/Schale-Strukturen mit einem NiPt- bzw. Pt-Kern und einer Nickelschale innerhalb eines Reaktionsansatzes realisiert werden können. HRTEM-, HAADF-STEM- und EDX-Daten belegten bei NiPt/Ni-Spitzen die Präsenz von NiPt im Kern und Nickel in der Schale. Anhand der Untersuchung von zu verschiedenen Reaktionszeiten entnommenen Aliquots konnte beobachtet werden, dass die Nickelschale erst nach TOP-Injektion zu wachsen beginnt. Es konnte ein ähnlicher Einfluss der Reaktionszeit auf optische Eigen-

schaften wie bei den Kapiteln zuvor beobachtet werden. Ebenso nahm die Länge der DRs abhängig von der Reaktionszeit wie bei monometallischen Nickelspitzen ab und der Anteil von zwei oder mehr Metallspitzen zu. Bei der Variation des Zeitpunkts der TOP-Zugabe wurde beobachtet, dass dieser Einfluss auf die Größe des NiPt-Kerns besitzt, was auch mittels XRD beobachtet werden konnte. Ohne die Verwendung von TOP in der Synthese wurden drei verschiedene Spezies in der Probe beobachtet: NiPt-Spitzen, NiPt/Ni-Spitzen und Spitzen mit extrem großer Nickelschale, teilweise ohne erkennbaren Kern. Die Spitzen des dritten Typs deuteten auf eine Relevanz von TOP besonders auf die Bildung von Nickelkeimen hin. Bei der Variation der Mengen der Nickel- bzw. der Platinvorläuferverbindung im Anhang zeigte sich, dass die Menge Platinvorläuferverbindung besonders Einfluss auf den NiPt-Kern hat, während die Menge der Nickelvorläuferverbindung möglicherweise eine Steuerung der Schalendicke ermöglicht.

5.6. Anwendung der hergestellten Proben in anderen Forschungsarbeiten

In diesem Kapitel werden Partikel vorgestellt, die an andere Mitglieder der Arbeitsgruppe gegeben wurden, um einen Beitrag zu deren Forschung zu leisten. Dazu zählen einerseits CdSe/CdS-DRs mit Platinspitzen, die im Rahmen von Dr. Sebastian Hentschels Forschung verwendet wurden, andererseits CdSe/CdS-RRs mit NiPt-Spitzen, die für die Forschung von Nicklas Giese bereitgestellt wurden. Einige der von Sebastian verwendeten Proben, wurden von Hentschel *et al.* veröffentlicht.^[37] In der Publikation wurde unter anderem untersucht, inwiefern die Zersetzung von CdSe/CdS/Pt-DRs bei hohen pH-Werten unter photokatalytischen Bedingungen erfolgt. Die CdSe/CdS-RRs mit NiPt-Spitzen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Viktoria Amroudi hergestellt.^[186] Ziel bei der Synthese der Partikel war es dabei, die Halbleiterstruktur besonders lang und die Metallspitze möglichst groß herzustellen, um die jeweiligen Teile der Partikel (Halbleiter und Metallspitze) im KPFM unterscheiden zu können. Dabei wurden unterschiedliche Ansätze ausprobiert, wobei die größten und am selektivsten gewachsenen Metallspitzen mit der in Kapitel 5.4 vorgestellten Synthese von NiPt-Spitzen erreicht werden konnten.

5.6.1. CdSe/CdS-*Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen mit Platinspitzen

TEM-Aufnahmen der von Hentschel *et al.* eingesetzten Partikel sind in Abbildung 5.29 gezeigt. Während die Proben in Abbildung 5.29a bis 5.29b für photokatalytische Messungen verwendet wurden, wurde die Probe in Abbildung 5.29d für die NMR-Experimente in der Publikation genutzt. Die Probe 5.29c diente als DR-Probe für die Herstellung der Probe in 5.29a und wurde in optischen Experimenten im Anhang der Publikation verwendet. Die DRs in Abbildung 5.29a besitzen eine Länge von 63.8 ± 3.8 nm, eine Breite von 5.4 ± 0.7 nm und eine Spitzengröße von 2.3 ± 1.3 nm. Damit sind sie so lang (64.3 ± 4.4 nm) und breit (5.8 ± 0.8 nm) wie die für die Herstellung der Probe eingesetzten DRs in Abbildung 5.29c. 21.5 % der DRs besitzen keine erkennbare Platinspitze, 11 % haben zwei Platinspitzen und 2.5 % der DRs besitzen mehr als zwei Platinpartikel. Die DRs wurden mit einem *Dot* mit 2.3 nm Durchmesser hergestellt und auf etwa 60 nm Länge eingestellt, um der Partikeln von Amirav *et al.*^[13] mit der höchsten H_2 -QY zu ähneln. Die zweite Probe für photokatalytische Messungen besaß kürzere Partikel mit 21.0 ± 2.1 nm, mit einer Breite von 4.7 ± 0.4 nm und einer Spitzengröße von 4.3 ± 4.0 nm, wobei die große Abweichung der Spitzengröße für das entsprechende Experiment nicht entscheidend war. 9.5 % der DRs besitzen keine Platinspitze, 13 % haben zwei Platinspitzen und 2 % haben mehr als zwei Metallpartikel.

Die Probe in Abbildung 5.29d wurde mit den gleichen DRs wie die Probe in Abbildung 5.29b hergestellt, sodass die Länge mit 21.3 ± 1.9 nm und die Breite mit 4.7 ± 0.4 nm

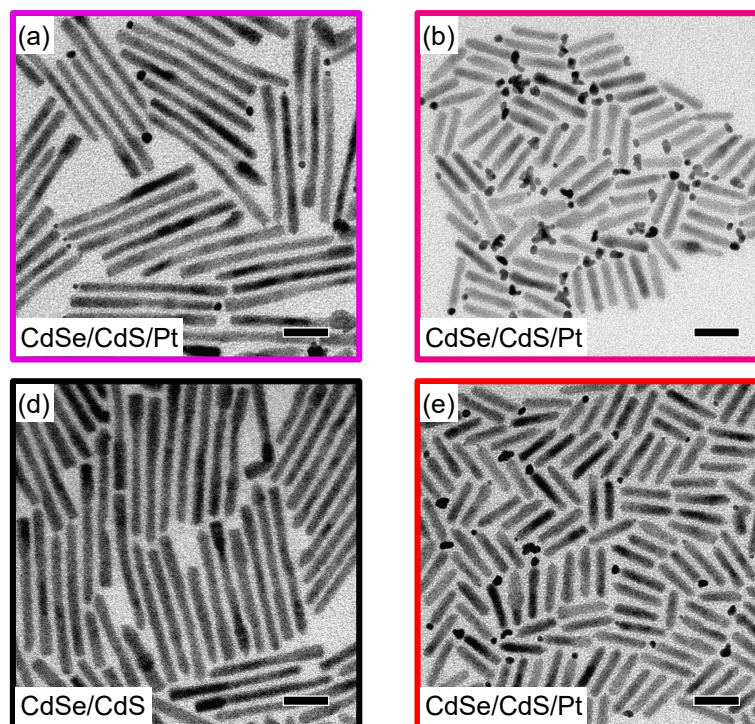


Abbildung 5.29. TEM-Aufnahmen von Partikeln, die in der Veröffentlichung von Hentschel *et al.*^[37] verwendet wurden. (a) und (b) Partikel mit Platinspitzen, die für Photokatalyse-Messungen verwendet wurden. (c) DRs, die zur Herstellung der Partikel in (a) dienten und in optischen Experimenten genutzt wurden. (d) DRs mit Platinspitzen, die für die Untersuchungen mittels NMR verwendet wurden (Maßstabsbalken: 20 nm).

ähnlich war. Es lag eine bimodale Spitzengrößenverteilung mit Maxima bei 1.9 ± 0.3 nm und 3.0 ± 1.7 nm vor.

5.6.2. CdSe/CdS-Rod-in-a-Rod-Nanostrukturen mit NiPt-Spitzen

Für KPFM-Studien im Rahmen der Forschung von Nicklas Giese wurden CdSe/CdS-RRs mit NiPt-Spitzen innerhalb der Bachelorarbeit von Viktoria Amroudi hergestellt.^[186] Die Probe wurde entsprechend der Vorschrift in Kapitel 4.6.4 synthetisiert, wobei statt DRs mit Nickelspitzen die RRs mit Nickelspitzen aus Kapitel 5.3.4 verwendet wurden. Eine TEM-Aufnahme der Probe ist in Abbildung 5.30a dargestellt. Durch die NiPt-Bildung ist die Extinktion in Abbildung 5.30b entsprechend der Erwartungen angestiegen und die PL wurde verringert. Das PL-Maximum befindet sich bei etwa 667 nm. Aufgrund der geringen PL-Intensität konnten keine Lebensdauern der angeregten Zustände bestimmt werden.

Abbildung 5.30c zeigt das XRD-Diffraktogramm der Probe, bei der eine Reflexion des NiPt bei 41.0° vorliegt, was einem relativen Platinanteil von 72% in der NiPt-Legierung entspricht. Die Probe wurden so designet, dass die Partikel möglichst lang sind, damit sie

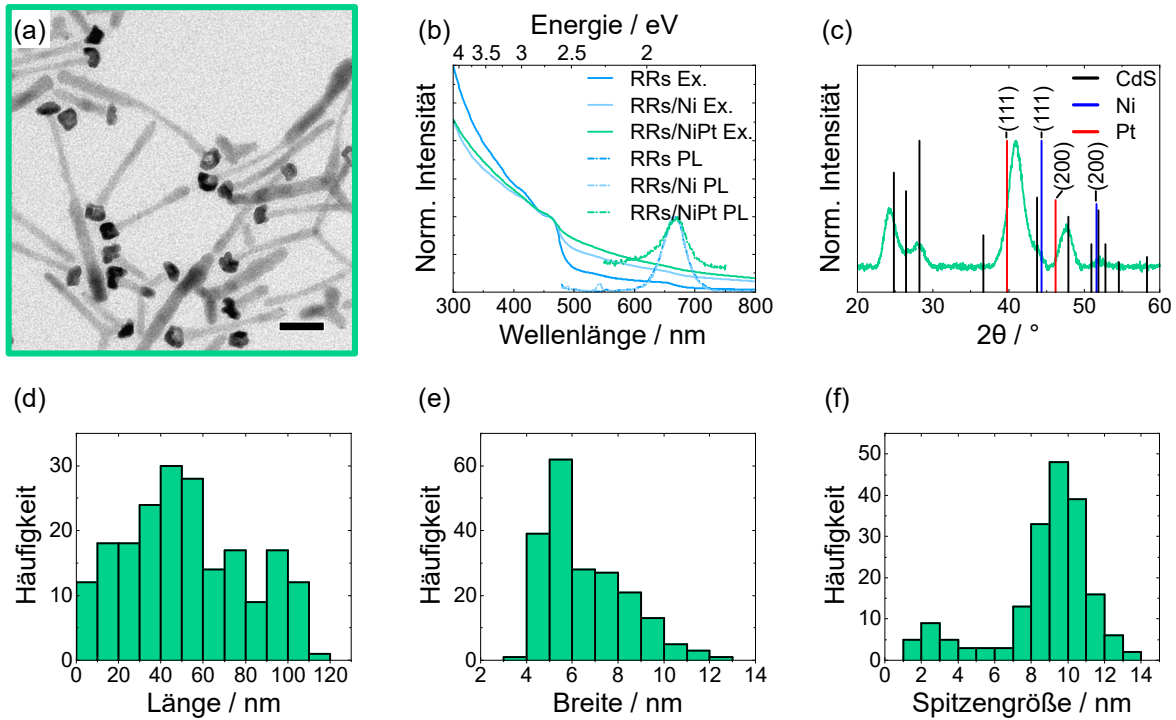


Abbildung 5.30. (a) TEM-Aufnahme der CdSe/CdS-RRs mit NiPt-Spitzen (Maßstab: 20 nm). (b) Extinktions- und PL-Spektren der RRs mit NiPt-Spitzen, sowie der RRs mit Nickelspitzen und ohne Metallspitzen. Die Spektren der Partikel mit Nickelspitzen und ohne Metallspitzen wurden bereits gezeigt und sind hier nur für den besseren Vergleich aufgetragen. Die Extinktionsspektren wurden auf die Intensität bei 460 nm normiert, die PL-Spektren auf ihr jeweiliges Maximum. (c) XRD-Diffraktogramm der RRs mit NiPt-Spitzen mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802). (d) bis (f) Histogramme der Länge, der Breite und der Spitzengröße der CdSe/CdS/NiPt-RRs.

im KPFM aufgelöst werden können. Die Länge war etwas länger als für die ursprünglich eingesetzten RRs aus Kapitel 5.1 ohne Spitze, mit einem Median von 49.4 nm und einem Mittelwert von 52.6 ± 28.1 nm, was eventuell auf das Verlieren von kürzeren Partikeln bei der Aufarbeitung zurückzuführen ist. Dazu sind die Längen der Partikel breit verteilt, was bei der Auswertung von nur 200 Partikeln zu großen Abweichungen vom realen Wert führen kann. Das dicke Ende des RRs, in dem der CdSe-Rod sitzt, sowie die große NiPt-Spitze sollten bei der Identifizierung der Partikel und der Unterscheidung von Halbleiter und Metallspitze innerhalb eines Partikels im KPFM helfen. Die bimodal verteilte Breite der Partikel betrug an der optisch dicksten Stelle 5.1 ± 0.6 nm und 7.4 ± 1.7 nm. Die Spitzengröße besaß eine bimodale Verteilung mit Maxima bei 2.5 ± 0.8 nm und 9.6 ± 1.2 nm, sodass die größeren NiPt-Spitzen damit breiter als der Durchmesser des Halbleiters sind. Die entsprechenden Histogramme der Längen-, Breiten- und der Spitzengrößenverteilung sind in Abbildung 5.30d bis 5.30f dargestellt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche nickel- und platinbasierte Metallspitzen auf elongierten CdSe/CdS-Halbleiternanopartikeln in einer Kern/Schale-Struktur, auch Punkt-in-einem-Stäbchen (engl. *Dot-in-a-Rod*) Struktur genannt, hergestellt und ihre Entstehung untersucht.

Zunächst wurden die verwendeten Halbleiterstrukturen nasschemisch hergestellt und charakterisiert. Neben den im Rahmen dieser Arbeit primär verwendeten sphärischen Kernen (engl. *Dots*), bestehend aus CdSe, wurden auch sphärische ZnSe- und elongierte CdSe-Kerne verwendet. Die unterschiedlichen Kerntypen wurden anschließend mit einer elongierten CdS-Schale (engl. *Rod*) versehen.

Es wurden monometallische Partikel, Platin und Nickel, auf die Halbleiternanopartikel gewachsen. Die Platinpartikel wuchsen dabei bevorzugt an den Spitzen der Halbleiternanopartikel. Es zeigten sich typische optischen Eigenschaften von Halbleiter-Metall-Hybridnanostrukturen, wie der Anstieg der Extinktion und die Fluoreszenzlöschung im Vergleich zu den Nanostrukturen ohne Metallspitzen. Die Präsenz der Metallspitzen konnte außerdem mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Ähnliche optische und strukturelle Eigenschaften wurden bei CdS-basierten Halbleiternanopartikeln mit Nickelspitzen beobachtet. Bei Nickelspitzen wurde allerdings die Bildung von einer Oxidschicht mit einer Dicke von etwa 1.9 nm mittels transmissionselektronenmikroskopischer Methoden dokumentiert. Mittels hochenergieaufgelöster, fluoreszenzdetektierter Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie konnte gezeigt werden, dass eine Oxidschicht auf Nickelspitzen hauptsächlich aus NiO besteht. Bezüglich der Synthese von Nickelspitzen schien neben dem Vorhandensein von Reduktionsmitteln und Liganden insbesondere die Präsenz von zwei Äquivalenten Trioctylphosphin als Ligand relevant zu sein. Anhand einer Studie mittels Kernspinresonanzspektroskopie konnte eine Koordination von Trioctylphosphin an der Nickelvorläuferverbindung nachgewiesen werden, was einen Anhaltspunkt für die Notwendigkeit von Trioctylphosphin bei der Nickelspitzensynthese lieferte.

Statt monometallischer Spitzen wurden auch bimetallische Spitzen hergestellt. Dazu wurde mittels eines saattvermittelten Ansatzes Platin auf Nickelspitzen gewachsen. Die entstandenen NiPt-Spitzen wiesen eine leicht facettierte Oberfläche auf. Mittels transmissionselektronenmikroskopischer Methoden wurde gezeigt, dass der Kern der Spitzen oft nickelreich war, während sich in den äußeren Bereichen der Spitzen NiPt befand. Durch die Untersuchung von Aliquots von verschiedenen Reaktionszeiten konnte beobachtet werden,

dass eine auf Nickelspitzen vorhandene Oxidschicht während der NiPt-Synthese abgebaut wird und so die NiPt-Bildung verzögert. Dadurch wurden erste deutliche Platinabscheidungen ab 3 min beobachtet, wobei anhand von Transmissionselektronenmikroskopie-Daten kein Zwischenprodukt zwischen Nickel und NiPt beobachtet werden konnte. Die Bildung der NiPt-Legierung erfolgte ohne bzw. nach dem Abbau der Oxidschicht schlagartig und für jede Spitze zu einem individuellen Zeitpunkt, was durch die Untersuchung von Aliquots während der Reaktion zu NiPt von Nickelspitzen ohne Oxidschicht bestätigt werden konnte. Mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie wurde gezeigt, dass Ni^{2+} während der Reaktion verschwand und nach der NiPt-Bildung metallisches Nickel vorlag. Die Legierungsbildung selber wurde auf Diffusionsprozesse zurückgeführt. Die Reduktion der Platinkationen fand einerseits wahrscheinlich überwiegend aufgrund von Reduktionsmitteln statt, andererseits teilweise aufgrund eines galvanischen Austausches, der weder bewiesen noch widerlegt werden konnte.

Es konnte gezeigt werden, dass der Abbau der Oxidschicht sowohl notwendig war als auch durch das Vorhandensein entsprechender Chemikalien gesteuert werden konnte. Dabei wurde mittels einer systematischen Parameter- und Reaktandenvariation ermittelt, dass beim Abbau der Oxidschicht wahrscheinlich Ätzprozesse stattfanden, aber diese aufgrund der nicht signifikanten Abnahme des Spitzendurchmessers nicht alleine für den Abbau verantwortlich sein konnten. Daher wurde eine Reduktion der Nickelkationen der Oxidschicht vermutet. Als besonders entscheidend schien die Präsenz von Ölsäure bzw. seiner deprotonierten Form Oleat zu sein, wobei durch die Analyse der Gasphase mittels Gaschromatografie ein Anstieg des CO_2 -Gehalts während der NiPt-Bildung beobachtet werden konnte. Der Anstieg des CO_2 -Gehalts ließ die Vermutung einer Redoxreaktion zwischen den Nickelkationen der Oxidschicht und dem Oleat zu, sodass es sich bei dem Reduktionsmittel der Nickelkationen der Oxidschicht um das Oleat handeln könnte.

Durch die Wahl der Reaktanden war es möglich, Nickel und Platin separat, nur NiPt oder sowohl NiPt, als auch Platin an einem CdSe/CdS-Nanopartikel wachsen zu lassen. Erste photokatalytische und elektrokatalytische Untersuchungen konnten belegen, dass NiPt an der Spitze von CdSe/CdS-Nanopartikeln effiziente Cokatalysatoren für die Wasserstoffproduktion im Vergleich zu Platinspitzen unter alkalischen Bedingungen darstellen.

Der für die Nickelspitzensynthese notwendige Ligand Trioctylphosphin konnte eingesetzt werden, um bei gleichzeitigem Vorhandensein von einer Nickel- und Platinvorläuferverbindung gezielt das Platinwachstum zu stoppen. Mittels elektronenmikroskopischer Methoden konnte nachgewiesen werden, dass die erhaltenen Spitzen dadurch einen NiPt-Kern und eine Nickelschale aufwiesen.

Zukünftig wäre für die NiPt-Bildung eine Aufklärung des Reduktionsmechanismus der Oxidschicht inklusive der Oxidationsprodukte der Ölsäure bzw. dem Oleat sinnvoll. Dazu sollten die organischen Reaktionsprodukte isoliert, beispielsweise mittels Säulenchroma-

tographie, und anschließend mittels Kernspinresonanzspektroskopie oder Massenspektrometrie identifiziert werden.^[247]

Neben der Variation einzelner Reaktionsparameter bzw. Reaktanden wäre eine Variation mehrerer Parameter bzw. Reaktanden gleichzeitig interessant, die im Rahmen dieser Arbeit zeitlich nicht umgesetzt werden konnte. Die Herstellung kleiner Nickelspitzen ist beispielsweise herausfordernd, da es bei der Synthese von kleinen Nickelspitzen häufig dazu kam, dass viele CdSe/CdS-Nanopartikel keine Nickelspitzen besaßen. Durch eine Kombination von veränderter Reaktionszeit, Menge der Nickelvorläuferverbindung und Liganden wie Oleylamin wären kleine Nickelspitzen mit einem hohen Anteil von CdSe/CdS-Nanopartikel mit exakt einer Metallspitze eventuell realisierbar.

Weitere Parameter- und Reaktandenuntersuchungen wären auch für die NiPt/Ni- bzw. die Ni/Pt-Spitzen sinnvoll. Dabei wäre beispielsweise die Steuerung der Dicke der Nickelschale oder die Realisierung einer den gesamten NiPt-Kern umschließenden Nickelschale denkbar.

Zusätzlich wären weitere photokatalytische Messungen interessant. Dabei wäre beispielsweise der Vergleich von Nickelspitzen und NiPt-Spitzen zu realisieren. Des Weiteren wäre die Untersuchung verschiedener Spitzengrößen der NiPt-Spitzen von Interesse. Auch wäre eine pH-Wert abhängige photokatalytische Studie sinnvoll, da NiPt und Nickel im Vergleich zu Platin besonders bei der alkalischen Wasserstoffproduktion gute Katalysatoren sind. Da bei NiPt/Ni-Spitzen die Metallspitze durch die Nickelschale zusätzlich an den CdSe/CdS-Nanopartikel gebunden wird, weisen die NiPt/Ni-Spitzen möglicherweise eine bessere Resistenz gegenüber dem Abfall der Spitzen beim Ligandenaustausch auf. Eventuell ließen sich dadurch mit den NiPt/Ni-Spitzen höhere photokatalytische Effizienzen erreichen.

Statt Lochfänger zu verwenden, um die Löcher aus den Strukturen während der Photokatalyse abzuführen, wäre zukünftig die Realisierung sauerstoffproduzierender Cokatalysatoren entscheidend.

7. Sicherheit

7.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle 7.1. Verwendete Gefahrstoffe mit ihren Signalwörtern, Gefahrenpiktogrammen und deren H- und P-Sätze.^[248]

Substanz	Signalwort	Gefahren- pikto- gramme	H-Sätze	P-Sätze
Cadmiumoxid	Gefahr		330, 341, 350, 361fd, 372, 410	202, 260, 264, 271, 273, 304+340+310, 308+313
Chloroform	Gefahr		302, 315, 319, 331, 336, 351, 361d, 372	202, 301+312, 302+352, 304+340+311, 305+351+338, 308+313
Chloroform-d	Gefahr		302, 315, 319, 331, 336, 351, 361d, 372	202, 301+312, 302+352, 304+340+311, 305+351+338, 308+313
1,2-Dichlorben- zol	Achtung		302+332, 315, 317, 319, 335, 410	273, 280, 301+312, 302+352, 304+340+312, 305+351+338

Tabelle 7.1. Verwendete Gefahrstoffe mit ihren Signalwörtern, Gefahrensymbolen und deren H- und P-Sätze.^[248] (Fortsetzung)

Substanz	Signalwort	Gefahren- pikto- gramme	H-Sätze	P-Sätze
Diethylzink in Hexan (1.0 M)	Gefahr		225, 250, 260, 304, 314, 336, 361f, 372, 411	210, 231+232, 280, 301+330+331, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338, 370+378
Diphenylether	Achtung		319, 410	264, 273, 280, 305+351+338, 337+313, 391
Ethanol	Gefahr		225, 319	210, 233, 240, 241, 242, 305+351+338
1,2-Hexa- decandiol		Kein gefährlicher Stoff nach CLP		
Hexylphosphon- säure	Achtung		315, 319	264, 280, 302+352, 305+351+338, 332+313, 337+313
Isopropanol	Gefahr		225, 319, 336	210, 233, 240, 241, 242, 305+351+338
Kaliumhydroxid	Gefahr		290, 302, 314	234, 260, 280, 301+312, 303+361+353, 305+351+338

Tabelle 7.1. Verwendete Gefahrstoffe mit ihren Signalwörtern, Gefahrensymbolen und deren H- und P-Sätze.^[248] (Fortsetzung)

Substanz	Signalwort	Gefahren- pikto- gramme	H-Sätze	P-Sätze
11-Mercapto- undecansäure	Achtung		315, 319, 335	261, 264, 271, 280, 302+352, 305+351+338
Methanol	Gefahr		225, 301+311+331, 370	210, 233, 280, 301+310, 303+361+353, 304+340+311
Natriumhydroxid	Gefahr		290, 314	234, 260, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+335
Natriumoleat		Kein gefährlicher Stoff nach CLP		
Nickel(II)-acetat Tetrahydrat	Gefahr		302+332, 317, 334, 341, 350, 360D, 372, 410	202, 273, 280, 301+312, 302+352, 308+313
Nickel(II)- acetylacetonat	Gefahr		302+312, 317, 334, 341, 350	202, 261, 280, 301+312, 302+352+312, 308+313
1-Octadecen	Gefahr		304	301+310, 331
Octadecylamin	Gefahr		304, 315, 318, 373, 410	273, 280, 301+310, 305+351+338, 314, 331

Tabelle 7.1. Verwendete Gefahrstoffe mit ihren Signalwörtern, Gefahrensymbolen und deren H- und P-Sätze.^[248] (Fortsetzung)

Substanz	Signalwort	Gefahren- pikto- gramme	H-Sätze	P-Sätze
Octadecyl- phosphonsäure	Achtung		315, 319	264, 280, 302+352, 305+351+338, 332+313, 337+313
Octylamin	Gefahr		226, 301+311, 314, 332, 335, 410	210, 273, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Oleylamin (70 %)	Gefahr		302, 304, 314, 335, 373, 410	273, 280, 301+330+331, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Ölsäure		Kein gefährlicher Stoff nach CLP		
Platin(II)- acetylacetonat	Achtung		302+312+332, 315, 319, 335, 361	280, 301+312, 302+352+312, 304+340+312, 305+351+338, 308+313
Rhodamin 6G	Gefahr		301, 317, 318, 410	261, 273, 280, 301+310, 302+352, 305+351+338
Schwefel	Achtung		315	264, 280, 302+352, 332+313, 362+364

Tabelle 7.1. Verwendete Gefahrstoffe mit ihren Signalwörtern, Gefahrensymbolen und deren H- und P-Sätze.^[248] (Fortsetzung)

Substanz	Signalwort	Gefahren- pikto- gramme	H-Sätze	P-Sätze
Selen	Gefahr	 	301+331, 373, 413	260, 264, 273, 301+310, 304+340+311, 314
Stearinsäure		Kein gefährlicher Stoff nach CLP		
Tetradecylphosphonsäure		Kein gefährlicher Stoff nach CLP		
Toluol	Gefahr	  	225, 304, 315, 336, 361d, 373, 412	202, 210, 273, 301+310, 303+361+353, 331
Tributylphosphin	Gefahr	   	250, 302+314, 411	231+232, 273, 280, 303+361+353, 305+351+338, 370+378
Trioctylphosphin	Gefahr		314	280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338, 363, 405
Trioctylphosphin-oxid	Gefahr		315, 318, 412	264, 273, 280, 302+352, 305+351+338, 332+313

7.2. Gefahrenhinweise

- H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
- H226: Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
- H250: Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
- H260: In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
- H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
- H301: Giftig bei Verschlucken.
- H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H311: Giftig bei Hautkontakt.
- H312: Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315: Verursacht Hautreizungen.
- H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318: Verursacht schwere Augenschäden.
- H319: Verursacht schwere Augenreizung.
- H330: Lebensgefahr bei Einatmen.
- H331: Giftig bei Einatmen.
- H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334: Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335: Kann die Atemwege reizen.
- H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H341: Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
- H350: Kann Krebs erzeugen.
- H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen.
- H360D: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361: Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361d: Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H361f: Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.
- H361fd: Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
- H370: Schädigt die Organe.
- H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
- H373: Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.
- H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.

H411: Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

H412: Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

H413: Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

7.3. Sicherheitshinweise

P202: Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.

P231: Inhalt unter inertem Gas handhaben und aufbewahren.

P231 + P232: Inhalt unter inertem Gas handhaben und aufbewahren. Vor Feuchtigkeit schützen.

P232: Vor Feuchtigkeit schützen.

P233: Behälter dicht verschlossen halten.

P234: Nur in Originalverpackung aufbewahren.

P240: Behälter und zu befüllende Anlage erden.

P241: Explosionsgeschützte [elektrische/ Lüftungs-/ Beleuchtungs-] Geräte verwenden.

P242: Funkenarmes Werkzeug verwenden.

P260: Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.

P261: Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.

P264: Nach Gebrauch Haut gründlich waschen.

P271: Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.

P273: Freisetzung in die Umwelt vermeiden.

P280: Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.

P301 + P310: Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P301 + P312: Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P301 + P330 + P331: Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.

P302 + P352: Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser waschen.

P302 + P352 + P312: Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser waschen. Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P303 + P361 + P353: Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen.

P304 + P340 + P310: Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P304 + P340 + P311: Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

P304 + P340 + P312: Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für un-

7. Sicherheit

gehinderte Atmung sorgen. Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P305 + P351 + P338: Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

P308 + P313: Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P314: Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P331: Kein Erbrechen herbeiführen.

P332 + P313: Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P337 + P313: Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P362 + P364: Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.

P363: Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.

P370 + P378: Bei Brand: Trockensand, Löschpulver oder alkoholbeständigen Schaum zum Löschen verwenden.

P391: Verschüttete Mengen aufnehmen.

P405: Unter Verschluss aufbewahren.

Literatur

- [1] J. K. Stolarczyk, S. Bhattacharyya, L. Polavarapu, J. Feldmann, *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 3602–3635, DOI 10.1021/acscatal.8b00791.
- [2] N. Mahmood, Y. Yao, J. W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J. J. Zou, *Advanced Science* **2018**, *5*, DOI 10.1002/advs.201700464.
- [3] J. Zhu, L. Hu, P. Zhao, L. Y. S. Lee, K. Y. Wong, *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 851–918, DOI 10.1021/acs.chemrev.9b00248.
- [4] K. C. Poon, W. Y. Wan, H. Su, H. Sato, *RSC Advances* **2022**, *12*, 22703–22721, DOI 10.1039/d2ra03341k.
- [5] B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 5308–5309, DOI 10.1021/ja0504690.
- [6] J. Guo, J. Liu, X. Zhang, X. Guan, M. Zeng, J. Shen, J. Zou, Q. Chen, T. Wang, D. Qian, *Journal of Materials Chemistry A* **2022**, *10*, 13727–13734, DOI 10.1039/d2ta03108f.
- [7] L. Huo, C. Jin, J. Tang, X. Xu, K. Jiang, L. Shang, Y. Li, J. Zhang, L. Zhu, J. Chu, Z. Hu, *ACS Applied Energy Materials* **2022**, *5*, 15136–15145, DOI 10.1021/acsaem.2c02793.
- [8] R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik, K.-C. Chang, M. Uchimura, A. P. Paulikas, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Science* **2011**, *334*, 1256–1260, DOI 10.1126/science.1211934.
- [9] Y. Xie, J. Cai, Y. Wu, Y. Zang, X. Zheng, J. Ye, P. Cui, S. Niu, Y. Liu, J. Zhu, X. Liu, G. Wang, Y. Qian, *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1–7, DOI 10.1002/adma.201807780.
- [10] D. Kim, J. Resasco, Y. Yu, A. M. Asiri, P. Yang, *Nature Communications* **2014**, *5*, 1–8, DOI 10.1038/ncomms5948.
- [11] K. A. Goulas, S. Sreekumar, Y. Song, P. Kharidehal, G. Gunbas, P. J. Dietrich, G. R. Johnson, Y. C. Wang, A. M. Grippo, L. C. Grabow, A. A. Gokhale, F. D. Toste, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6805–6812, DOI 10.1021/jacs.6b02247.

- [12] Y. Wang, L. Cao, N. J. Libretto, X. Li, C. Li, Y. Wan, C. He, J. Lee, J. Gregg, H. Zong, D. Su, J. T. Miller, T. Mueller, C. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141*, 16635–16642, DOI 10.1021/jacs.9b05766.
- [13] L. Amirav, A. P. Alivisatos, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 1051–1054, DOI 10.1021/jz100075c.
- [14] Y. Ben-Shahar, F. Scotognella, I. Kriegel, L. Moretti, G. Cerullo, E. Rabani, U. Banin, *Nature Communications* **2016**, *7*, 1–7, DOI 10.1038/ncomms10413.
- [15] Y. Nakibli, L. Amirav, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 4524–4527, DOI 10.1021/acs.chemmater.6b01482.
- [16] E. Aronovitch, L. Houben, M. Bar-Sadan, *Chemistry of Materials* **2019**, *31*, 7231–7237, DOI 10.1021/acs.chemmater.9b01523.
- [17] P. Kalisman, L. Houben, E. Aronovitch, Y. Kauffmann, M. Bar-Sadan, L. Amirav, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 19679–19682, DOI 10.1039/C5TA05784A.
- [18] E. Aronovitch, P. Kalisman, S. Mangel, L. Houben, L. Amirav, M. Bar-Sadan, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 3760–3764, DOI 10.1021/acs.jpcllett.5b01687.
- [19] L. Zheng, F. Teng, X. Ye, H. Zheng, X. Fang, *Advanced Energy Materials* **2020**, *10*, 1–32, DOI 10.1002/aenm.201902355.
- [20] K. Wu, Z. Chen, H. Lv, H. Zhu, C. L. Hill, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 7708–7716, DOI 10.1021/ja5023893.
- [21] J. Wang, T. Ding, K. Wu, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 13934–13940, DOI 10.1021/jacs.0c06256.
- [22] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, *304*, 1787–1790, DOI 10.1126/science.1097830.
- [23] C. O’Sullivan, S. Ahmed, K. M. Ryan, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 5218–5222, DOI 10.1039/b810543j.
- [24] G. Menagen, J. E. Macdonald, Y. Shemesh, I. Popov, U. Banin, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 17406–17411, DOI 10.1021/ja9077733.
- [25] S. Chakraborty, J. A. Yang, Y. M. Tan, N. Mishra, Y. Chan, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 2950–2954, DOI 10.1002/ange.200906783.
- [26] J. U. Bang, S. J. Lee, J. S. Jang, W. Choi, H. Song, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 3781–3785, DOI 10.1021/jz301732n.
- [27] Y. Nakibli, P. Kalisman, L. Amirav, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6*, 2265–2268, DOI 10.1021/acs.jpcllett.5b00872.

- [28] T. Simon, M. T. Carlson, J. K. Stolarczyk, J. Feldmann, *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 1137–1142, DOI 10.1021/acsenenergylett.6b00468.
- [29] Y. Ben-Shahar, F. Scotognella, N. Waiskopf, I. Kriegel, S. Dal Conte, G. Cerullo, U. Banin, *Small* **2015**, *11*, 462–471, DOI 10.1002/smll.201402262.
- [30] E. Aronovitch, P. Kalisman, L. Houben, L. Amirav, M. Bar-Sadan, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 1546–1552, DOI 10.1021/acs.chemmater.6b00040.
- [31] K. Wu, H. Zhu, T. Lian, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 851–859, DOI 10.1021/ar500398g.
- [32] Y. Liu, W. Yang, Q. Chen, D. A. Cullen, Z. Xie, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144*, 2705–2715, DOI 10.1021/jacs.1c11745.
- [33] T. Simon, N. Bouchonville, M. J. Berr, A. Vaneski, A. Adrović, D. Volbers, R. Wyrwich, M. Döblinger, A. S. Sussha, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. K. Stolarczyk, J. Feldmann, *Nature Materials* **2014**, *13*, 1013–1018, DOI 10.1038/nmat4049.
- [34] Y. Nakibli, Y. Mazal, Y. Dubi, M. Wächtler, L. Amirav, *Nano Letters* **2018**, *18*, 357–364, DOI 10.1021/acs.nanolett.7b04210.
- [35] P. Kalisman, Y. Nakibli, L. Amirav, *Nano Letters* **2016**, *16*, 1776–1781, DOI 10.1021/acs.nanolett.5b04813.
- [36] S. Wengler-Rust, Y. U. Staechelin, H. Lange, H. Weller, *Small* **2024**, *2401388*, 1–10, DOI 10.1002/smll.202401388.
- [37] S. Hentschel, M. Dittmar, C. Strelow, C. Ruhmlieb, T. Hackl, A. Mews, *Advanced Sustainable Systems* **2025**, *9*, 2400782–2400792, DOI 10.1002/adsu.202400782.
- [38] S. E. Habas, P. Yang, T. Mokari, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3294–3295, DOI 10.1021/ja800104w.
- [39] M. Cargnello, R. Agarwal, D. R. Klein, B. T. Diroll, R. Agarwal, C. B. Murray, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 5833–5838, DOI 10.1021/acs.chemmater.5b02900.
- [40] X. Li, J. Lian, M. Lin, Y. Chan, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 672–675, DOI 10.1021/ja1076603.
- [41] C. D. M. Donegá, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 1512–1546, DOI 10.1039/c0cs00055h.
- [42] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, *5*, 154–168, DOI 10.1002/smll.200800841.
- [43] X. Zhao, S. Chen, Z. Fang, J. Ding, W. Sang, Y. Wang, J. Zhao, Z. Peng, J. Zeng, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 2804–2807, DOI 10.1021/ja511596c.

- [44] M. Zhou, C. Li, J. Fang, *Chemical Reviews* **2021**, *121*, 736–795, DOI 10.1021/acs.chemrev.0c00436.
- [45] X. Wang, L. Altmann, J. Stöver, V. Zielasek, M. Bäumer, K. Al-Shamery, H. Borchert, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 1400–1407, DOI 10.1021/cm302077w.
- [46] Y. Yan, J. S. Du, K. D. Gilroy, D. Yang, Y. Xia, H. Zhang, *Advanced Materials* **2017**, *29*, DOI 10.1002/adma.201605997.
- [47] B. Zhang, G. Fu, Y. Li, L. Liang, N. S. Grundish, Y. Tang, J. B. Goodenough, Z. Cui, *Angewandte Chemie - International Edition* **2020**, *59*, 7857–7863, DOI 10.1002/anie.201916260.
- [48] Q. Li, L. Wu, G. Wu, D. Su, H. Lv, S. Zhang, W. Zhu, A. Casimir, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, S. Sun, *Nano Letters* **2015**, *15*, 2468–2473, DOI 10.1021/acs.nanolett.5b00320.
- [49] F. Lantelme, A. Salmi, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 1159–1163, DOI 10.1021/jp9513529.
- [50] W. Martienssen, H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, 1. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, **2005**, S. 139.
- [51] Y. Liu, M. Chi, V. Mazumder, K. L. More, S. Soled, J. D. Henao, S. Sun, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4199–4203, DOI 10.1021/cm2014785.
- [52] P. Yang, S. Y. Jin, Q. Z. Xu, S. H. Yu, *Small* **2013**, *9*, 199–204, DOI 10.1002/smll.201201008.
- [53] L. Shi, A. Wang, T. Zhang, B. Zhang, D. Su, H. Li, Y. Song, *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 12526–12536, DOI 10.1021/jp4013202.
- [54] Y. Wu, S. Cai, D. Wang, W. He, Y. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 8975–8981, DOI 10.1021/ja302606d.
- [55] K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Görlitz, H. Weller, *Small* **2007**, *3*, 271–274, DOI 10.1002/smll.200600486.
- [56] C. Moreira Da Silva, A. Girard, M. Dufond, F. Fossard, A. Andrieux-Ledier, V. Huc, A. Loiseau, *Nanoscale Advances* **2020**, *2*, 3882–3889, DOI 10.1039/D0NA00450B.
- [57] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989–1992, DOI 10.1126/science.287.5460.1989.
- [58] S. Sun, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 393–403, DOI 10.1002/adma.200501464.

- [59] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. van der Vliet, G. Wang, Q. Lin, J. F. Mitchell, K. L. More, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 1355–1359, DOI 10.1021/cs200328z.
- [60] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 9090–9101, DOI 10.1021/ja0299371.
- [61] N. K. Sahu, A. Prakash, D. Bahadur, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 4892–4900, DOI 10.1039/c3dt53147c.
- [62] C. Moreira Da Silva, H. Amara, F. Fossard, A. Girard, A. Loiseau, V. Huc, *Nanoscale* **2022**, *14*, 9832–9841, DOI 10.1039/d2nr02478k.
- [63] A. B. Vysakh, C. L. Babu, C. P. Vinod, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 8138–8146, DOI 10.1021/jp5128089.
- [64] A. K. Samal, L. Polavarapu, S. Rodal-Cedeira, L. M. Liz-Marzán, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, *Langmuir* **2013**, *29*, 15076–15082, DOI 10.1021/la403707j.
- [65] Y. Chen, F. Yang, Y. Dai, W. Wang, S. Chen, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 1645–1649, DOI 10.1021/jp709886y.
- [66] D. Rioux, M. Meunier, *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 13160–13168, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b02728.
- [67] C. J. Desantis, A. C. Sue, M. M. Bower, S. E. Skrabalak, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2617–2628, DOI 10.1021/nn2051168.
- [68] L. Han, P. Cui, H. He, H. Liu, Z. Peng, J. Yang, *Journal of Power Sources* **2015**, *286*, 488–494, DOI 10.1016/j.jpowsour.2015.04.003.
- [69] M. S. Shore, J. Wang, A. C. Johnston-Peck, A. L. Oldenburg, J. B. Tracy, *Small* **2011**, *7*, 230–234, DOI 10.1002/smll.201001138.
- [70] E. González, J. Arbiol, V. F. Puntes, *Science* **2011**, *334*, 1377–1380, DOI 10.1126/science.1212822.
- [71] X. Xia, Y. Wang, A. Ruditskiy, Y. Xia, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 6313–6333, DOI 10.1002/adma.201302820.
- [72] Y. Sun, Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 3892–3901, DOI 10.1021/ja039734c.
- [73] Y. Zheng, J. Zeng, A. Ruditskiy, M. Liu, Y. Xia, *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 22–33, DOI 10.1021/cm402023g.
- [74] Y. Wu, X. Sun, Y. Yang, J. Li, Y. Zhang, D. Qin, *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 1774–1784, DOI 10.1021/acs.accounts.7b00216.

- [75] A. Oh, H. Baik, D. S. Choi, J. Y. Cheon, B. Kim, H. Kim, S. J. Kwon, S. H. Joo, Y. Jung, K. Lee, *ACS Nano* **2015**, *9*, 2856–2867, DOI 10.1021/nm5068539.
- [76] J. Ahn, D. Wang, Y. Ding, J. Zhang, D. Qin, *ACS Nano* **2018**, *12*, 298–307, DOI 10.1021/acsnano.7b06353.
- [77] S. Jana, J. W. Chang, R. M. Rioux, *Nano Letters* **2013**, *13*, 3618–3625, DOI 10.1021/nl401467r.
- [78] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 97–100, 161–163, 168–169.
- [79] H. J. Fan, U. Gösele, M. Zacharias, *Small* **2007**, *3*, 1660–1671, DOI 10.1002/smll.200700382.
- [80] Y. S. Kang, J. Y. Jung, D. Choi, Y. Sohn, S.-H. Lee, K.-S. Lee, N. D. Kim, P. Kim, S. J. Yoo, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2020**, *12*, 16286–16297, DOI 10.1021/acsaami.9b22615.
- [81] S. W. Chee, S. F. Tan, Z. Baraissov, M. Bosman, U. Mirsaidov, *Nature Communications* **2017**, *8*, 1–8, DOI 10.1038/s41467-017-01175-2.
- [82] B. Goris, L. Polavarapu, S. Bals, G. Van Tendeloo, L. M. Liz-Marzán, *Nano Letters* **2014**, *14*, 3220–3226, DOI 10.1021/nl500593j.
- [83] T. J. Yoon, H. Shao, R. Weissleder, H. Lee, *Particle and Particle Systems Characterization* **2013**, *30*, 667–671, DOI 10.1002/ppsc.201300013.
- [84] Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjal, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711–714, DOI 10.1126/science.1096566.
- [85] B. D. Anderson, J. B. Tracy, *Nanoscale* **2014**, *6*, 12195–12216, DOI 10.1039/c4nr02025a.
- [86] A.-A. El Mel, R. Nakamura, C. Bittencourt, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2015**, *6*, 1348–1361, DOI 10.3762/bjnano.6.139.
- [87] H. Gu, R. Zheng, X. X. Zhang, B. Xu, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5664–5665, DOI 10.1021/ja0496423.
- [88] E. Groeneveld, C. De Mello Donegá, *Nanoparticles*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 176–178.
- [89] Y. Ben-Shahar, D. Stone, U. Banin, *Chemical Reviews* **2023**, *123*, 3790–3851, DOI 10.1021/acs.chemrev.2c00770.
- [90] M. Casavola, R. Buonsanti, G. Caputo, P. D. Cozzoli, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 837–854, DOI 10.1002/ejic.200701047.
- [91] L. Carbone, P. D. Cozzoli, *Nano Today* **2010**, *5*, 449–493, DOI 10.1016/j.nantod.2010.08.006.

- [92] P. V. Kamat, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18737–18753, DOI 10.1021/jp806791s.
- [93] A. Wood, M. Giersig, P. Mulvaney, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8810–8815, DOI 10.1021/jp011576t.
- [94] L. Amirav, M. Wächtler, *Nano Letters* **2022**, *22*, 9783–9785, DOI 10.1021/acs.nanolett.2c04150.
- [95] C. M. Wolff, P. D. Frischmann, M. Schulze, B. J. Bohn, R. Wein, P. Livadas, M. T. Carlson, F. Jäckel, J. Feldmann, F. Würthner, J. K. Stolarczyk, *Nature Energy* **2018**, *3*, 862–869, DOI 10.1038/s41560-018-0229-6.
- [96] A. Sitt, F. D. Sala, G. Menagen, U. Banin, *Nano Letters* **2009**, *9*, 3470–3476, DOI 10.1021/nl901679q.
- [97] S. Deka, A. Falqui, G. Bertoni, C. Sangregorio, G. Poneti, G. Morello, M. D. Giorgi, C. Giannini, R. Cingolani, L. Manna, P. D. Cozzoli, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12817–12828, DOI 10.1021/ja904493c.
- [98] P. Kalisman, Y. Kauffmann, L. Amirav, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 3261–3265, DOI 10.1039/C4TA06164K.
- [99] M. J. Berr, P. Wagner, S. Fischbach, A. Vaneski, J. Schneider, A. S. Susha, A. L. Rogach, F. Jäckel, J. Feldmann, *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, DOI 10.1063/1.4723575.
- [100] A. E. Saunders, I. Popov, U. Banin, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 25421–25429, DOI 10.1021/jp065594s.
- [101] G. Menagen, D. Mocatta, A. Salant, I. Popov, D. Dorfs, U. Banin, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6900–6902, DOI 10.1021/cm801702x.
- [102] J. Maynadié, A. Salant, A. Falqui, M. Respaud, E. Shaviv, U. Banin, K. Soulantica, B. Chaudret, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 1846–1849, DOI 10.1002/ange.200804798.
- [103] E. Elmalem, A. E. Saunders, R. Costi, A. Salant, U. Banin, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 4312–4317, DOI 10.1002/adma.200800044.
- [104] G. Dukovic, M. G. Merkle, J. H. Nelson, S. M. Hughes, A. P. Alivisatos, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 4306–4311, DOI 10.1002/adma.200800384.
- [105] K. P. Acharya, R. S. Khnayzer, T. O'Connor, G. Diederich, M. Kirsanova, A. Klinkova, D. Roth, E. Kinder, M. Imboden, M. Zamkov, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2919–2926, DOI 10.1021/nl201388c.
- [106] K. Dong, Q.-C. Chen, Z. Xing, Y. Chen, Y. Qi, N. G. Pavlopoulos, L. Amirav, *Chemistry of Materials* **2021**, *33*, 6394–6402, DOI 10.1021/acs.chemmater.1c01598.

- [107] T. Bala, A. Sanyal, A. Singh, D. Kelly, C. O’Sullivan, F. Laffir, K. M. Ryan, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 6815–6820, DOI 10.1039/c0jm04324a.
- [108] M. G. Alemseghed, T. P. A. Ruberu, J. Vela, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 3571–3579, DOI 10.1021/cm201513a.
- [109] Y. Chen, L. Amirav, *Chemical Science* **2023**, *14*, 7512–7523, DOI 10.1039/D3SC00677H.
- [110] J. Y. Choi, D. Jeong, S. J. Lee, D.-g. Kang, S. K. Kim, K. M. Nam, H. Song, *Nano Letters* **2017**, *17*, 5688–5694, DOI 10.1021/acs.nanolett.7b02582.
- [111] L. J. Hill, M. M. Bull, Y. Sung, A. G. Simmonds, P. T. Dirlam, N. E. Richey, S. E. DeRosa, I.-B. Shim, D. Guin, P. J. Costanzo, N. Pinna, M.-G. Willinger, W. Vogel, K. Char, J. Pyun, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8632–8645, DOI 10.1021/nn3019859.
- [112] S. Carenco, C. Boissière, L. Nicole, C. Sanchez, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 1340–1349, DOI 10.1021/cm902007g.
- [113] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. D. Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2942–2950, DOI 10.1021/nl0717661.
- [114] K. Wu, L. J. Hill, J. Chen, J. R. McBride, N. G. Pavlopolous, N. E. Richey, J. Pyun, T. Lian, *ACS Nano* **2015**, *9*, 4591–4599, DOI 10.1021/acs.nano.5b01245.
- [115] B. T. Diroll, N. Gogotsi, C. B. Murray, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 3345–3351, DOI 10.1021/acs.chemmater.6b00376.
- [116] J. McBride, J. Treadway, L. C. Feldman, S. J. Pennycook, S. J. Rosenthal, *Nano Letters* **2006**, *6*, 1496–1501, DOI 10.1021/nl060993k.
- [117] Z. A. Peng, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 1389–1395, DOI 10.1021/ja0027766.
- [118] C. Caddeo, V. Calzia, L. Bagolini, M. T. Lusk, A. Mattoni, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 22663–22668, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b06264.
- [119] S. Kudera, L. Carbone, M. F. Casula, R. Cingolani, A. Falqui, E. Snoeck, W. J. Parak, L. Manna, *Nano Letters* **2005**, *5*, 445–449, DOI 10.1021/nl048060g.
- [120] J. Y. Choi, W.-W. Park, B. Park, S. Sul, O.-H. Kwon, H. Song, *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 13303–13311, DOI 10.1021/acscatal.1c03754.
- [121] L. J. Hill, N. E. Richey, Y. Sung, P. T. Dirlam, J. J. Griebel, I.-B. Shim, N. Pinna, M.-G. Willinger, W. Vogel, K. Char, J. Pyun, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9461–9468, DOI 10.1039/C4CE00680A.

- [122] F. Wetz, K. Soulantica, A. Falqui, M. Respaud, E. Snoeck, B. Chaudret, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 7209–7211, DOI 10.1002/ange.200702017.
- [123] M. Casavola, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, F. Gozzo, E. F. Pinel, M. A. Garcia, L. Manna, R. Cingolani, P. D. Cozzoli, *Nano Letters* **2007**, *7*, 1386–1395, DOI 10.1021/nl070550w.
- [124] S. Sutter, J. Grings, K. Boldt, *Chemistry of Materials* **2022**, *34*, 1325–1333, DOI 10.1021/acs.chemmater.1c04010.
- [125] T. Mokari, C. G. Sztrum, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nature Materials* **2005**, *4*, 855–863, DOI 10.1038/nmat1505.
- [126] A. Figuerola, M. V. Huis, M. Zanella, A. Genovese, S. Marras, A. Falqui, H. W. Zandbergen, R. Cingolani, L. Manna, *Nano Letters* **2010**, *10*, 3028–3036, DOI 10.1021/nl101482q.
- [127] X. Tang, X. Li, *Crystal Growth and Design* **2020**, *20*, 5890–5895, DOI 10.1021/acs.cgd.0c00582.
- [128] S. Naskar, A. Schlosser, J. F. Miethe, F. Steinbach, A. Feldhoff, N. C. Bigall, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 3159–3166, DOI 10.1021/acs.chemmater.5b01110.
- [129] L. Carbone, A. Jakab, Y. Khalavka, C. Sönnichsen, *Nano Letters* **2009**, *9*, 3710–3714, DOI 10.1021/nl9017918.
- [130] C. O’Sullivan, R. D. Gunning, C. A. Barrett, A. Singh, K. M. Ryan, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 7875–7880, DOI 10.1039/c0jm01689f.
- [131] Y. Khalavka, S. Harms, A. Henkel, M. Strozyk, R. Ahijado-Guzmán, C. Sönnichsen, *Langmuir* **2018**, *34*, 187–190, DOI 10.1021/acs.langmuir.7b02756.
- [132] E. Khon, N. N. Hewa-Kasakarage, I. Nemitz, K. Acharya, M. Zamkov, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 5929–5936, DOI 10.1021/cm101922m.
- [133] H. Schlicke, D. Ghosh, L.-K. Fong, H. L. Xin, H. Zheng, A. P. Alivisatos, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 980–982, DOI 10.1002/anie.201205958.
- [134] K. Wu, H. Zhu, Z. Liu, W. Rodríguez-Córdoba, T. Lian, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 10337–10340, DOI 10.1021/ja303306u.
- [135] K. M. Mayer, J. H. Hafner, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3828–3857, DOI 10.1021/cr100313v.
- [136] K. Wu, W. E. Rodríguez-Córdoba, Y. Yang, T. Lian, *Nano Letters* **2013**, *13*, 5255–5263, DOI 10.1021/nl402730m.

- [137] E. Khon, A. Mereshchenko, A. N. Tarnovsky, K. Acharya, A. Klinkova, N. N. Hewa-Kasakarage, I. Nemitz, M. Zamkov, *Nano Letters* **2011**, *11*, 1792–1799, DOI 10.1021/nl200409x.
- [138] E. Shaviv, O. Schubert, M. Alves-Santos, G. Goldoni, R. Di Felice, F. Vallée, N. Del Fatti, U. Banin, C. Sönnichsen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4712–4719, DOI 10.1021/nn200645h.
- [139] C. Burda, S. Link, M. Mohamed, M. El-Sayed, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 12286–12292, DOI 10.1021/jp0124589.
- [140] M. Wächtler, P. Kalisman, L. Amirav, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 24491–24497, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b09265.
- [141] L. Amirav, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 13049–13053, DOI 10.1021/ja404918z.
- [142] P. Yu, X. Wen, Y.-C. Lee, W.-C. Lee, C.-C. Kang, J. Tang, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3596–3601, DOI 10.1021/jz401985k.
- [143] A. Demortière, R. D. Schaller, T. Li, S. Chattopadhyay, G. Krylova, T. Shibata, P. C. dos Santos Claro, C. E. Rowland, J. T. Miller, R. Cook, B. Lee, E. V. Shevchenko, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 2342–2350, DOI 10.1021/ja4092616.
- [144] Y. Ben-Shahar, J. P. Philbin, F. Scotognella, L. Ganzer, G. Cerullo, E. Rabani, U. Banin, *Nano Letters* **2018**, *18*, 5211–5216, DOI 10.1021/acs.nanolett.8b02169.
- [145] T. O'Connor, M. S. Panov, A. Mereshchenko, A. N. Tarnovsky, R. Lorek, D. Perera, G. Diederich, S. Lambright, P. Moroz, M. Zamkov, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8156–8165, DOI 10.1021/nn302810y.
- [146] Y. Chen, S. Zhao, X. Wang, Q. Peng, R. Lin, Y. Wang, R. Shen, X. Cao, L. Zhang, G. Zhou, J. Li, A. Xia, Y. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 4286–4289, DOI 10.1021/jacs.5b12666.
- [147] J. Y. Choi, K. M. Nam, H. Song, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 16316–16321, DOI 10.1039/c8ta05389h.
- [148] E. Khon, K. Lambright, R. S. Khnayzer, P. Moroz, D. Perera, E. Butaeva, S. Lambright, F. N. Castellano, M. Zamkov, *Nano Letters* **2013**, *13*, 2016–2023, DOI 10.1021/nl400715n.
- [149] K. D. Rasamani, Z. Li, Y. Sun, *Nanoscale* **2016**, *8*, 18621–18625, DOI 10.1039/c6nr06902a.
- [150] A. Levi, L. Verbitsky, N. Waiskopf, U. Banin, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2022**, *14*, 647–653, DOI 10.1021/acsami.1c17304.

- [151] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, Y. Shao-Horn, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 399–404, DOI 10.1021/jz2016507.
- [152] L. Amirav, F. Oba, S. Aloni, A. P. Alivisatos, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 7007–7011, DOI 10.1002/anie.201411461.
- [153] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**, S. 63–64, 123–127, 141–142.
- [154] W. Parson, C. Burda, *Modern Optical Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer Nature Switzerland AG, Cham, **2023**, S. 12.
- [155] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3., Springer International Publishing, New York, **2006**, S. 1, 8–9, 27–30, 54–55, 99, 101.
- [156] R. F. Kubin, A. N. Fletcher, *Journal of Luminescence* **1982**, *27*, 455–462, DOI 10.1016/0022-2313(82)90045-X.
- [157] Y. Li, S. Natakorn, Y. Chen, M. Safar, M. Cunningham, J. Tian, D. D.-U. Li, *Frontiers in Physics* **2020**, *8*, 1–13, DOI 10.3389/fphy.2020.576862.
- [158] R. Gross, A. Marx, *Festkörperphysik*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin, Boston, **2023**, S. 65–75.
- [159] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2011**, S. 73–74.
- [160] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, Christoph Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2019**, S. 591.
- [161] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik* **1921**, *5*, 17–26, DOI 10.1007/BF01349680.
- [162] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Physical Review A* **1991**, *43*, 3161–3164, DOI 10.1103/PhysRevA.43.3161.
- [163] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, Bd. 32*, 2. Aufl., Springer US, Boston, MA, **2009**, S. 5, 53–56, 73–80, 142–143, 152–154, 371–386, 679–680, DOI 10.1007/978-0-387-76501-3.
- [164] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Wien, **2013**, S. 16, 28, 36–39, 43, 123–131, 145–150, 171–173, 181–.
- [165] Y. Sung, J. Lim, J. H. Koh, L. J. Hill, B. K. Min, J. Pyun, K. Char, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8423–8427, DOI 10.1039/c5ce01502b.
- [166] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 2854–2860, DOI 10.1021/cm034081k.
- [167] W. Wang, S. Banerjee, S. Jia, M. L. Steigerwald, I. P. Herman, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 2573–2580, DOI 10.1021/cm0705791.

- [168] P. D. Cozzoli, L. Manna, M. L. Curri, S. Kudera, C. Giannini, M. Striccoli, A. Agostiano, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 1296–1306, DOI 10.1021/cm047874v.
- [169] R. Toufanian, X. Zhong, J. C. Kays, A. M. Saeboe, A. M. Dennis, *Chemistry of Materials* **2021**, *33*, 7527–7536, DOI 10.1021/acs.chemmater.1c02501.
- [170] D. Dorfs, A. Salant, I. Popov, U. Banin, *Small* **2008**, *4*, 1319–1323, DOI 10.1002/sml1.200800084.
- [171] C. Li, A. P. Tardajos, D. Wang, D. Choukroun, K. Van Daele, T. Breugelmans, S. Bals, *Ultramicroscopy* **2021**, *221*, 113195, DOI 10.1016/j.ultramic.2020.113195.
- [172] L. Carbone, S. Kudera, E. Carlino, W. J. Parak, C. Giannini, R. Cingolani, L. Manna, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 748–755, DOI 10.1021/ja054893c.
- [173] L. Belgardt, T. L. R. Gröne, C.-S. Hsu, S.-A. Hussak, L. Klemeyer, D. Koziej, C. Zito, in situ photon-in-photon-out spectroscopic studies with high temporal, spatial and energy resolution during emergence of transition metal su [Dataset], Techn. Ber., **2027**, DOI 10.1515/ESRF-ES-1470339106.
- [174] P. Glatzel, A. Harris, P. Marion, M. Sikora, T.-C. Weng, C. Guilloud, S. Lafuerza, M. Rovezzi, B. Detlefs, L. Ducotté, *Journal of Synchrotron Radiation* **2021**, *28*, 362–371, DOI 10.1107/S1600577520015416.
- [175] M. Dittmar, *Synthese und Vergleich von CdSe/CdS/Pt und ZnSe/CdS/Pt Halbleiter/Metall-Hybridnanostrukturen*, Masterarbeit, Universität Hamburg, **2020**, S. 28–30, 34–36, 39–49.
- [176] D. V. Talapin, J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler, A. P. Alivisatos, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2951–2959, DOI 10.1021/nl072003g.
- [177] A. Hinsch, S.-H. Lohmann, C. Strelow, T. Kipp, C. Würth, D. Geißler, A. Kornowski, C. Wolter, H. Weller, U. Resch-Genger, A. Mews, *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 24338–24346, DOI 10.1021/acs.jpcc.9b07957.
- [178] C. F. Landes, M. Braun, M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 10554–10558, DOI 10.1021/jp0118726.
- [179] D. R. Baker, P. V. Kamat, *Langmuir* **2010**, *26*, 11272–11276, DOI 10.1021/la100580g.
- [180] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 7019–7029, DOI 10.1021/ja970754m.
- [181] L. Dworak, V. V. Matyilitsky, V. V. Breus, M. Braun, T. Basché, J. Wachtveitl, *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 3949–3955, DOI 10.1021/jp111574w.

- [182] A. Thibert, F. A. Frame, E. Busby, M. A. Holmes, F. E. Osterloh, D. S. Larsen, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 2688–2694, DOI 10.1021/jz2013193.
- [183] J. Rebmann, *ZnSe/CdS Typ-II Nanostrukturen: Der Einfluss von Kationenaustausch und Modifizierung der optischen Eigenschaften*, Dissertation, Universität Hamburg, **2022**, S. 1–128.
- [184] J. Rebmann, H. Werners, F. Johst, M. Dohrmann, Y. U. Staechelin, C. Strelow, A. Mews, T. Kipp, *Chemistry of Materials* **2023**, *35*, 1238–1248, DOI 10.1021/acs.chemmater.2c03278.
- [185] A. Hinsch, *Fluoreszenzspektroskopie an einzelnen elongierten CdSe/CdS-Nanopartikeln zur Erklärung ensemblecharakteristischer Eigenschaften wie die wellenlängenabhängige Quantenausbeute*, Dissertation, Universität Hamburg, **2020**, S. 46–47, 103–112.
- [186] V. Amroudi, *Synthese und Charakterisierung von elongierten CdSe/CdS Halbleiter/Metall-Hybridnanostrukturen*, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2023**, S. 1–68.
- [187] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, A. Mews, *Physical Review Letters* **2002**, *88*, 4, DOI 10.1103/PhysRevLett.88.137401.
- [188] J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H. J. Noh, J. H. Park, C. J. Bae, J. G. Park, T. Hyeon, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 429–434, DOI 10.1002/adma.200400611.
- [189] J. Wang, A. C. Johnston-Peck, J. B. Tracy, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 4462–4467, DOI 10.1021/cm901073k.
- [190] L. M. Moreau, D.-H. Ha, C. R. Bealing, H. Zhang, R. G. Hennig, R. D. Robinson, *Nano Letters* **2012**, *12*, 4530–4539, DOI 10.1021/nl301642g.
- [191] J. A. Medford, A. C. Johnston-Peck, J. B. Tracy, *Nanoscale* **2013**, *5*, 155–159, DOI 10.1039/c2nr33005a.
- [192] V. P. Ananikov, K. A. Gayduk, Z. A. Starikova, I. P. Beletskaya, *Organometallics* **2010**, *29*, 5098–5102, DOI 10.1021/om1003732.
- [193] R. Rudolph, *Parametervariation der Synthese von CdSe/CdS/Ni Halbleiter/Metall-Hybridnanostrukturen*, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2022**, S. 1–68.
- [194] S. Chen, X. Zhang, Q. Zhang, W. Tan, *Nanoscale Research Letters* **2009**, *4*, 1159–1165, DOI 10.1007/s11671-009-9375-x.
- [195] Ö. Metin, S. F. Ho, C. Alp, H. Can, M. N. Mankin, M. S. Gültekin, M. Chi, S. Sun, *Nano Research* **2013**, *6*, 10–18, DOI 10.1007/s12274-012-0276-4.

- [196] S. Sharma, N. S. Gajbhiye, R. S. Ningthoujam, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *351*, 323–329, DOI 10.1016/j.jcis.2010.07.065.
- [197] K. Ahrenstorf, H. Heller, A. Kornowski, J. A. Broekaert, H. Weller, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3850–3856, DOI 10.1002/adfm.200800642.
- [198] W. Li, M. G. Taylor, D. Bayerl, S. Mozaffari, M. Dixit, S. Ivanov, S. Seifert, B. Lee, N. Shanaiah, Y. Lu, L. Kovarik, G. Mpourmpakis, A. M. Karim, *Nanoscale* **2021**, *13*, 206–217, DOI 10.1039/d0nr06078j.
- [199] M. Zhou, H. Wang, M. Vara, Z. D. Hood, M. Luo, T. H. Yang, S. Bao, M. Chi, P. Xiao, Y. Zhang, Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 12263–12270, DOI 10.1021/jacs.6b07213.
- [200] P. O. Sandusky, *Journal of Chemical Education* **2014**, *91*, 739–742, DOI 10.1021/ed400583q.
- [201] J. P. Fackler, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 24–28, DOI 10.1021/ja00860a006.
- [202] Z. Xue, J.-C. Daran, Y. Champouret, R. Poli, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11543–11551, DOI 10.1021/ic201486v.
- [203] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trumpf, A. M. Vogt, C. Näther, F. D. Sönnichsen, A. J. McConnell, *Angewandte Chemie - International Edition* **2020**, *59*, 19344–19351, DOI 10.1002/anie.202008439.
- [204] A. Lennartson, L. U. Christensen, C. J. McKenzie, U. G. Nielsen, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 399–408, DOI 10.1021/ic402354r.
- [205] S. A. Rouf, V. B. Jakobsen, J. Mareš, N. D. Jensen, C. J. McKenzie, J. Vaara, U. G. Nielsen, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2017**, *87*, 29–37, DOI 10.1016/j.ssnmr.2017.07.003.
- [206] A. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 1718.
- [207] H. Liu, J. S. Owen, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 305–312, DOI 10.1021/ja0656696.
- [208] A. C. Johnston-Peck, J. Wang, J. B. Tracy, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1077–1084, DOI 10.1021/nn900019x.
- [209] J. G. Railsback, A. C. Johnston-Peck, J. Wang, J. B. Tracy, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1913–1920, DOI 10.1021/nn901736y.
- [210] T. Uchikoshi, Y. Sakka, M. Yoshitake, K. Yoshihara, *Nanostructured Materials* **1994**, *4*, 199–206, DOI 10.1016/0965-9773(94)90078-7.

- [211] V. Gutknecht, B. Walther, H. Noei, V. Vonk, H. Heller, A. Stierle, H. Weller, *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 8224–8235, DOI 10.1021/acs.jpcc.1c00762.
- [212] Z. Y. Wu, C. M. Liu, L. Guo, R. Hu, M. I. Abbas, T. D. Hu, H. B. Xu, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 2512–2515, DOI 10.1021/jp0466183.
- [213] H. Winnischofer, T. C. R. Rocha, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, M. Knobel, D. Zanchet, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1313–1319, DOI 10.1021/nn700152w.
- [214] R. Revathy, M. R. Varma, K. P. Surendran, *Materials Research Bulletin* **2019**, *120*, 110576, DOI 10.1016/j.materresbull.2019.110576.
- [215] X. Zuo, S. Yan, B. Yang, G. Li, M. Wu, Y. Ma, S. Jin, K. Zhu, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2016**, *27*, 7974–7978, DOI 10.1007/s10854-016-4791-z.
- [216] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, 1. Aufl., Springer International Publishing, New York, **2005**, S. 101–102.
- [217] C. Li, X. Chen, L. Zhang, S. Yan, A. Sharma, B. Zhao, A. Kumbhar, G. Zhou, J. Fang, *Angewandte Chemie* **2021**, *133*, 7753–7758, DOI 10.1002/ange.202014144.
- [218] D. Kriegner, M. Sytnyk, H. Groiss, M. Yarema, W. Grafeneder, P. Walter, A. C. Dippel, M. Meffert, D. Gerthsen, J. Stangl, W. Heiss, *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 19848–19855, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b06405.
- [219] P. Harder, A. Nielsen, A. K. Sassnau, D. Bonatz, M. Perbandt, T. Kipp, A. Mews, *Chemistry of Materials* **2021**, *33*, 1061–1069, DOI 10.1021/acs.chemmater.0c04689.
- [220] L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5423–5430.
- [221] M. Chen, Y.-G. Feng, X. Wang, T.-C. Li, J.-Y. Zhang, D.-J. Qian, *Langmuir* **2007**, *23*, 5296–5304, DOI 10.1021/la700553d.
- [222] Y. Yu, W. Yang, X. Sun, W. Zhu, X. Z. Li, D. J. Sellmyer, S. Sun, *Nano Letters* **2014**, *14*, 2778–2782, DOI 10.1021/nl500776e.
- [223] V. Gutknecht, J. Rüter, E. Felgenhauer, H. Heller, H. Weller, *Chemistry of Materials* **2024**, *36*, 3628–3642, DOI 10.1021/acs.chemmater.3c03064.
- [224] M. Xie, Z. Lyu, R. Chen, Y. Xia, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 15636–15642, DOI 10.1002/chem.202003202.
- [225] X. Hong, M. Li, N. Bao, E. Peng, W. Li, J. Xue, J. Ding, *Journal of Nanoparticle Research* **2014**, *16*, 1935, DOI 10.1007/s11051-013-1935-4.
- [226] D. Li, D. Jiang, M. Chen, J. Xie, Y. Wu, S. Dang, J. Zhang, *Materials Letters* **2010**, *64*, 2462–2464, DOI 10.1016/j.matlet.2010.08.025.

- [227] C. S. Smoljan, J. M. Crawford, M. A. Carreon, *Catalysis Communications* **2020**, *143*, 106046, DOI 10.1016/j.catcom.2020.106046.
- [228] J. L. Reyes-Rodríguez, A. Velázquez-Osorio, D. Bahena-Urbe, A. B. Soto-Guzmán, M. A. Leyva, A. Rodríguez-Castellanos, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *Catalysis Science and Technology* **2019**, *9*, 2630–2650, DOI 10.1039/C9CY00419J.
- [229] M. D. Peterson, S. C. Jensen, D. J. Weinberg, E. A. Weiss, *ACS Nano* **2014**, *8*, 2826–2837, DOI 10.1021/nn406651a.
- [230] J. Zhou, M. Zhu, R. Meng, H. Qin, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 16556–16567, DOI 10.1021/jacs.7b07434.
- [231] X. Yin, M. Shi, J. Wu, Y.-T. Pan, D. L. Gray, J. A. Bertke, H. Yang, *Nano Letters* **2017**, *17*, 6146–6150, DOI 10.1021/acs.nanolett.7b02751.
- [232] K. M. Nam, J. H. Shim, H. Ki, S. I. Choi, G. Lee, J. K. Jang, Y. Jo, M. H. Jung, H. Song, J. T. Park, *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, *47*, 9504–9508, DOI 10.1002/anie.200803048.
- [233] T. R. dos Santos, F. Harnisch, P. Nilges, U. Schröder, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 886–893, DOI 10.1002/cssc.201403249.
- [234] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, *52*, 7372–7408, DOI 10.1002/anie.201207199.
- [235] X. Kong, H. Wu, K. Lu, X. Zhang, Y. Zhu, H. Lei, *ACS applied materials and interfaces* **2023**, *15*, 41205–41223, DOI 10.1021/acsami.3c08922.
- [236] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. E. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nature Materials* **2004**, *3*, 891–895, DOI 10.1038/nmat1251.
- [237] Y. Xiong, B. Wiley, J. Chen, Z. Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44*, 7913–7917, DOI 10.1002/anie.200502722.
- [238] H. Liao, A. Fisher, Z. J. Xu, *Small* **2015**, *11*, 3221–3246, DOI 10.1002/sml1.201403380.
- [239] D. S. Hall, C. Bock, B. R. MacDougall, *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161*, H787–H795, DOI 10.1149/2.0711412jes.
- [240] L. Lu, S. Zou, B. Fang, *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 6020–6058, DOI 10.1021/acscatal.1c00903.
- [241] W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J. G. Chen, Y. Yan, *Nature Communications* **2015**, *6*, 5848, DOI 10.1038/ncomms6848.
- [242] E. A. Hernández-Pagán, A. D. P. Leach, J. M. Rhodes, S. Sarkar, J. E. Macdonald, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 7969–7976, DOI 10.1021/acs.chemmater.5b03142.

- [243] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 3533–3539, DOI 10.1021/ja00905a001.
- [244] S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5026–5027, DOI 10.1021/ja039757r.
- [245] D. Wang, Y. Li, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 6280–6281, DOI 10.1021/ja100845v.
- [246] C. F. Holder, R. E. Schaak, *ACS Nano* **2019**, *13*, 7359–7365, DOI 10.1021/acsnano.9b05157.
- [247] A. Feld, A. Weimer, A. Kornowski, N. Winckelmans, J.-P. Merkl, H. Kloust, R. Zierold, C. Schmidtke, T. Schotten, M. Riedner, S. Bals, H. Weller, *ACS Nano* **2019**, *13*, 152–162, DOI 10.1021/acsnano.8b05032.
- [248] Sigma-Aldrich Produktkatalog, URL:<https://www.sigmaaldrich.com/germany.html>, (Letzter Zugriff 06.06.2025).
- [249] S. Mourdikoudis, M. Menelaou, N. Fiuza-Maneiro, G. Zheng, S. Wei, J. Pérez-Juste, L. Polavarapu, Z. Sofer, *Nanoscale Horizons* **2022**, *7*, 941–1015, DOI 10.1039/d2nh00111j.
- [250] J. He, J. Chen, Y. Yu, L. Zhang, G. Zhang, S. Jiang, W. Liu, H. Song, J. Tang, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2014**, *25*, 1499–1504, DOI 10.1007/s10854-014-1759-8.
- [251] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Letters* **2001**, *1*, 207–211, DOI 10.1021/nl0155126.
- [252] S. Carenco, S. Labouille, S. Bouchonnet, C. Boissière, X.-F. Le Goff, C. Sanchez, N. Mézailles, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 14165–14173, DOI 10.1002/chem.201201071.
- [253] C. V. Rao, B. Viswanathan, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8661–8667, DOI 10.1021/jp101481g.
- [254] W. W. Yu, X. Peng, *Communications* **2002**, *114*, 2368–2371.
- [255] K. L. Fung, M. W. Fay, S. M. Collins, D. M. Kepaptsoglou, S. T. Skowron, Q. M. Ramasse, A. N. Khlobystov, *Ultramicroscopy* **2020**, *217*, DOI 10.1016/j.ultramic.2020.113052.
- [256] P. L. Potapov, S. E. Kulkova, D. Schryvers, J. Verbeeck, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2001**, *64*, 1841101–1841109, DOI 10.1103/physrevb.64.184110.

- [257] J. Graetz, C. C. Ahn, H. Ouyang, P. Rez, B. Fultz, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2004**, *69*, 235103, DOI 10.1103/PhysRevB.69.235103.
- [258] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C. P. Ewels, L. Lajaunie, *Microscopy and Microanalysis* **2016**, *22*, 717–724, DOI 10.1017/S1431927616000179.
- [259] EELS Atlas, URL: <https://eels.info/atlasetzter> (Zugriff 10.05.2024).
- [260] N. Oh, M. Shim, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 10444–10451, DOI 10.1021/jacs.6b03834.
- [261] A. Oh, Y. J. Sa, H. Hwang, H. Baik, J. Kim, B. Kim, S. H. Joo, K. Lee, *Nanoscale* **2016**, *8*, 16379–16386, DOI 10.1039/c6nr04572c.
- [262] J. C. Park, J. Y. Kim, E. Heo, K. H. Park, H. Song, *Langmuir* **2010**, *26*, 16469–16473, DOI 10.1021/la101248g.
- [263] S. F. Tan, S. W. Chee, Z. Baraissov, H. Jin, T. L. Tan, U. Mirsaidov, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 6090–6096, DOI 10.1021/acs.jpcclett.9b02388.
- [264] N. Oh, M. Shim, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 10444–10451, DOI 10.1021/jacs.6b03834.
- [265] C. Moya, M. D. P. Morales, X. Batlle, A. Labarta, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 13143–13149, DOI 10.1039/c5cp01052g.

A. Anhang

A.1. Publikationen

M.Dittmar, J. Voß, S. Hentschel, Lars Klemeyer, Dorota Koziej, Dennis Bonatz, C. Ruhm-
lieb, T. Kipp, A. Mews, Seed-Mediated Synthesis of Alloyed-NiPt Tipped CdSe/CdS Na-
nocrystals for Photocatalysis, im Begutachtungsverfahren.

S. Hentschel, M.Dittmar, C. Strelow, C. Ruhm-
lieb, T. Hackl, A. Mews, Activation and De-
activation of the Photocatalytic Hydrogen Production Activity of Pt-Tipped CdSe/CdS
Nanorods, *Advanced Sustainable Systems* **2025**, 9, 2400782-2400792, DOI: 10.1002/ad-
su.202400782.

Konferenzbeiträge

- 03.2024 Bunsen-Tagung 2024, Aachen, Deutschland – **Vortrag:** *Synthesis of Hollow Nickel-Platinum Tips on Dot-in-a-Rod Nanostructures*
- 08.2023 ACS Fall, San Francisco, CA, USA – **Vortrag und Poster:** *Dot-in-a-rod semiconductor nanoparticles attached to metal nanoparticles: Synthesis and Characterization*
- 06.2023 Bunsen-Tagung 2023, Berlin, Deutschland – **Posterpreis für das Poster:** *Synthesis and Characterization of Hybrid Semiconductor-Metal Nanostructures for Photocatalytical Applications*
- 10.2022 NANOHYBRID – Hamburg Conference on Complex Nanostructures, Hamburg, Deutschland – **Poster:** *Synthesis and Characterization of Hybrid Semiconductor-Metal Nanostructures for Photocatalytical Applications*
- 09.2022 Bunsen-Tagung 2022, Gießen, Deutschland – **Vortrag:** *Synthesis and Characterization of Hybrid Semiconductor-Metal Nanostructures for Photocatalytical Applications*
- 07.2022 GRC Colloidal Semiconductor Nanocrystals Conference, Les Diablerets, Schweiz – **Poster:** *Synthesis and Characterization of Hybrid Semiconductor-Metal Nanostructures for Photocatalytical Applications*
- 03.2022 763. WE-Heraeus-Seminar: Optoelectronic Processes at Nanostructured Interfaces, Bad Honnef, Deutschland – **Poster:** *Synthesis and Characterization of Hybrid Semiconductor-Metal Nanostructures for Photocatalytical Applications*
- 07.2021 Bad Honnef Physics School – Exciting nanostructures: Characterizing Advanced Confined Systems, Bad Honnef, Deutschland – **Poster:** *Synthesis and Characterization of Hybrid Semiconductor-Metal Nanostructures for Photocatalytical Applications*

A.2. Zusätzliche Abbildungen zu *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

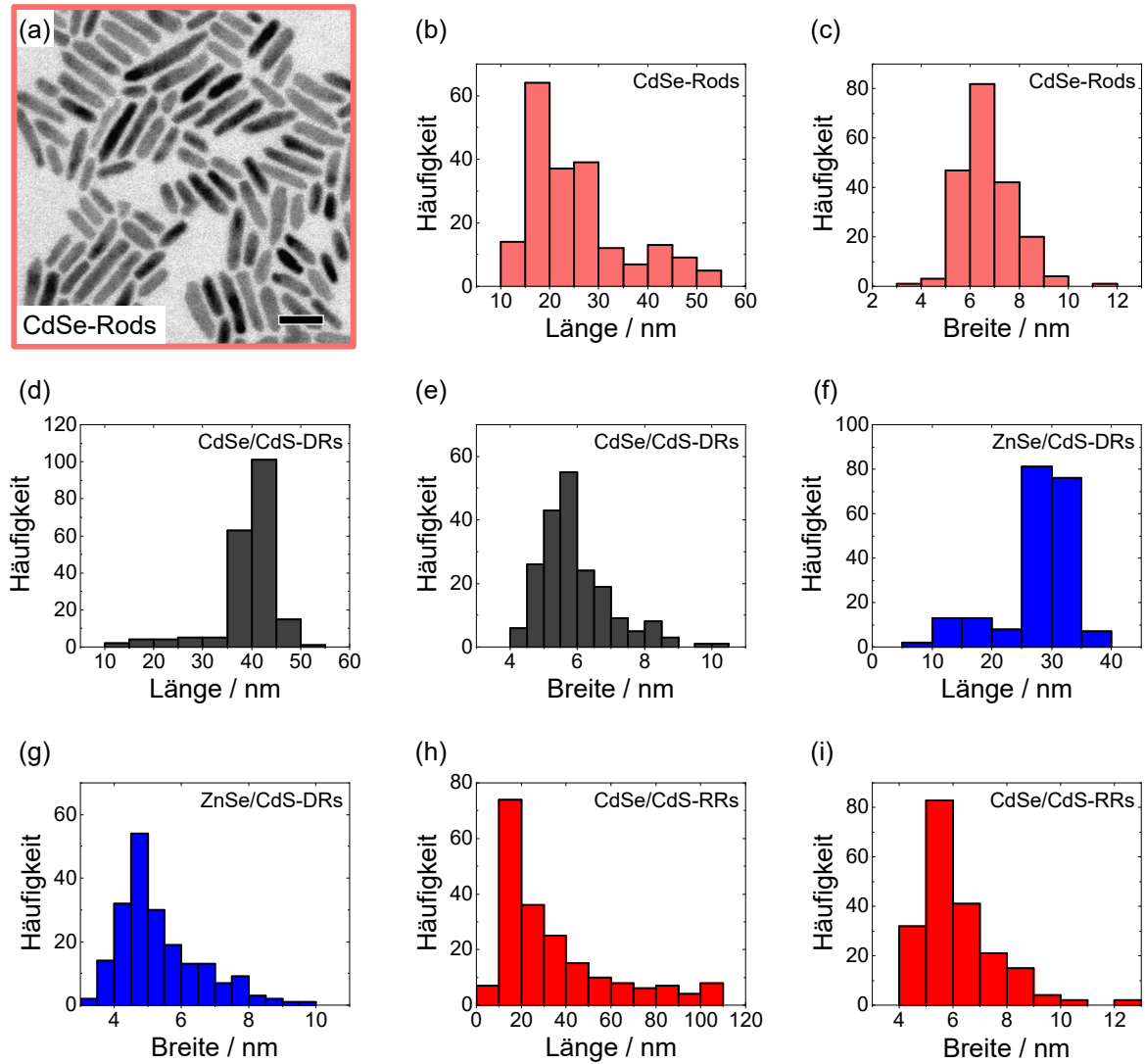


Abbildung A.1. (a) TEM-Aufnahme der für die RRs verwendeten CdSe-Rods (Maßstabsbalken 20 nm). Es lag eine trimodale Längenverteilung mit den Maxima bei 17.2 ± 3.1 nm, 26.5 ± 3.3 nm und 44.1 ± 6.4 nm vor. Es ist je ein Histogramm der Längen- und der Breitenverteilung für (b) bzw. (c) CdSe-Rods, für (d) bzw. (e) CdSe/CdS-DRs, für (f) bzw. (g) ZnSe/CdS-DRs und für (h) bzw. (i) CdSe/CdS-RRs dargestellt.

A.3. Platinwachstum auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

A.3.1. Zusätzliche Abbildungen zum Platinwachstum

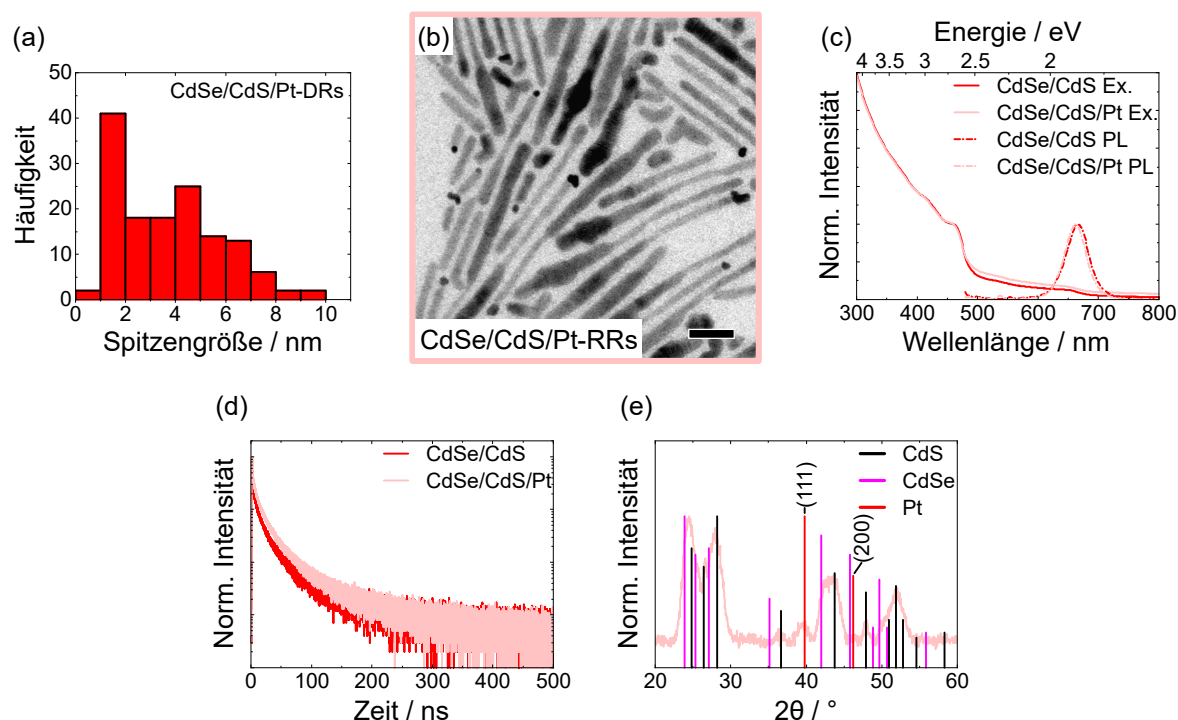


Abbildung A.2. (a) Histogramm der Spitzengrößenverteilung mit einer bimodalen Verteilung von CdSe/CdS/Pt-DRs. (b) TEM-Aufnahme (Maßstabsbalken 20 nm), (c) Extinktionsspektren, normiert auf 460 nm, sowie PL-Spektren, normiert auf ihr Maximum, und (d) Fluoreszenzzerfallskurven der CdSe/CdS-RRs mit und ohne Platinspitzen. Die RRs besaßen Platinspitzen mit 4.0 ± 2.1 nm Durchmesser. 54.5 % der RRs besaßen keine Platinspitzen, 2 % hatten zwei Platinspitzen und 1 % hatten mehr als zwei Metallpartikel. (e) XRD-Diffraktogramm der CdSe/CdS/Pt-RRs mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für CdSe (ICSD-PDF-Nr.: 00-008-0459) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802).

A.3.2. Untersuchung der Reaktionsparameter und Reaktanden beim Wachstum von Platinspitzen

Die detaillierten Einflüsse der Parameter bzw. Reaktanden in der Platinsynthese sind in keiner Publikationen veröffentlicht. Informationen zu den Auswirkungen der Parameter/Reaktanden in der Reaktion sind für die Kontrolle der Eigenschaften der Platinspitzen, beispielsweise der Spitzengröße, allerdings notwendig. Besonderer Fokus soll dabei auf die Bildung der Platinspitzen abhängig von der Reaktionszeit gelegt werden. Weitere Einflüsse von Parametern/Reaktanden (Einflüsse von Temperatur, Vorläufermenge, Liganden, Reduktionsmittel und Lösungsmittel) sollen ermittelt werden. Die Identifizierung von relevanten Reaktionsparametern bzw. Reaktanden soll anschließend verwendet werden, um

die Vorschrift der Platinsynthese zur Herstellung von je einer einzigen Metallspitze auf DRs zu optimieren. Die Anzahl Metallspitzen pro DRs gilt als eine wichtige Stellschraube für die photokatalytische Aktivität.^[26, 27, 120]

Zur Untersuchung der für das Platinwachstum relevanten Reaktionsparameter/Reaktanden wurde für die Platinsynthese immer der gleiche Volumenanteil einer DR-Probe verwendet. Um den Einfluss der variierten Parameter einordnen zu können, wurde für jede DR-Probe eine Platinsynthese nach immer den gleichen Standardbedingungen hergestellt, die als Referenz verwendet wurde. Die Standardsynthese ist in Kapitel 4.6.1 dargestellt. Ein Vergleich von Parametern zwischen unterschiedlichen DR-Proben wurde vermieden, weil oft beobachtet wurde, dass sich das Platinwachstum selbst bei sehr ähnlichen DR-Proben und gleichen Reaktionsbedingungen stark unterscheiden kann.

A.3.2.1. Platinwachstum abhängig von der Reaktionszeit

Ein relevanter Reaktionsparameter bei der Herstellung von Platinspitzen ist die Reaktionszeit. Eine Variation der Reaktionszeit eignet sich, um Einfluss auf die Metallspitzen zu nehmen und die Auswirkungen des Metallwachstums auf die Eigenschaften der Probe zu dokumentieren. Es wurden Aliquots bei 1 min bis zur Standardreaktionszeit 7 min entnommen sowie die Reaktion bis 10 min Reaktionszeit fortgeführt. Die TEM-Aufnahmen sind in Abbildung A.3 dargestellt. Anhand der TEM-Aufnahmen ist erkennbar, dass die DRs in den ersten Minuten primär die dunklen Platinspitzen an den Enden der DRs bilden, aber sich nach 4 min bis 5 min Reaktionszeit die Platinspitzen nicht mehr verändern. Bei der Analyse der Spitzengröße in Abbildung A.4a konnte aufgrund der fehlenden Normalverteilung keine Gauß-Anpassung der Histogramme der Spitzengrößenverteilung vorgenommen werden. Eine Poisson-Anpassung war ebenfalls nicht möglich. Daher wurden hier einerseits der Durchschnitt der Spitzengröße inklusive der Standardabweichung bestimmt, andererseits der Median aufgrund seiner höheren Robustheit angegeben, da die Histogramme der Spitzengrößenverteilung rechtsschief waren. Die Daten in Abbildung A.4a zeigen, dass sowohl der Median als auch der Mittelwert in den ersten Minuten zunehmen. Nach 4 min Reaktionszeit nimmt die Spitzengröße nicht weiter zu und bewegt sich zwischen 1.0 nm und 2.6 nm für den Median bzw. zwischen 2.3 nm und 2.7 nm für den Durchschnitt.

In Abbildung A.4b sind die Anteile von DRs mit einer bestimmten Platinspitzenzahl gezeigt. Erkennbar ist, dass die Zahl der DRs mit einer Platinspitze bis 5 min Reaktionszeit zunimmt und sich dann relativ konstant zwischen 49.5 % und 54.5 % bewegt. Die Anzahl der DRs mit zwei Platinspitzen nimmt ebenfalls bis etwa 4 min bzw. 5 min zu, mit einem Maximum von 9 % der DRs mit zwei Platinspitzen. Allerdings schwankt der Anteil der DRs mit zwei oder mehr Metallpartikeln, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass die zusätzlichen Platinspitzen meistens relativ klein mit etwa 1 nm Durchmesser

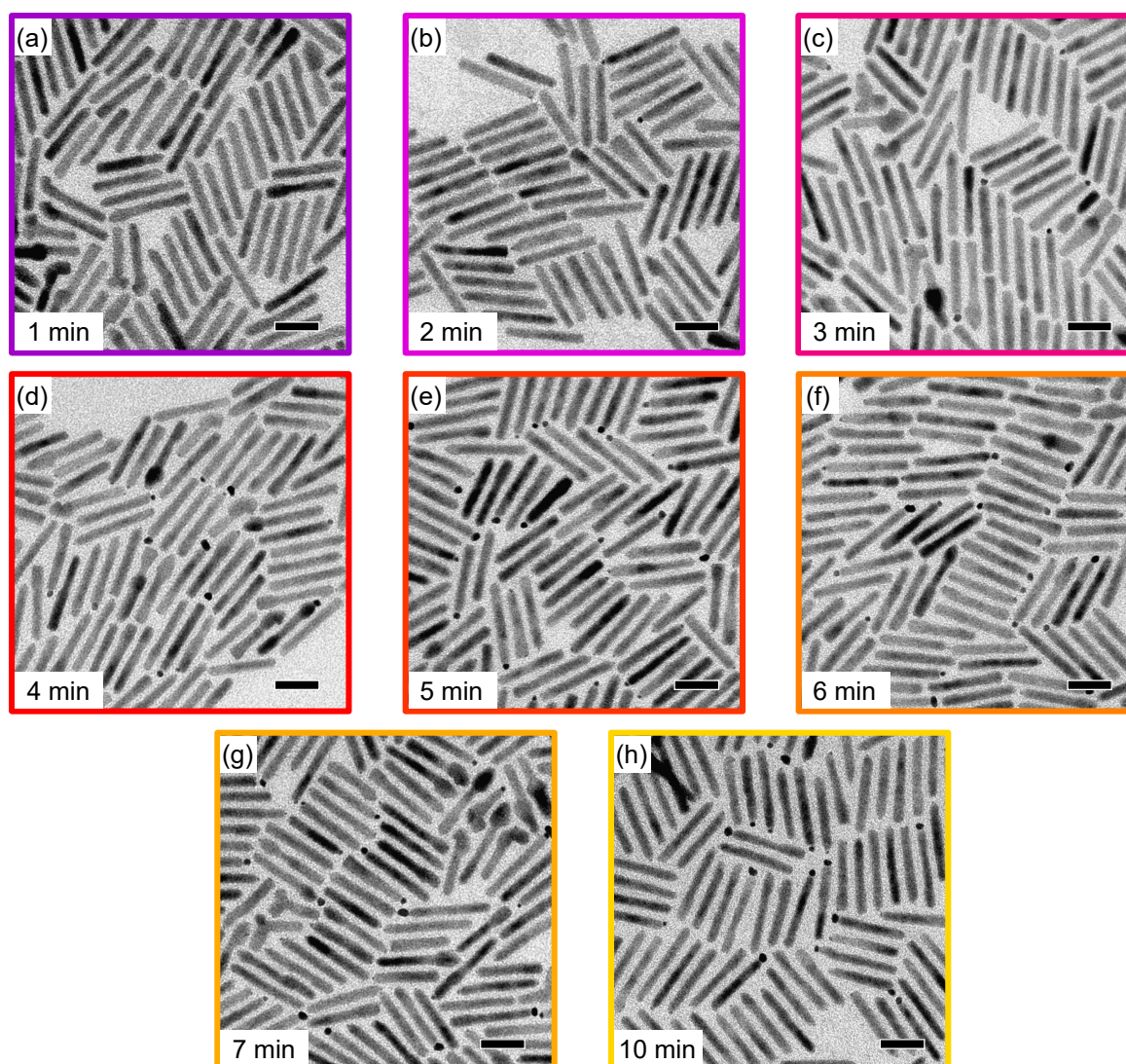


Abbildung A.3. (a) bis (g) TEM-Aufnahmen der entnommenen Aliquots bei der Platinspitzensynthese zwischen 1 min und 7 min Reaktionszeit, sowie dem finalen Produkt nach 10 min Reaktionszeit (Maßstabsbalken: 20 nm).

sind. Spitzen in der Größenordnung sind erfahrungsgemäß nur schwer in TEM-Aufnahmen sichtbar. Daher kann es bei der Bestimmung der Anzahl Platinspitzen pro DR zu Abweichungen von der Realität kommen. Auch statistische Abweichungen bei der Auswertung der TEM-Aufnahmen können relevant sein, da die Grundgesamtheit der Probe durch die Auswertung von 200 Partikeln nur näherungsweise abgebildet wird. Insgesamt war der Anteil der DRs mit Platinspitzen in der Probe relativ gering. Die Spitzengröße sowie der Anteil der DRs mit unterschiedlicher Platinspitzenzahl ist mittels verschiedener Parameter/Reaktanden in einem begrenzten Rahmen steuerbar, wie im folgenden Kapitel diskutiert wird.

Vereinzelt kommen aber auch DR-Proben vor, auf denen aus unbekannten Gründen Platinwachstum nicht gut möglich ist, also ein großer Anteil der DRs ohne Metallspitzen bleiben. Denkbar wäre, dass Facetten mit hoher Oberflächenenergie wie beispielsweise die

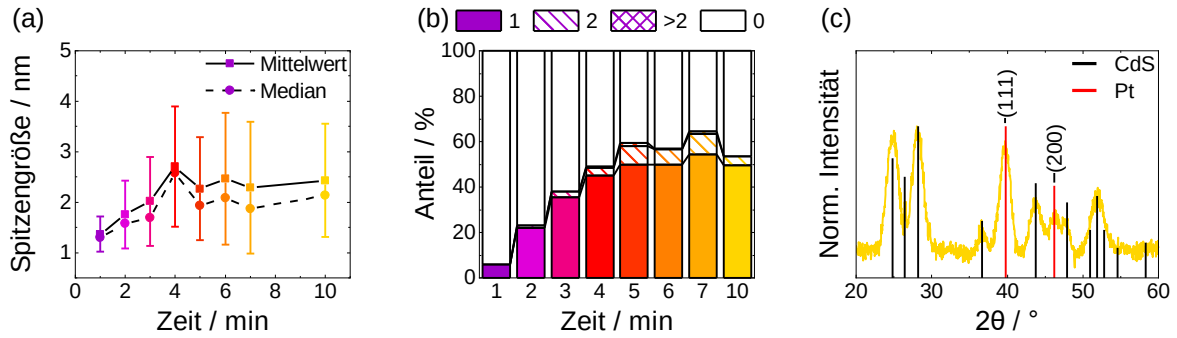


Abbildung A.4. (a) Spitzengröße der Platinspitzen auf den DRs abhängig von der Reaktionszeit zwischen 1 min und 10 min. Aufgrund der fehlenden Normalverteilung wurden keine Gauß-Anpassungen vorgenommen, sondern der Durchschnitt inklusive Standardabweichung angegeben. Zusätzlich sind die Mediane gezeigt. (b) Anteile der DRs mit keiner, einer oder zwei Platinspitzen bzw. mehr als zwei Platinpartikeln auf ihrer Oberfläche. (c) XRD-Diffraktogramm des finalen Produkts nach 10 min Reaktionszeit mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802).

(001̄)-Facette schlecht ausgeprägt sind und daher die Nukleation von Platin an den DRs erschwert wird. Da sich hier die Spitzengröße und der Anteil DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl zeitgleich bis etwa 4 min bis 5 min verändern, kann davon ausgegangen werden, dass die Nukleation und das Wachstum der Platinspitzen parallel stattfinden. Bei der Platinspitzensynthese, unter leicht anderen Reaktionsbedingungen (225 °C, 25 mg Pt(acac)₂), wurde in der Literatur beobachtet, dass sich der Anteil DRs mit einer bestimmten Anzahl Spitzen nach 8 min Reaktionszeit nicht mehr verändert.^[111] Das weicht leicht von den Beobachtungen hier ab, gleichzeitig arbeiteten Hill *et al.* mit einem deutlichen Pt(acac)₂-Überschuss, was zu einem Verbrauch der Platinvorläuferverbindung zu einem späteren Zeitpunkt geführt haben könnte. Bei der Herstellung von NiPt-Nanopartikeln wurde beobachtet, dass die Platinvorläuferverbindung nach etwa 5 min Reaktionszeit verbraucht war, was sich mit dem Stagnieren der Spitzengröße und dem Anteil der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl in dem hier untersuchten System deckt.^[197]

Das XRD-Diffraktogramm nach 10 min Reaktionszeit in Abbildung A.4c enthält Reflexionen des CdS, ähnlich wie in Abbildung 5.1f in Kapitel 5.1. Nach dem Platinwachstum sind die (111)- und die (200)-Reflexion des Platins erkennbar, was das Wachstum von kristallinem Platin bestätigt.

Das Wachstum der Platinspitzen abhängig von der Reaktionszeit kann neben der Analyse der TEM-Aufnahmen mittels optischer Methoden verfolgt werden. Abbildung A.5a zeigt die Extinktionspektren der Proben abhängig von der Reaktionszeit. Die Extinktion steigt über der gesamten sichtbaren Bereich innerhalb der Reaktionszeit von 10 min an, wie es bei Metallwachstum bekannt ist und bereits in Kapitel 5.2.1 diskutiert wurde. Auffallend ist, dass die Extinktion zwischen 7 min und 10 min besonders stark ansteigt, obwohl die TEM-Daten und Spitzengrößen sowie Anteil von DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl

(Abbildung A.3 bzw. A.4) nach 4 min bzw. 5 min auf kein weiteres Platinwachstum an den DRs mehr hindeuten. Möglicherweise liegt dies an leichten Unterschieden in der Aufarbeitung zwischen den entnommenen Aliquots und dem finalen Produkt nach 10 min Reaktionszeit. Auch wenn die Zentrifugation unter nahezu den gleichen Bedingungen erfolgte, könnte es sein, dass die unterschiedlichen Volumina des Lösungs- bzw. Fällungsmittels zwischen den Aliquots und dem finalen Produkt zu einer unterschiedlich guten Entfernung der homogen nebennukleierten Platinpartikel geführt haben. Erste nebennukleierte Platinpartikel sind bereits ab 2 min Reaktionszeit vorhanden. Bei der Auswertung der vorhandenen TEM-Aufnahmen zeigte sich, dass sich die Zahl freier Platinpartikel unter den Aliquots deutlich unterschied, aber vor allem die finale Probe nach 10 min Reaktionszeit viele freie, nebennukleierte Platinpartikel hatte. Die TEM-Daten deuten darauf hin, dass die große Zahl nicht entfernter, nebennukleierter Platinpartikel verantwortlich für die erhöhte Extinktion bei 10 min Reaktionszeit war.

Abbildung A.5b zeigt die PL-Spektren der DR-Proben abhängig von der Reaktionszeit. Die Normierung der PL-Spektren erfolgte wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben. Die PL-Wellenlänge verschiebt sich leicht von 570 nm für die DRs ohne Metallspitzen auf maximal 575 nm zwischen 3 min und 6 min und befindet sich nach 10 min Reaktionszeit bei 572 nm. Die PL ist allerdings nicht vollständig symmetrisch, sodass das Maximum der Gauss-Anpassung leicht zum PL-Maximum verschoben ist. Verschiebungen in der PL-Wellenlänge von den DRs ohne Metallspitze und dem finalen Produkt sind wahrscheinlich auf Veränderungen der Ligandenhülle während der Reaktion zurückzuführen.^[29] Die QY sinkt von den 47 % für die DRs ohne Metallspitzen innerhalb von 2 min Reaktionszeit auf 1 % und bleibt danach bei unter 1 %. Obwohl, wie in Abbildung A.4b erkennbar, nach 2 min Reaktionszeit noch 77 % der DRs keine erkennbare Platinspitze haben, ist nach 2 min nahezu keine Fluoreszenz mehr vorhanden. Obwohl in der Literatur davon ausgegangen wird, dass primär die Partikel ohne Metallspitze leuchten,^[95] deuten die Ergebnisse hier darauf hin, dass, auch wenn an vielen DRs keine Spitzen erkennbar waren, bereits nicht sichtbare Veränderungen stattgefunden haben, die zur Fluoreszenzlöschung führten.^[111] Die Fluoreszenzlöschung wurde ebenfalls in Kapitel 5.2.1 diskutiert. Die Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung A.5c weisen ebenfalls Veränderungen durch das Metallwachstum auf. Während $\tau_{\text{ave,A}}$ für die DRs ohne Metallspitze 26.4 ns beträgt, sinkt sie während der Reaktion auf etwa 2 ns ab. Die Lebensdauern nehmen bis 5 min Reaktionszeit entsprechend der Zunahme der Spitzengröße bzw. der Zunahme des Anteils von DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl ab. Da bis dahin sowohl die Spitzengröße als auch die Anteile von DRs mit beispielsweise einer Platinspitze zunehmen, ist die Verkürzung der Lebensdauer nicht eindeutig einem Effekt zuzuordnen. Nach 5 min Reaktionszeit schwankt die jeweilige $\tau_{\text{ave,A}}$ der Proben leicht. Auch der Verlauf der Fluoreszenzzerfallskurven schwankt leicht. Nach 5 min Reaktionszeit ist keine Tendenz mehr entsprechend

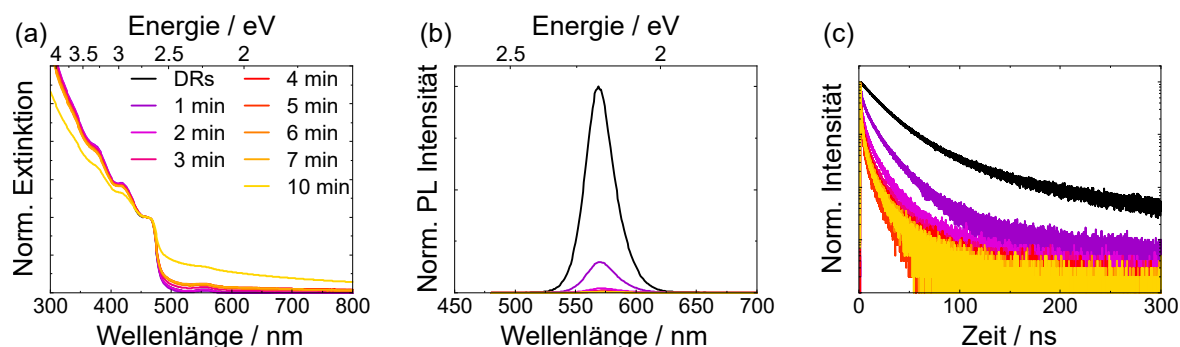


Abbildung A.5. (a) Extinktionsspektren, normiert auf die Intensität bei 460 nm, (b) PL-Spektren, normiert auf ihr Maximum und anschließend mit den Verhältnissen der QY der jeweiligen Probe zu der QY der DRs als Faktor verrechnet, und (c) Fluoreszenzzerfallskurven der DRs ohne Metallspitzen, sowie Aliquots und dem finalen Produkt nach 10 min Reaktionszeit.

der Spitzengrößen oder der Anteile der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl erkennbar.

Längere Reaktionszeiten wurden im Rahmen des Soft-Nano Matter Praktikum von Julian Schattschneider untersucht. Es handelte sich dabei jeweils um eigene Reaktionsansätze für die Zeiträume von 3 min, 7 min, 15 min und 30 min. Lange Reaktionszeiten sorgten ebenfalls nicht dafür, dass sich die Proben deutlich ändern, was den Beobachtungen in der Literatur entspricht.^[111]

Im folgenden Kapitel wurden Auswirkungen weiterer Reaktionsparameter/Reaktanden auf das Platinspitzenwachstum untersucht.

A.3.2.2. Einfluss weiterer Reaktionsparameter und Reaktanden auf die Herstellung von Platinspitzen

Neben der im vorherigen Kapitel variierten Reaktionszeit als Parameter für die Platinsynthese, gibt es weitere Parameter oder Reaktanden, die Einfluss auf das Wachstum von Platinspitzen haben. Überwiegend im Rahmen des Soft-Nano Matter Moduls von Julian Schattschneider wurden weitere Einflüsse auf die Platinspitzenbildung untersucht, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden. Dabei erfolgte die Herstellung der Proben und die Erhebung der Rohdaten von Julian Schattschneider, die Auswertung erfolgte außerhalb des Rahmens des Praktikums.

Reaktionstemperatur Es wurden bei der Platinspitzensynthese die Reaktionstemperaturen 160 °C, 180 °C, 200 °C, 220 °C und 250 °C untersucht. Es zeigte sich, dass unter 200 °C Reaktionstemperatur keine Platinspitzen wuchsen. Bei der parallelen Nukleation von Platin und Eisen wurde eine Zersetzungstemperatur des $\text{Pt}(\text{acac})_2$ zwischen 150 °C

und 160 °C beobachtet.^[61] Da in der Veröffentlichung von Sahu *et al.* allerdings leicht andere Reaktionsbedingungen vorlagen, ist die hier beobachtete Abweichung erklärbar. Ab 200 °C Reaktionstemperatur wurden Partikel mit sehr ähnlichen Spitzengrößen zwischen 4.3 ± 1.2 nm und 5.0 ± 1.7 nm erhalten. Unter den Proben nimmt der Anteil der DRs ohne (von 8.5 % auf 13 %) und mit zwei Platinspitzen (16.5 % auf 26 %) von 200 °C bis 250 °C leicht zu. Eine Zunahme von zwei Platinspitzen pro DR bei erhöhter Reaktionstemperatur wurde bereits beobachtet.^[27] Die Veränderung der Extinktionsspektren zwischen den Proben entspricht den Beobachtungen aus Kapitel A.3.2.1, bei denen die Extinktion bei steigendem Metallanteil ebenfalls ansteigt. Dabei sind die Extinktionsspektren der Proben ohne Spitzen (160 °C und 180 °C) und der Proben mit Spitzen (200 °C bis 250 °C) sehr ähnlich. Auch die QY sowie $\tau_{\text{ave,A}}$ folgen der beobachteten Tendenz der Abhängigkeit des Metallanteils aus Kapitel A.3.2.1. Konkret sinkt die QY von etwa 25 % auf 1 % bis 2 % für die Proben, hergestellt bei ab 200 °C und höher, und $\tau_{\text{ave,A}}$ verkürzt sich.

Platinvorläuferverbindung Die Vergrößerung der Menge der Platinvorläuferverbindung $\text{Pt}(\text{acac})_2$ von 5 mg (0.01 mmol) bis 20 mg (0.051 mmol) sorgte sowohl für eine Vergrößerung der Spitzengröße, als auch für eine Erhöhung der durchschnittlichen Spitzenzahl pro Partikel. Der Verlauf der Spitzengröße ist in Abbildung A.6a dargestellt. Sie stieg von 3.2 ± 1.2 nm (5 mg, 0.01 mmol) auf 5.6 ± 1.5 nm (20 mg, 0.051 mmol) an. Eine Zunahme der Spitzengröße durch das Hinzufügen von einer größeren Menge der Platinvorläuferverbindung entspricht den Erwartungen.^[32] Erkennbar ist ebenfalls, dass die Größe der Spitzen in der Regel mit dem Anstieg des Anteils von DRs mit zwei oder mehr Metallpartikeln einher geht.^[27, 32] Wie im vorherigen Kapitel A.3.2.1 diskutiert, nimmt die Extinktion über den gesamten optischen Bereich durch die Zunahme des Metallanteils zu, wie auch in Abbildung A.6c erkennbar. Die QY sinkt durch den zunehmenden Metallanteil für die DRs ohne Metallspitzen mit 24 % auf unter 1 % für die CdSe/CdS/Pt-DRs mit 20 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ab. Auch das wurde in Kapitel A.3.2.1 diskutiert. Die Lebensdauern nehmen ebenfalls entsprechend ab, wobei die Probe mit 15 mg (0.038 mmol) trotz der großen Spitzen eine relativ lange $\tau_{\text{ave,A}}$ von 7.0 ns besitzt, was leicht länger als die $\tau_{\text{ave,A}}$ von der Probe mit 10 mg mit 5.2 ns ist. Das ist möglicherweise auf den leicht höheren Anteil der DRs ohne Metallspitzen in der Probe mit 15 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ zurückzuführen.

Ölsäure In der Reaktion wurden OAc und OAm als Liganden eingesetzt, wobei OAm auch als Reduktionsmittel bekannt ist. OAc und OAm entsprechen in Kombination einem beliebten Ligandensystem, welches für die Herstellung von zahlreichen Nanopartikeln verwendet werden kann.^[249] Die erhaltenen Daten zu den Variationen der Volumina von je OAc und OAm bei der Platinspitzensynthese sind in Abbildung A.7 aufgetragen. Es wurden für OAc-Volumina von 0 mL bis 0.50 mL (0 mmol bis 1.6 mmol) eingesetzt. Das

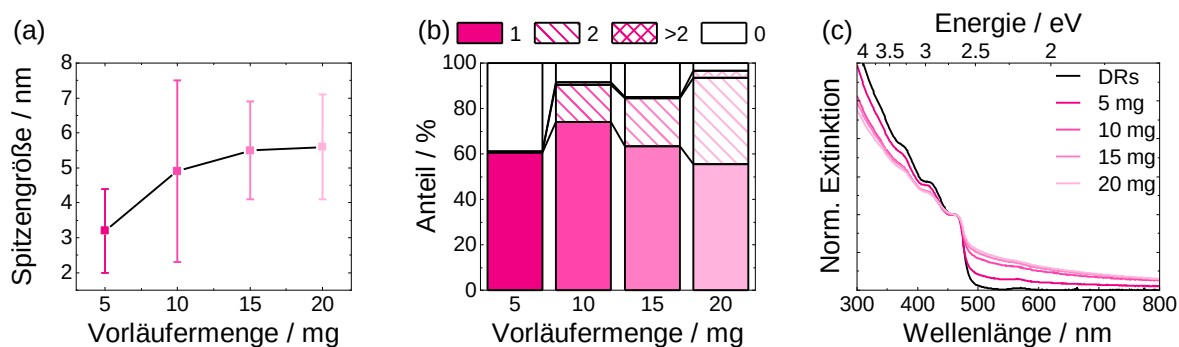


Abbildung A.6. (a) Spitzengröße, (b) Anteil der DRs mit einer gewissen Spitzenzahl und (c) Extinktionsspektren, normiert auf die Intensität bei 460 nm, der CdSe/CdS/Pt-DRs abhängig von der Menge der Platinvorläuferverbindung.

Volumen des OAm wurde dafür konstant bei 0.2 mL (0.61 mmol) gehalten.

Die Spitzengrößen der Metallpartikel in den Proben sind in Abbildung A.7a aufgetragen und schwanken überwiegend zwischen 5.2 ± 1.0 nm (0 mL OAc) und 3.9 ± 1.0 nm (0.1 mL OAc), wobei die Probe, hergestellt mit 0.2 mL OAc (0.63 mmol), eine bimodale Verteilung der Spitzengröße mit Maxima bei 1.8 ± 0.5 nm und 6.2 ± 1.6 nm aufweist. Die Probe, hergestellt mit 0 mL OAc, besitzt den höchsten Anteil DRs ohne Platinspitze mit 21 %. Für die übrigen Volumina gibt es nur leichte Schwankungen der Anteile von DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl, wobei auch der Anteil der DRs mit mehr als einem Metallpartikel sehr ähnlich bleibt. Die Verteilung der Spitzenzahl abhängig von den eingesetzten Volumina OAc sind in Abbildung A.7b gezeigt. Auch wenn OAm im Vergleich zu OAc bevorzugt an Platin bindet,^[223] könnte OAc als Ligand das Platinwachstum beeinflussen. Sobald OAc in der Reaktionslösung vorhanden war, schien die Steigerung des OAc-Volumens allerdings keinen erkennbaren Einfluss zu haben. Generell kann OAc an das Platinkation binden, was ebenfalls einen Einfluss auf die Bildung der Platinspitzen haben könnte.^[224, 231] Die Veränderungen in den Extinktionsspektren und der QY korrelieren am ehesten mit dem Verlauf der Spitzengrößen und geben damit Aufschluss auf den Metallanteil in der Probe. Sowohl für die Extinktion, als auch für die QY (Abbildung A.7g) ist eine abschließende Aussage aufgrund der bimodalen Spitzengrößenverteilung in der Probe mit 0.20 mL OAc allerdings nicht möglich.

Die Fluoreszenzzerfallskurven für die Proben sind in Abbildung A.7c dargestellt, während der Verlauf von $\tau_{\text{ave,A}}$ in Abbildung A.7g gezeigt ist. $\tau_{\text{ave,A}}$ ist dabei für die Probe mit 0 mL OAc mit 11.1 ns aufgrund der im Verhältnis vielen DRs ohne Platinspitze am höchsten. Für die übrigen Proben ist $\tau_{\text{ave,A}}$ zwischen 6.2 ns und 7.5 ns und ähnelt sich aufgrund der ähnlichen Anteile DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl. Die DRs ohne Metallspitzen haben eine $\tau_{\text{ave,A}}$ von 26.5 ns. Die lange $\tau_{\text{ave,A}}$ bei 0 mL eingesetztem OAc ist im Vergleich zu einer ähnlichen Parameter- und Reaktandenvariation bezüglich Nickelspitzen im Kapitel A.4.2 besonders, da dort bei Partikeln, hergestellt mit 0 mL

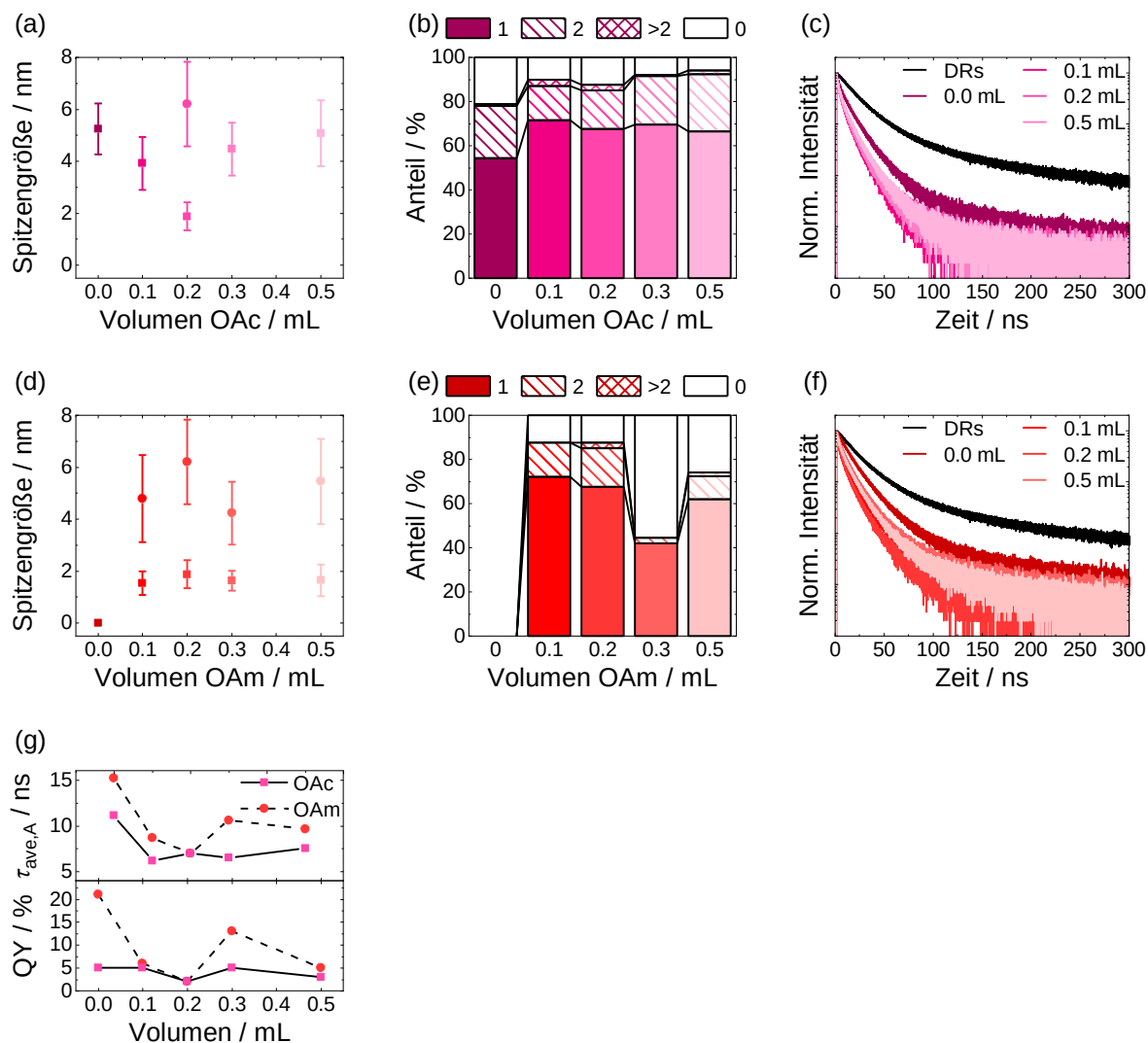


Abbildung A.7. (a) Spitzengröße, (b) DR-Anteile mit einer bestimmten Spitzenzahl und (c) Floreszenzzerfallskurven der Proben abhängig vom eingesetzten Volumen OAc. (d) Spitzengröße, (e) DR-Anteile mit einer bestimmten Spitzenzahl und (f) Floreszenzzerfallskurven der Proben abhängig vom eingesetzten Volumen OAm. (g) $\tau_{ave,A}$ und QY der eingesetzten Volumina OAc (pink) bzw. OAm (rot)

OAc, eine kurze Lebensdauer beobachtet wurde, die mit mangelnder Passivierung des Halbleiters begründet wurde. Auch wenn wie bereits zuvor erwähnt OAm im Vergleich zu OAc bevorzugt an Platin bindet,^[223] war durch die kleineren Spitzen die Passivierung der Halbleiteroberfläche durch das übrige OAm hier eventuell ausreichend, sodass vorhandene Oberflächenfehlstellen mit Liganden abgesättigt waren und so die Lebensdauer nicht abnahm.

Oleylamin Zur Untersuchung des Einflusses des Liganden und gleichzeitig Reduktionsmittels OAm wurden die Volumina 0 mL bis 0.50 mL (0 mmol bis 1.6 mmol) bei der

Platinspitzensynthese eingesetzt, wobei das Volumen von OAc konstant bei 0.20 mL (0.63 mmol) gehalten wurde. Während für die Synthese mit 0 mL OAm kein Spitzenwachstum beobachtet wurde, wurde bei allen eingesetzten OAm-Volumina eine bimodale Spitzengrößenverteilung erhalten. Die Spitzengröße ist in Abbildung A.7d aufgetragen. Die kleineren Platinspitzen sind zwischen 1.5 ± 0.5 nm und 1.9 ± 0.5 nm groß, gleichzeitig schwanken die Durchmesser der größeren Platinspitzen zwischen 4.2 ± 1.2 nm bei 0.3 mL (0.91 mmol) und 6.2 ± 1.6 nm bei 0.20 mL OAm (0.61 mmol). Bezüglich der Schwankungen ist keine Tendenz erkennbar, obwohl OAm im Vergleich zu OAc bevorzugt an Platin bindet.^[223] OAm kann ebenfalls an Platinkationen binden.^[231] Bei der Verteilung der Anteile der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl, dargestellt in Abbildung A.7e, haben die Proben, hergestellt mit 0.10 mL (0.30 mmol) und 0.20 mL OAm, eine ähnliche Verteilung, wobei bei 0.20 mL OAm im Schnitt etwas mehr DRs mit zwei Platinspitzen oder mehr als zwei Metallpartikel vorkommen. Der große Anteil der DRs ohne Platinspitzen (55.5 %) bei 0.3 mL OAm entspricht wahrscheinlich einem Ausreißer. Beim eingesetzten Volumen von 0.50 mL OAm haben mit 26 % der DRs ohne Platinspitze auch mehr keine Metallspitze als bei den Volumina 0.10 mL oder 0.20 mL OAm, was auf einen Einfluss von OAm durch Passivierung der DR-Oberfläche hindeutet. OAm kann generell als Ligand für CdS fungieren.^[250] Dass eine Passivierung der DR-Oberfläche durch Amine Einfluss auf Metallwachstum nehmen kann, wurde bereits beim Goldwachstum, allerdings in Abhängigkeit von der Temperatur, gezeigt.^[24] Da ohne OAm keine Platinspitzen wuchsen, kann davon ausgegangen werden, dass primär OAm das Reduktionsmittel in der Reaktion unter den hier herrschenden Reaktionsbedingungen ist.

Anders als bei OAc korrelierten die Veränderungen in den Extinktionsspektren eher mit den Anteilen der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl, sodass Extinktionsspektren der DRs und dem mit 0 mL OAm sowie die Spektren der Volumina 0.1 mL und 0.2 mL OAm nahezu deckungsgleich waren. Die QY, dargestellt in Abbildung A.7g, für die Proben, hergestellt mit 0 mL bzw. 0.30 mL OAm, war mit 21 % bzw. 13 % aufgrund des großen Anteils der DRs ohne Platinspitzen sehr ähnlich zu der QY der eingesetzten DRs ohne Platinspitze mit 25 %. Die geringste QY besitzt die Probe mit 0.20 mL OAm mit 2 %, was eventuell an der leicht größeren Spitzengröße bzw. dem leicht höheren Anteil DRs mit zwei sowie mehr als zwei Platinspitzen liegt. $\tau_{\text{ave,A}}$ ist für die Probe mit 0 mL OAm mit 15.2 ns am höchsten, die Probe mit 0.30 mL folgt mit 10.6 ns. Die $\tau_{\text{ave,A}}$ der jeweiligen Proben sind in Abbildung A.7g, während die dazugehörigen Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung A.7f abgebildet sind. Die Probe mit 0.20 mL OAm besitzt die geringste $\tau_{\text{ave,A}}$ mit 7.0 ns. $\tau_{\text{ave,A}}$ folgte insgesamt tendenziell den Anteilen DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl für die jeweilige Probe.

Ölsäure und Oleylamin Werden sowohl die Volumina von OAc, als auch OAm zeitgleich bei der Platinspitzensynthese variiert, zeigt sich, dass es bei den Einflüssen Parallelen zu den beobachteten im Rahmen der Volumenvariationen der einzelnen Liganden gibt. Es wurden für OAc und OAm ebenfalls Volumina zwischen 0 mL und 0.50 mL (0 mmol bis 1.6 mmol) eingesetzt. Bei der Verwendung von je 0 mL OAc und OAm sind in den TEM-Aufnahmen der Probe überwiegend keine Platinspitzen erkennbar, nur an sechs Partikeln in allen verfügbaren TEM-Abbildungen konnten Metallspitzen beobachtet werden. Aufgrund der Beobachtungen bei der Variation des OAm-Volumens alleine ist fraglich, ob diese Platinspitzen in der Reaktionslösung wuchsen oder aber die DRs mit Platinspitzen nach der Synthese als Verunreinigung in die Probe gerieten. Bei den Volumina 0.20 mL (0.63 mmol OAc und 0.61 mmol OAm) und 0.50 mL wuchsen Platinspitzen. Während die Platinspitzen in der Probe mit 0.20 mL OAc und OAm eine bimodale Spitzengrößenverteilung mit Maxima bei 1.8 ± 0.7 nm und 5.2 ± 1.8 nm aufweisen, ist das Histogramm der Spitzengrößenverteilung bei 0.5 mL OAm und OAc nicht mittels Gauß-Funktion anpassbar, da es rechtsschief verläuft. Um die Proben dennoch zu vergleichen, wurden ähnlich wie in Kapitel A.3.2.1 sowohl der Mittelwert inklusive Standardabweichung als auch der Median der Platinspitzengröße bestimmt. Die Platinspitzen der Probe, hergestellt mit 0.20 mL OAc und OAm, besitzen einen Mittelwert der Spitzengröße von 4.4 ± 2.0 nm und einen Median von 4.5 nm. Die Platinspitzen der Probe mit 0.5 mL OAc und OAm haben einen Mittelwert von 3.0 ± 1.6 nm und einen Median von 2.6 nm und haben damit im Schnitt kleinere Platinspitzen als die Partikel der Probe mit 0.2 mL OAc und OAm, was auf eine bessere Stabilisierung der Platinspitzen bei mehr OAc und OAm hindeutet. Bei 0.2 mL OAc und OAm haben auch mehr DRs mindestens eine Platinspitze mit 73 %, während bei 0.5 mL OAc und OAm nur 57 % der DRs eine Platinspitze haben. Auch der Anteil der DRs mit zwei Platinspitzen hat bei der größeren Ligandenmenge abgenommen. Eine bessere Passivierung der DRs durch eine große Menge Liganden kann die Reaktivität von Facetten herabsetzen.^[24] Die Vergrößerung der Ligandenmenge kann zu einer abnehmenden Spitzenzahl führen, wie bereits bei Cobaltspitzen beobachtet wurde.^[102] Die Veränderungen in den Extinktionsspektren korrelieren mit dem Metallanteil in den Proben, wobei bei der Probe mit 0.5 mL OAc und OAm viele nebennukleierte Platinpartikel vorhanden sind, die dafür sorgen, dass die Extinktion höher ist als bei der Probe mit 0.2 mL, obwohl dort mehr und größere Platinspitzen vorhanden sind. Die nebennukleierten Partikel könnten ebenfalls ein Hinweis darauf sein, dass die DRs durch die große Ligandenmenge stark passiviert waren und deshalb das Platin nicht an den DRs wachsen konnte. Der Einfluss der Passivierung ist auch anhand der QY und $\tau_{\text{ave,A}}$ erkennbar. Während für die Proben mit 0.2 mL bzw. 0.5 mL OAc und OAm $\tau_{\text{ave,A}}$ von ehemals 23.8 ns und 23 % QY der DRs auf 9.3 ns bzw. 9.7 ns und QY auf je 3 %, sehr ähnlich durch das Wachstum der Platinspitzen verringert wurden, hat die Probe, hergestellt ohne OAc oder OAm, eine QY von unter 1 % und eine kürzere $\tau_{\text{ave,A}}$ von 2.7 ns, obwohl nahezu

keine Platinspitzen in der Probe vorhanden waren. Geringere Passivierungen können durch Oberflächenfehlstellen einerseits zur Fluoreszenzlöschung,^[29, 251] andererseits durch einen höheren Anteil nicht-strahlender Rekombinationsprozesse zu einer Verkürzung der Lebensdauer führen.^[29]

Licht Um umfassender zu ermitteln, was die Elektronenquelle für die Reduktion der Platinkationen darstellt, wurden je eine Reaktion im Hellen und eine im Dunklen durchgeführt, um auszuschließen, dass angeregte Elektronen im Halbleiter einen Einfluss auf die Reduktion nehmen. Beide Reaktionen haben sehr ähnliche Platinspitzen ergeben. Die Partikel der Probe im Dunklen hatte größere und im Schnitt mehr Platinspitzen, allerdings muss das nicht zwangsläufig auf die verwendeten Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein. Die optischen Daten (aus Extinktionsspektren, PL-Spektren, Fluoreszenzzerfallskurven) korrelieren mit den Metallanteilen in der Probe.

1,2-Hexadecandiol Bei der Verwendung von unterschiedlichen Mengen des Reduktionsmittels HDD (0 mg bis 86.0 mg bzw. 0 mmol bis 0.332 mmol) bei der Platinspitzen-synthese wurden keine deutlichen Unterschiede zwischen den Spitzengrößen oder den Anteilen der DRs mit einer bestimmten Platinspitzenzahl beobachtet. Der Anteil der DRs ohne Platinspitzen nimmt mit mehr HDD leicht ab. Alle drei Proben weisen eine bimodale Spitzengrößenverteilung auf, die maximale Spitzengröße wurde mit 43.0 mg HDD (0.166 mmol) mit Maxima bei 1.8 ± 0.7 nm und 5.2 ± 1.8 nm erhalten. Die optischen Daten (aus Extinktionsspektren, PL-Spektren, Fluoreszenzzerfallskurven) entsprechen den Erwartungen, wobei die Probe mit 0 mg HDD eine geringere QY, eine kürzere $\tau_{\text{ave,A}}$ und eine weniger stark ansteigende Extinktion besitzt. Einerseits könnten die beobachteten QY und $\tau_{\text{ave,A}}$ Zufall sein, andererseits hat möglicherweise auch HDD eine Funktion als Ligand. Die weniger stark ansteigende Extinktion der Probe ohne HDD ist möglicherweise auf den leicht höheren Anteil der DRs ohne Platinspitze zurückzuführen. Die Beobachtungen bezüglich HDD zeigen ebenfalls, dass unter den Standardreaktionsbedingungen primär das OAm das Reduktionsmittel darstellt, wobei bei dem konkreten Reduktionsmechanismus durch OAm Uneinigkeit herrscht.^[221, 252] Abseits vom Praktikum von Julian Schattschneider konnte bei höheren Temperaturen (250 °C) auch ohne Einsatz von OAm ein Platinwachstum beobachtet werden, sodass HDD^[55, 253] oder aber OAc^[224] als Reduktionsmittel für Platin gedient haben könnte. Die Nukleation des Platins erfolgte allerdings unselektiv an der DR-Oberfläche, was einerseits auf die höhere Temperatur,^[27] andererseits auf die geringere Passivierung der DR-Oberfläche durch das fehlende OAm in Kombination mit der höheren Temperatur zurückzuführen sein könnte.

Octadecylamin Bei der Reduktion des Platin ist wahrscheinlich primär die Amingruppe und nicht die Doppelbindung des OAm entscheidend, da die Platinspitzen auch bei der Verwendung eines gesättigten Amins, namentlich ODA, wuchsen. Die Spitzengröße und der Anteil der DRs mit Platinspitze bzw. zwei Platinspitzen oder mehr Metallpartikeln ist bei der Verwendung von ODA allerdings größer.

Lösungsmittel Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Lösungsmittel auf das Platinwachstum hat, wurde statt DPE 1-Octadecen (ODE) verwendet. Zu beachten ist, dass die Herstellung der Probe in DPE in einer doppelten Ansatzgröße erfolgte, sodass die Proben nicht vollständig gleich hergestellt wurden. Es wuchsen durch den Austausch zu ODE im Schnitt leicht größere Platinspitzen, sowie deutlich mehr Platinspitzen. Statt 38.5 % der DRs mit zwei oder mehr Metallpartikeln in DPE, haben in ODE 98 % der DRs zwei oder mehr Metallpartikel. Gleichzeitig konnte beobachtet werden, dass Platinspitzen bei räumlicher Nähe miteinander verwachsen, was bei Platin bereits beobachtet wurde.^[124] ODE gilt als ein nicht-koordinierendes Lösungsmittel^[254], was im Falle vom Platinwachstum zu verstärkter Nukleation an den DRs aufgrund von eventuell schlechterer Passivierung an der Oberfläche führt.

Zusammenfassung Parameter- und Reaktandenvariation Zusammenfassend konnten in diesem Kapitel einige Parameter und Reaktanden mit Einfluss auf das Platinwachstum identifiziert werden. Den größten Einfluss auf die Spitzengröße haben die Reaktionszeit und die Menge der Platinvorläuferverbindung. Die Variation der Menge der Platinvorläuferverbindung geht mit im Schnitt mehr Platinspitzen pro DR einher. Ebenfalls Einfluss auf den Anteil der DRs mit einer bestimmten Platinspitzenzahl hat die Reaktionstemperatur. Um eine Platinspitzenbildung stattfinden zu lassen, werden mindestens 200 °C und ein Amin als Reduktionsmittel benötigt. Liganden sind abseits von OAm nicht zwingend notwendig und zu große Ligandenmengen können das Platinwachstum behindern. Gleichzeitig erscheint das Platinwachstum anhand der Daten vereinzelt zu Proben zu führen, die keinen Tendenzen folgen und daher wahrscheinlich Ausreißer darstellten, und nicht alle beobachteten Effekte konnten erklärt werden. Wie bereits erwähnt wurde, ist das Platinwachstum aus nicht näher bekannten Gründen auch stark von der eingesetzten DR-Probe abhängig. Unter der Prämisse, dass besonders DR mit einer Metallspitze in der Photokatalyse effizient sind,^[27] könnte anhand der erhaltenen Daten eine Probe mit besonders vielen DRs mit exakt einer Platinspitze erhalten werden, wenn folgende Reaktionsbedingungen eingehalten werden: Eingesetzt werden müssten 10 mL DPE, 10 mg Pt(acac)₂ (0.025 mmol), je 0.10 mL OAc und OAm (0.32 mmol und 0.30 mmol) und 86.0 mg HDD (0.332 mmol). Die Probe sollte bei 200 °C für 7 min reagieren. Im Vergleich

zur Standardsynthese wäre das eine Verringerung der OAc- und OAm-Menge um je 0.1 mL und eine Erhöhung der Menge von HDD um 43 mg.

A.4. Nickelwachstum auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

A.4.1. Zusätzliche Abbildungen zum Nickelwachstum

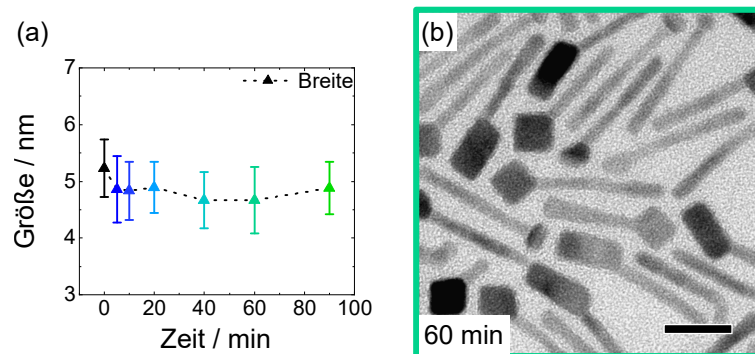


Abbildung A.8. (a) Änderung des DR-Durchmessers während des Nickelwachstums über die Reaktionszeiten von 0 min, was den DRs vor der Reaktion entspricht, bis 90 min, (b) Nickelspitzen mit teils anisotropem Wachstum nach einer Reaktionszeit von 60 min (Maßstabsbalken 20 nm).

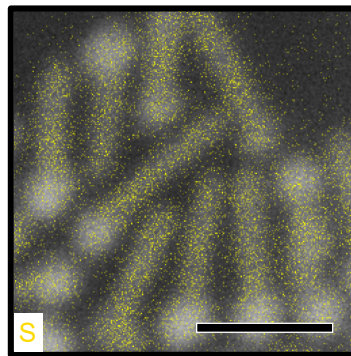


Abbildung A.9. EDX-Karte für die Verteilung von Schwefel (gelb) mit der unterlegten HAADF-STEM-Aufnahme in Abbildung 5.10a von DRs mit Nickelspitzen (Maßstabsbalken 20 nm).

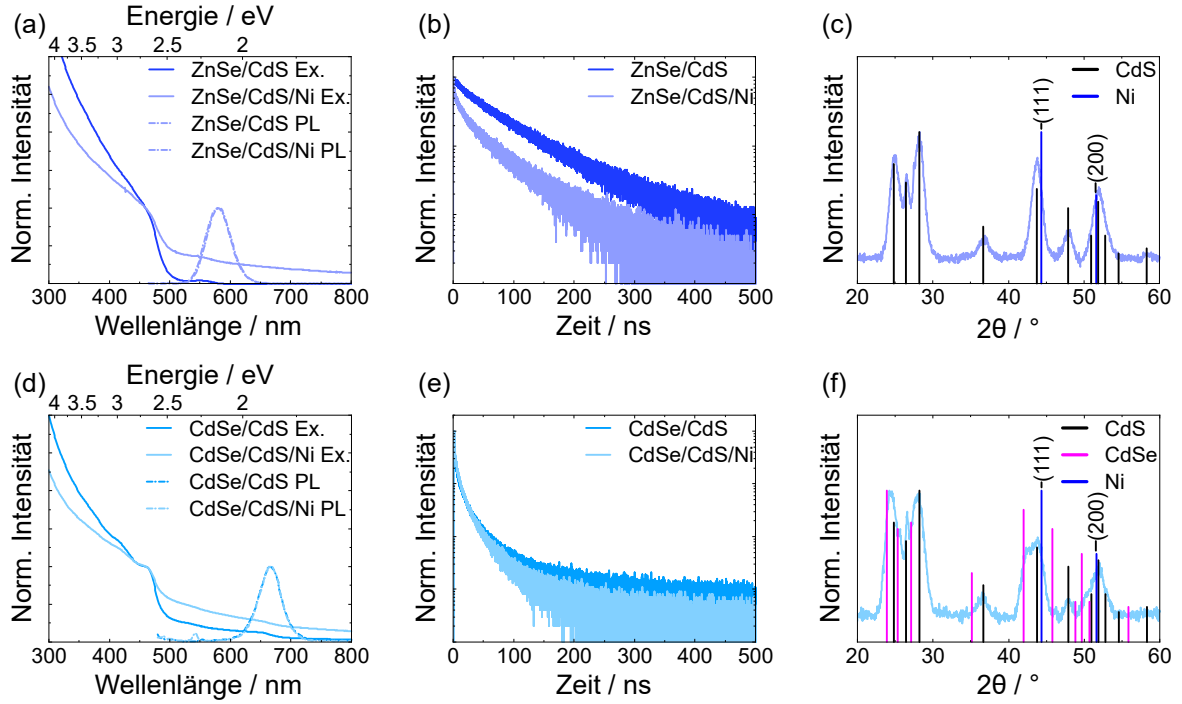


Abbildung A.10. (a) Extinktions- und PL-Spektren sowie (b) Fluoreszenzzerfallskurven der ZnSe/CdS-DRs mit und ohne Nickelspitzen sowie (c) XRD-Diffraktogramm der ZnSe/CdS/Ni-DRs mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049) und für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850). (d) Extinktions- und PL-Spektren sowie (e) Fluoreszenzzerfallskurven der CdSe/CdS-RRs mit und ohne Nickelspitzen sowie (f) XRD-Diffraktogramm der CdSe/CdS/Ni-RRs mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für CdSe (ICSD-PDF-Nr.: 00-008-0459) und für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850).

A.4.2. Untersuchung des Einflusses weiterer Reaktionsparameter und Reaktanden auf das Nickelwachstum

Neben des Einflusses der Reaktionszeit in Kapitel 5.3.1 wurden die Einflüsse diverser Reaktionsparameter und Reaktanden für die Synthese von Nickelspitzen untersucht. Der überwiegende Teil der Parameter und Reaktanden wurde in der Bachelorarbeit von René Rudolph behandelt,^[193] die unter meiner Anleitung erfolgt ist. Dabei wurde für eine gute Vergleichbarkeit der Proben untereinander für einen Parameter/Reaktanden immer die gleiche Menge der selben DR-Probe verwendet. Zusammenfassend wurden unterschiedliche Effekte beobachtet:

Reaktionstemperatur Bei der Untersuchung des Einflusses der Reaktionstemperaturen von 180 °C, 200 °C, 220 °C und 250 °C zeigte sich, dass das Nickelwachstum erst ab 200 °C quantitativ einsetzt. Bei Erhöhung der Temperatur stieg der Spitzendurchmesser kontinuierlich von 3.9 ± 0.3 bei 180 °C auf 9.4 ± 0.9 nm bei 250 °C an, wobei bei 220 °C wenige und bei 250 °C viele homogen nukleierte Nickelpartikel in den Proben vorlagen. Da sich die Reaktionslösung bereits vor der heißen Injektion von den DRs in TOP während des Heizens auf 250 °C dunkel färbte, kann davon ausgegangen werden, dass die homogene Nukleation bereits vor Erreichen von 250 °C startete. Die homogene Nukleation der Nickelpartikel lässt sich wahrscheinlich auf die Zersetzung der Nickelvorläuferverbindung $\text{Ni}(\text{acac})_2$ zurückführen. Bei dem ähnlichen Komplex $\text{Ni}(\text{ac})_2$ wurde eine Zersetzungstemperatur von etwa 230 °C beobachtet,^[55] sodass vermutet werden kann, dass $\text{Ni}(\text{acac})_2$ bei einer ähnlichen Temperatur zerfallen könnte. Die Zersetzungstemperatur von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ wird auch nochmal in Kapitel 5.3.2 mit Bezug auf TOP behandelt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur sorgte außerdem dafür, dass die Anzahl der DRs ohne Nickelspitze von 92.5 % bei 180 °C auf 0 % bei 250 °C abnahm und der Anteil der DRs mit zwei Nickelspitzen von 0 % bei 180 °C auf 33 % bei 250 °C zunahm. Für Platin wurde eine Zunahme des Anteils der DRs mit zwei Metallspitzen bei erhöhter Temperatur ebenfalls in Kapitel A.3.2.2 und in der Literatur beobachtet.^[27]

Die Tendenzen in den optischen Daten (aus Extinktionsspektren, PL-Spektren, Fluoreszenzzerfallskurven) folgen der Tendenz in Kapitel 5.3.1, wo bei zunehmender durchschnittlicher Nickelspitzenzahl pro DR und Spitzengröße bzw. vermehrt homogen nukleierten Nickelpartikeln die Extinktion im gesamten optischen Bereich anstieg, die QY von 35 % bei den DRs auf unter 1 % für die Probe mit Nickelspitzen, hergestellt bei 250 °C, fiel, und $\tau_{\text{ave,A}}$ von 23.2 ns für die DRs auf 7.0 ns für die Probe mit Nickelspitzen, hergestellt bei 250 °C, abnahm. Für die folgenden Parameter/Reaktanden wird auf die optischen Daten nur eingegangen, wenn sich Besonderheiten abzeichnen, die sich nicht mit den

Beobachtungen in Kapitel 5.3.1 decken.

Nickelvorläuferverbindung Der Einfluss der Menge der Nickelvorläuferverbindung wurde mittels einer anderen Reaktionsvorschrift für Nickelspitzen auf DRs in der Literatur untersucht. Dort wurde beobachtet, dass die Erhöhung der Menge der Nickelvorläuferverbindung $\text{Ni}(\text{acac})_2$ die Spitzengröße erhöht.^[15] Die gleiche Tendenz konnte bei dieser Synthese ebenfalls beobachtet werden, hier ließ sich die Spitzengröße von $4.0 \pm 0.3 \text{ nm}$ auf $6.0 \pm 0.8 \text{ nm}$ mit einer größeren Menge $\text{Ni}(\text{acac})_2$ vergrößern. Auffällig ist, dass die Spitzenzahl pro DR ebenfalls direkt von der Menge der Vorläuferverbindung abhängt, was in der Literatur^[27, 32] und im Kapitel A.3.2.2 zur Parameter- und Reaktandenvariation von Platin bereits beobachtet wurde. Hier wurden Mengen von 10 bis 100 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (0.038 mmol bis 0.38 mmol) verwendet. Bei geringen Mengen (10 mg bis 25 mg) besitzen die meisten Partikel keine Nickelspitze, bei großen Mengen (100 mg) haben die meisten Partikel mit 74.5 % zwei Nickelspitzen. Bei der Verwendung von $\text{Ni}(\text{ac})_2$ statt $\text{Ni}(\text{acac})_2$ zeigt sich trotz gleicher Stoffmenge (0.19 mmol) ein vergrößerter Spitzendurchmesser von $8.0 \pm 1.2 \text{ nm}$ statt $5.5 \pm 0.9 \text{ nm}$ mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$, der durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 220°C mit $9.2 \pm 1.3 \text{ nm}$ durch die Verwendung von $\text{Ni}(\text{ac})_2$ weiter gesteigert werden konnte. Bei Studien zu homogen nukleierten Nickelpartikeln wurde beobachtet, dass Nickelpartikel, allerdings unter anderen Reaktionsbedingungen, mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ größer wurden als mit $\text{Ni}(\text{ac})_2$.^[213] Das zeigt, dass die Synthese in Winnischofer *et al.* nicht zwangsläufig direkt mit der Reaktion hier vergleichbar sein muss, sodass eine Reaktandenvariation dieser Synthese gerechtfertigt ist. Im Weiteren haben die DRs mit Nickelspitzen aus $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Vergleich zu denen aus $\text{Ni}(\text{acac})_2$ fast alle nur eine Nickelspitze mit 82.5 % mit $\text{Ni}(\text{acac})_2$ im Vergleich zu 93 % (200°C) und 94.5 % (220°C) mit $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Es fielen bei der TEM-Auswertung der $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Proben allerdings für die Probe, hergestellt bei 200°C , nebennukleierte Partikel und für beide Proben teilweise große Bereiche mit Agglomerationen auf, sodass trotz des hohen Anteils DRs mit nur einer Nickelspitze die Nickelvorläuferverbindung für die Standardsynthese nicht auf $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gewechselt wurde.

Ölsäure In der Reaktion wurde OAc als Ligand und OAm als Ligand und Reduktionsmittel eingesetzt. Die Entwicklung der Spitzengröße sowie die Verteilung der Anzahl der Nickelspitzen pro DR abhängig von dem OAc-Volumen sind in Abbildung A.11a bzw. A.11b dargestellt, wobei in beiden Grafiken zwischen den Volumina Unterschiede erkennbar sind. Bei der Untersuchung des Einflusses des OAc-Volumens wurde das Volumen von OAm konstant gehalten und nur das Volumen von OAc von 0 mL bis 0.50 mL (0 mmol bis 1.6 mmol) variiert.

Bei Volumina von 0.10 mL bis 0.20 mL (0.32 mmol bis 0.63 mmol), was üblichen Volumina in der Reaktion entspricht, wurden ähnlich große Nickelspitzen mit 6.1 ± 0.9 nm und 6.8 ± 1.1 nm erhalten, wobei bei 0.10 mL anteilig mehr DRs zwei Nickelspitzen besaßen (27.5 % im Vergleich zu 3.5 % mit 0.20 mL). Ohne OAc haben viele bzw. mehr DRs keine Nickelspitze (40.5 %), ähnlich wie bei Platin, und die Größenverteilung der Nickelspitzen ist breit. Dazu sind viele viele homogen nukleierte Nickelpartikel vorhanden. OAc scheint damit einerseits die Nickelpartikel zu stabilisieren, andererseits Einfluss auf die homogene Nukleation zu haben. Der Einfluss auf die homogene Nukleation könnte auf Wechselwirkungen mit der Nickelvorläuferverbindung zurückzuführen sein, die das Ni^{2+} -Kationen stabilisieren.^[197] Bei Platinkationen hat die Stabilisierung durch OAc eine unerwünschte homogene Nukleation unterdrückt.^[124] Auch wenn das Fehlen von OAc bei CdSe/CdS/Pt-DRs in Kapitel A.3.2.2 keinen merklichen Einfluss auf die Nebennukleation von Platin hatte, wäre ein ähnliches Konzept wie bei Sutter *et al.* bei Nickelspitzen prinzipiell denkbar. Wechselwirkungen von Ni^{2+} -Kationen mit OAc wurden für andere Reaktionen generell schon beobachtet.^[228]

Bei der Verwendung von 0.50 mL OAc (1.60 mmol) haben sich nahezu keine Nickelspitzen auf den DRs gebildet, 85 % der DRs besitzen keine Nickelspitze. Die Nickelspitzen haben im Durchschnitt auch einen kleineren Spitzendurchmesser. Ein kleinerer Durchmesser von Nickelpartikeln durch eine bessere Stabilisierung durch einen größeren Anteil Liganden wurde beispielsweise bei TOP als Liganden,^[112] oder bei der Herstellung von NiPt-Partikeln mit OAc beobachtet.^[197] Allerdings könnte auch die geringe Anzahl der DRs mit Nickelspitzen zu einem zufällig geringeren Durchmesser aufgrund von statistischer Abweichung geführt haben. Die abnehmende Anzahl der Nickelspitzen pro DR bei großem OAc-Volumen lässt sich eventuell auf eine bessere Passivierung der DR-Oberfläche zurückführen, da OAc auch an CdS binden kann.^[229, 230] Besser passivierte Oberflächen der DRs könnten die Reaktivität der Facetten herabsetzen.^[24] Eine Abnahme der Spitzenzahl durch die Vergrößerung der Ligandenmenge wurde bereits beobachtet.^[102]

Die Unterschiede bezüglich der Passivierung lassen sich anhand der optischen Daten beobachten, insbesondere beim Vergleich der Daten zu den Reaktionen mit den verwendeten Volumina 0 mL und 0.50 mL. Die Fluoreszenzzerfallskurven abhängig vom OAc-Volumen sind in Abbildung A.11c dargestellt. Eine Auftragung der Entwicklung von $\tau_{\text{ave,A}}$ und der QY abhängig vom OAc-Volumen sind in Abbildung A.11d verbildlicht. Während die DRs beider Proben, hergestellt mit 0 mL und 0.50 mL OAc, wenige Nickelspitzen haben, haben sie sehr unterschiedliche QY und $\tau_{\text{ave,A}}$. Die Probe ohne OAc hat weniger als 1 % QY, während die Probe mit 0.50 mL OAc 14 % QY besitzt. Auch wenn in der Literatur davon ausgegangen wird, dass insbesondere die *Rods*/DRs ohne Metallspitze verantwortlich für die verbleibende PL sind,^[95] reicht die Spitzenzahl pro DR hier als Erklärung für die Fluoreszenzlöschung der Proben mit 0.5 mL OAc, für die ohne OAc allerdings nicht. Die Probe ohne OAc hatte eine geringere QY als die Proben mit 0.10 mL bis 0.20 mL OAc,

die deutlich weniger DRs ohne Nickelspitzen besaßen. Die Probe ohne OAc hatte in der Probenreihe zusätzlich auch die kürzeste $\tau_{\text{ave},A}$ mit 6.9 ns, während die Probe mit 0.50 mL OAc mit 12.7 ns die längste hatte. Dass eine geringe Passivierung der Oberfläche bzw. der Oberflächenfehlstellen zu Fluoreszenzlöschung führt, ist bekannt,^[29, 251] und wurde bereits in Kapitel A.3.2.2 diskutiert. Existierende Oberflächenfehlstellen führen bekanntermaßen ebenfalls zu einer Verkürzung der Lebensdauer durch einen höheren Anteil nicht-strahlender Relaxationsprozesse.^[29] Daher lässt sich potentiell darauf schließen, dass ein großer Teil der optischen Beobachtungen für die Probe ohne OAc auf eine schlechtere Passivierung durch fehlendes OAc zurückzuführen ist.

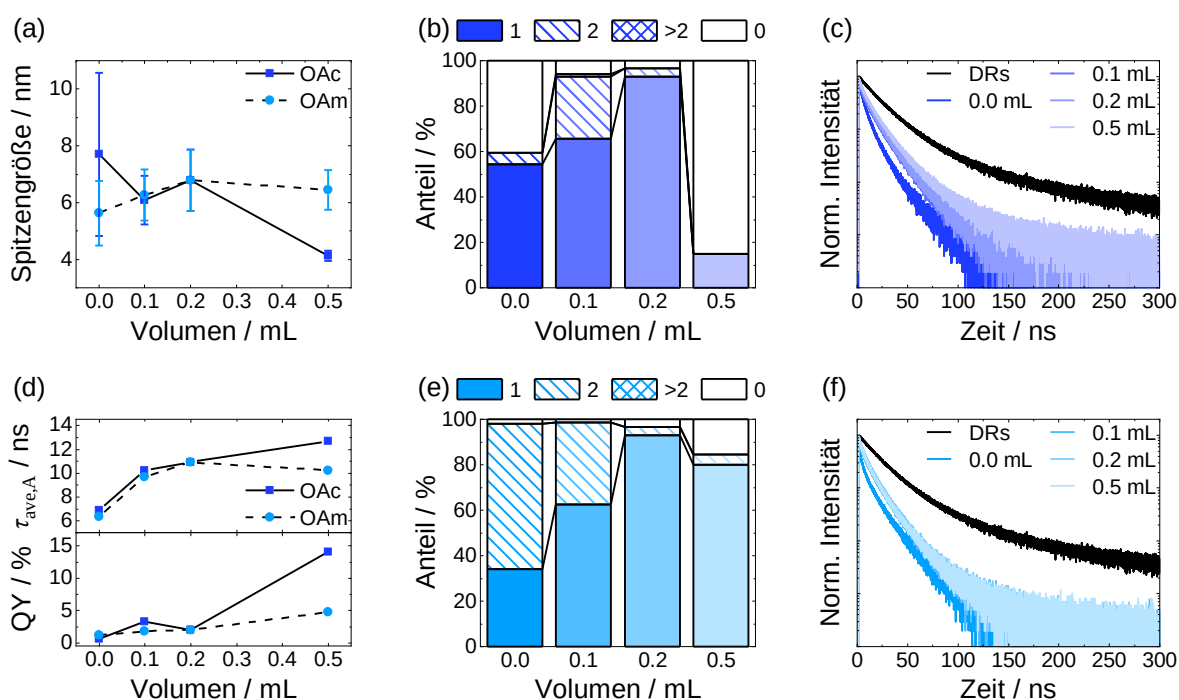


Abbildung A.11. (a) Entwicklung der Spitzengröße von Nickelspitzen abhängig vom verwendeten Volumen von OAc oder OAm, (b) Anteil der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl abhängig vom verwendeten Volumen OAc, (c) Fluoreszenzzerfallskurven abhängig vom verwendeten Volumen OAc. (d) $\tau_{\text{ave},A}$ (oben) und die QY (unten) abhängig vom eingesetzten Volumen OAc oder OAm, (e) Anteil der Spitzen auf den DRs abhängig vom verwendeten Volumen OAm, (f) Fluoreszenzzerfallskurven abhängig vom verwendeten Volumen OAm.

Oleylamin Bei der Untersuchung des Einflusses des OAm-Volumens wurden entsprechend die Volumina von OAc konstant gehalten. Es wurden OAm-Volumina von 0 mL bis 0.50 mL (0 mmol bis 1.6 mmol) getestet. Die Veränderung der Spitzengröße ist in Abbildung A.11a, während die Veränderung der Anteile der Spitzenanzahl pro DR in Abbildung A.11e dargestellt ist. Die Spitzengröße bleibt in der Probenreihe relativ kon-

stant zwischen 5.6 ± 1.1 nm und 6.8 ± 1.1 nm, allerdings verändert sich die Spitzenzahl pro DR über die Versuchsreihe. Insbesondere bei der Probe ohne OAm haben viele DRs zwei Nickelspitzen (64 %), bei 0.10 mL (0.30 mmol) haben nur noch 36 % der DRs zwei Nickelspitzen. Es ist literaturbekannt, dass OAm kein guter Ligand für Ni^0 ist,^[112] was begründet, wieso die Spitzengröße von dem Volumen OAm kaum beeinflusst wird. Die erhöhte Spitzenzahl pro DR geht hier wahrscheinlich auf die Ligandenfunktion von OAm auf der Halbleiteroberfläche zurück,^[250] was auch für Platin bereits vermutet wurde. Eine verringerte Selektivität beim Metallwachstum bei Verringerung der Ligandenmenge wurde bereits beschrieben.^[102] Für Goldwachstum wurde eine sterische Passivierung der DR-Oberfläche durch gebundene Aminliganden beobachtet, die ein Metallwachstum abhängig von der Temperatur unterdrücken konnte.^[24] Im Umkehrschluss sorgen zu geringe Ligandenmengen zu einer nicht vollständig passivierten Oberfläche, die Metallwachstum an unterschiedlichen Stellen am DR begünstigt.

Die optischen Daten, bestehend aus Fluoreszenzzerfallskurven in Abbildung A.11f und einer Auftragung von $\tau_{\text{ave,A}}$ bzw. der QY in Abbildung A.11d, korrelieren eher mit der Spitzengröße bzw. der durchschnittlichen Spitzenanzahl pro DR. Die Partikel haben alle Nickelspitzen in leicht unterschiedlichen Größen und haben unterschiedliche Anteile der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl abhängig von der OAm-Menge, was einen eventuellen leichten Einfluss auf die optischen Daten durch das Fehlen von OAm als Liganden überdecken könnte. OAm gilt als Reduktionsmittel bei dem Wachstum von Metallpartikeln. Eine Beeinflussung beim Wachstum der Nickelspitzen konnte beim Fehlen, anders als bei Platin, oder bei großen Mengen von OAm nicht beobachtet werden. Ersteres könnte daran liegen, dass ein weiteres Reduktionsmittel, HDD, in der Lösung vorhanden war.

Ölsäure und Oleylamin Um zu untersuchen, wie sich die Reaktionsprodukte verändern, wenn die OAm- und OAc-Volumina zeitgleich variiert werden, wurden in einer Versuchsreihe die OAm- und OAc-Volumina von je 0 mL bis 0.5 mL verwendet (0 mmol bis 1.6 mmol). Die Veränderungen der Spitzengrößen und der Spitzenzahl pro DR ähneln dabei hauptsächlich den Änderungen bei der Volumenvariation von OAc. Ohne OAm und OAc war die Größenverteilung der Nickelspitzen sehr breit, was auf das Fehlen von OAc zurückgeführt werden kann. Zusätzlich gab es viele nebennukleierte Nickelpartikel, was bei der separaten Untersuchung des Einflusses vom OAc-Volumen bei der Nickelspitzensynthese bereits diskutiert wurde. Die Verteilung des Anteils der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl erschien ohne OAc und ohne OAm annähernd zwischen den beobachteten Effekten bei Fehlen von OAc oder OAm zu liegen. Bei Weglassen von nur OAc hatten viele DRs keine Nickelspitze, ohne OAm viele zwei Nickelspitzen. Hier besaßen 72.5 % der DRs eine Nickelspitze. Zwei Nickelspitzen und keine Nickelspitze hatten je 13 % der

DRs. 1.5 % der DRs hatten mehr als zwei Nickelspitzen. Hier könnte also eine Mischung von den beiden beobachteten Effekten vorliegen: Die Nickelspitzen wurden durch das fehlende OAc zwar schlechter stabilisiert, was das Nickelwachstum auf den DRs hemmte, gleichzeitig wurde aber der DR durch das fehlende OAm weniger passiviert, was ein Nickelwachstum wiederum begünstigte. Beide Effekte zusammen führten dann zu einer hohen Zahl DRs mit einer Nickelspitze.

Bei 0.20 mL OAc und OAm wurden mit 93 % mehr DRs mit einer Nickelspitze erhalten. Bei großen Volumina von OAc und OAm (0.5 mL) nahm die Spitzengröße ab, gleichzeitig hatten viele DRs (80 %) keine Nickelspitze. Die abnehmende Spitzengröße könnte daher wie bei der Untersuchung des Einflusses des OAc-Volumens auf die geringe durchschnittliche Anzahl Nickelspitzen pro DR (statistische Abweichung) oder die ausgeprägtere Stabilisierung der Nickelspitzen zurückgeführt werden. Die bessere Passivierung der DR-Oberfläche durch die große Menge OAm und OAc könnte ein Nickelwachstum hemmen. Die Passivierung der DR-Oberfläche spiegelte sich auch in den optischen Daten (aus Extinktionsspektren, PL-Spektren, Fluoreszenzzerfallskurven) wieder, wo die QY und die Lebensdauer der Tendenz, die bei der Untersuchung des Einflusses des OAc-Volumens beobachtet wurde, folgten. Auch hier konnte kein direkter Einfluss auf die Reduktion von Nickelkationen durch das Fehlen oder durch eine große Stoffmenge von OAm beobachtet werden.

Lösungsmittel Eine Stabilisierung der Nickelspitzen oder des Nickelkations erfolgt, neben den expliziten Liganden, auch durch das Lösungsmittel, was außerhalb der Bachelorarbeit durch den Austausch von DPE zu ODE beobachtet wurde. Bei der Verwendung von ODE fand nahezu kein Nickelwachstum statt. ODE gilt allgemein als ein nicht-kordinierendes Lösungsmittel,^[254] und stabilisiert damit Nanopartikel nicht bzw. nahezu nicht. Eine Stabilisierung durch das Lösungsmittel ist für die Nickelpartikel unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen allerdings scheinbar notwendig. Einflüsse auf das Metallwachstum durch die Koordination des Lösungsmittels an das Metallzentrum von Pre-Nukleationskomplexen und Stabilisierung der Nanopartikeloberfläche konnten für Pd-Nanopartikel beobachtet werden.^[198]

1,2-Hexadecandiol Um zu untersuchen, ob das andere Reduktionsmittel HDD einen Einfluss hat, wurde die Menge von HDD von 0 mg bis 172 mg (0 mmol bis 0.666 mmol) variiert. Es zeigte sich unabhängig von der verwendeten Menge HDD kein deutlicher Unterschied in der Spitzengröße oder dem Anteil DRs mit einer bestimmten Anzahl Nickelspitzen.

Licht Um auszuschließen, dass die Elektronen für die Reduktion der Nickelkationen aus dem Halbleiter selbst stammen, wurde je eine Reaktion im Hellen und eine im Dunkeln durchgeführt. Dabei konnten keine deutlichen Unterschiede bei der Spitzengröße oder der Anzahl der Spitzen pro DR beobachtet werden.

Oleylamin, 1,2-Hexadecandiol und Octadecylamin Zur Ermittlung des tatsächlichen Reduktionsmittels wurden außerhalb des Rahmens der Bachelorarbeit für eine Reaktion sowohl OAm, als auch HDD weggelassen. Ohne diese beiden Reduktionsmittel konnte kein Nickelwachstum beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass OAm und HDD die Reduktionsmittel in der Reaktion sind und komplementär verwendet werden können. Wie die Reduktion durch OAm mechanistisch abläuft, ist bisher ungeklärt und verschiedene Modelle wurden aufgestellt.^[221, 252] Dabei scheint insbesondere die Amin Gruppe relevant zu sein, weil die Nickelspitzenbildung auch mit ODA statt OAm stattfand.

Zusammenfassung Parameter- und Reaktandenvariation Zusammenfassend wurden in diesem Kapitel die Einflüsse diverser Reaktionsparameter und Reaktanden bei der Nickelspitzensynthese untersucht und diskutiert. Die Nickelspitzengröße und -zahl lässt sich hierbei am besten durch die Reaktionstemperatur und die Menge bzw. Art der Nickelvorläuferverbindung steuern. Dabei sind Temperaturen von mindestens 200 °C nötig. Ein koordinierendes Lösungsmittel, Liganden in der richtigen Dosierung wie OAc und wenigstens ein Reduktionsmittel wie HDD sind für das Wachstum der Nickelspitzen notwendig. TOP ist als Ligand ebenfalls für die Reaktion obligatorisch und sein Einfluss wurde Rahmen der Bachelorarbeit und eines späteren Praktikums von René Rudolph ebenfalls detailliert untersucht. Die Ergebnisse sind im Kapitel 5.3.2 diskutiert. Für eine Probe mit einem besonders hohen Anteil an DRs mit exakt einer Nickelspitze sind folgende Reaktionsbedingungen, basierend auf den Beobachtungen in diesem Kapitel, notwendig: Eingesetzt werden 10 mL DPE, je 0.20 mL OAc und OAm (0.63 mmol und 0.61 mmol), 43.0 mg HDD (0.166 mmol), 50 mg Ni(acac)₂ (0.19 mmol) und 1 mL TOP (2.2 mmol). Die Reaktion sollte für 90 min bei 200 °C erfolgen. Wird statt Ni(acac)₂ Ni(ac)₂ · 4 H₂O verwendet (0.20 mmol), sollte die Reaktion bei 220 °C stattfinden. Weitere Parameter wurden für die Nickelvorläuferverbindung Ni(ac)₂ · 4 H₂O nicht untersucht. Im Vergleich zur Standardsynthese sollte demnach die eingesetzte Menge des HDD um 43 mg verringert und die Reaktionszeit von 20 min auf 90 min erhöht werden, wobei die Verlängerung der Reaktionszeit auch mit einer Vergrößerung der Spitzengröße einhergeht, was bei einer geplanten Photokatalyse mit DRs mit Nickelspitzen berücksichtigt werden sollte.^[34]

A.4.3. Kernspinresonanzspektroskopie-Daten

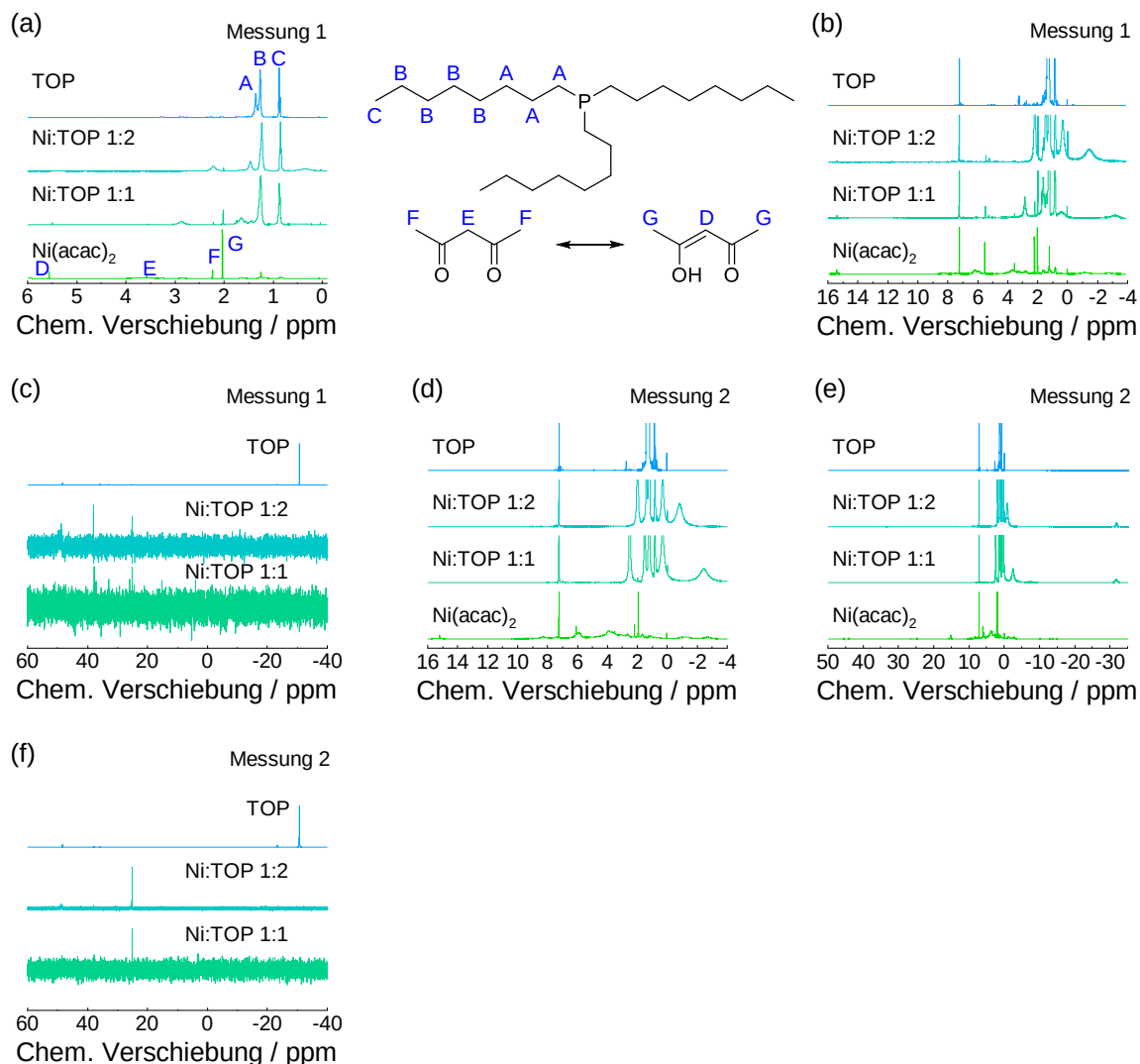


Abbildung A.12. ¹H-NMR-Spektren der Messung 1 (a) inklusive der Zuordnungen der Signale zu den jeweiligen Protonen der Strukturformel der Moleküle TOP und acac und (b) normiert auf die Intensität des Signal des CHCl₃ und in der Intensität halbiert. (c) ³¹P-Spektrum der Messung 1. ¹H-NMR-Spektren der Messung 2, normiert auf die Intensität des Signal des CHCl₃ und die im der Intensität halbiert, zwischen (d) 16 ppm und -4 ppm sowie (e) 50 ppm und -30 ppm. (f) ³¹P-NMR-Spektrum der Messung 2.

Ni(acac)₂:

Messung 1:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ [ppm] = -.

Verunreinigungen: δ [ppm] = 7.26 (CHCl₃), 5.56 (s, C-H (D, (acac))), 3.58 (s, C-H₂ (E, (acac))), 2.24 (s, C-H₃ (F, (acac))), 2.03 (s, C-H₃ (G, (acac))).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 15.96–15.25 (m), 8.27 (s), 7.78–7.39 (m), 6.52–5.69 (m), 4.22–2.56 (m), 2.35 (s), 2.19 (s), 1.87 (s), 1.62 (s), 1.39–0.96 (m), 0.91–0.76 (m), 0.49 (s), 0.06 (s), (-0.34)–(-3.42) (m).

Messung 2:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ [ppm] = -.

Verunreinigungen: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃), 3.53 (s, C-H₂ (E, (acac))), 2.21 (s, C-H₃ (F, (acac))), 1.96 (s, C-H₃ (G, (acac))).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 45.56 (s), 44.19 (s), 26.74 (s), 24.75 (s), 16.02–14.73 (m), 8.66–7.37 (m), 6.42–5.63 (m), 4.69–2.30 (m), 1.69 (s), 1.30–0.96 (m), 0.91–0.76 (m), 0.06 (s), (-0.52)–(-3.49) (m), (-10.10) (s), (-12.87) (s), (-13.63) (s), (-14.77) (s).

TOP:

Messung 1:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ [ppm] = 1.47–1.20 (m, 42H), 0.92–0.84 (m, 9H).

Verunreinigungen: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 5.17–5.06 (m), 3.31–3.22 (m), 2.92–2.83 (m), 2.76 (s), 2.66–2.55 (m), 2.35 (s), 2.32–2.23 (m), 2.10–1.99 (m), 1.77–1.46 (m), 0.07 (s), (-0.32)–(-0.36) (m).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 26 °C, H₃PO₄): δ [ppm] = (-30.65) (s).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 48.33 (s), 37.95 (s), 37.82 (s), 35.88 (s), 35.81 (s), 32.96 (s), 25.24 (s), (-23.35) (s), (-30.59)–(-30.73) (m).

Messung 2:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ [ppm] = 1.47–1.19 (m, 46H), 0.93–0.82 (m, 9H).

Verunreinigungen: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 7.52 (s), 7.36 (s), 7.17–7.12 (m), 6.70 (s), 4.93–4.89 (m), 3.56–3.51 (m), 2.87 (s), 2.77 (s), 2.66–2.54 (m), 2.39 (s), 1.94 (s), 1.71–1.47 (m), 1.19–1.06 (m), 0.07 (s).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 26 °C, H₃PO₄): δ [ppm] = (-30.65) (s).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 48.33 (s), 37.95 (s), 37.82 (s), 35.89 (s), (-23.36) (s).

Ni(acac)₂:TOP 1:1:

Messung 1:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ [ppm] = 2.86 (s, 4H), 1.99–1.06 (m, 32H), 0.92–0.81 (m, 9H), 0.46 (s, 3H), (–3.13) (s, 2H).

Verunreinigungen: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃), 5.50 (s, C-H (D, (acac))), 3.56 (s, C-H₂ (E, (acac))), 2.2 (s, C-H₃ (F, (acac))), 2.02 (s, C-H₃ (G, (acac))).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 15.42 (s), 6.30–5.82 (m), 5.29–5.25 (m), 2.56 (s), 2.33–2.32 (m), 0.04 (s).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 26 °C, H₃PO₄): δ [ppm] = –.

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 37.89 (s), 25.19 (s).

Messung 2:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ [ppm] = 2.53 (s, 5H), 1.81–0.94 (m, 24H), 0.92–0.76 (m, 9H), 0.34 (s, 7H), (–2.41) (s, 5H), (–31.73) (s, 1H).

Verunreinigungen: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃), 2.00 (s, C-H₃ (G, (acac))).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 7.52 (s), 7.05–6.85 (m), 5.46 (s), 5.26 (s), 0.02 (s).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 26 °C, H₃PO₄): δ [ppm] = –.

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 25.18 (s).

Ni(acac)₂:TOP 1:2:

Messung 1:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ [ppm] = 2.43–2.03 (m, 10H), 1.76–1.04 (m, 53H), 0.91–0.79 (m, 18H), 0.36 (s, 10H), (–1.42) (s, 8H).

Verunreinigungen: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃), 5.45 (s, C-H (D, (acac))), 3.55 (s, C-H₂ (E, (acac))), 2.01 (s, C-H₃ (G, (acac))).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 15.42 (s), 5.29–5.25 (m), 0.03 (s).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 26 °C, H₃PO₄): δ [ppm] = –.

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 48.69 (s), 37.91 (s), 25.19 (s).

Messung 2:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 26 °C, TMS): δ [ppm] = 2.01 (s, 11H), 1.63–1.03 (m, 49H), 0.93–0.77 (m, 18H), 0.33 (s, 9H), (–0.80) (s, 9H), (–31.78) (s, 1H)

Verunreinigungen: δ [ppm] = 7.26 (s, CHCl₃).

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 6.79–6.55 (m), 5.26 (s).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃, 26 °C, H₃PO₄): δ [ppm] = –.

Nicht zuordenbar: δ [ppm] = 48.68 (s), 42.23 (s), 37.97 (s), 25.20 (s).

A.5. NiPt-Bildung auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

A.5.1. Elektronenenergieverlustspektroskopie-Analyse

Abbildung A.13a und A.13b zeigen die EELS-Daten der Aliquots bzw. Proben aus Kapitel 5.4.2 zu den Reaktionszeiten 3 min und 7 min. Die Auswertung und Interpretation der Daten erfolgte durch René Rudolph im Rahmen des Moduls CHE131 unter der Aufsicht von Dr. Charlotte Ruhmlied.

Für Abzug des Hintergrunds wurde ein MATLAB-Skript von Fung *et al.* verwendet.^[255] Abbildung A.13a zeigt die L-Absorptionskante von Nickel, während Abbildung A.13b die K-Absorptionskante von Sauerstoff zeigt. Die Spektren mussten um einige eV verglichen zu den Referenzspektren verschoben werden, da es während der Messung möglicherweise zu Aufladungseffekten kam. Für die Probe mit 7 min Reaktionszeit war je eine Verschiebung von +10 eV für sowohl die Nickel L-Kante, als auch für die Sauerstoff K-Kante nötig. Für das Aliquot mit 3 min Reaktionszeit war für die Nickel L-Kante eine Verschiebung von +13 eV, und für die Sauerstoff K-Kante eine Verschiebung von +10 eV notwendig.

Tabelle A.1. Verhältnis aus L_3/L_2 für die Referenzen aus Potapov *et al.*^[256] und der untersuchten Aliquots bzw. Proben.

Probe	Nickel L_3/L_2 -Verhältnis
NiO-Referenz	4.17
3 min	3.78
7 min	3.10
Nickelreferenz	3.33

In Abbildung A.13a ist erkennbar, dass die L_3 -Kante (etwa bei 855 eV) des Aliquots nach 3 min Reaktionszeit breiter ist, als die der Probe nach 7 min. Anhand der Referenzspektren ist ebenfalls erkennbar, dass die L_3 -Kanten von NiO und Ni leicht zueinander verschoben sind. Daher ist anzunehmen, dass die breitere L_3 -Kante für das Aliquot mit 3 min Reaktionszeit durch eine Überlagerung von Ni und NiO zustande kam. Die Schulter des NiO des Aliquots bei 3 min Reaktionszeit verschwand nach 7 min Reaktionszeit, was sich mit der Hypothese deckt, dass die Oxidschicht im Laufe der Reaktion abgebaut wird. Die Abnahme der Oxidschicht lässt sich ebenfalls in der Sauerstoff K-Kante in Abbildung A.13b erkennen.

Die Bestimmung der Oxidationsstufe des Nickels kann durch die Analyse der Nickel $L_{2,3}$ -Kanten erfolgen.^[257] Dafür musste eine Korrektur durchgeführt werden, indem eine lineare Anpassung durch den Start und das Ende einer Absorptionskante angewendet und anschließend eine Subtraktion dieses Integrals von dem gesamten korrespondierenden

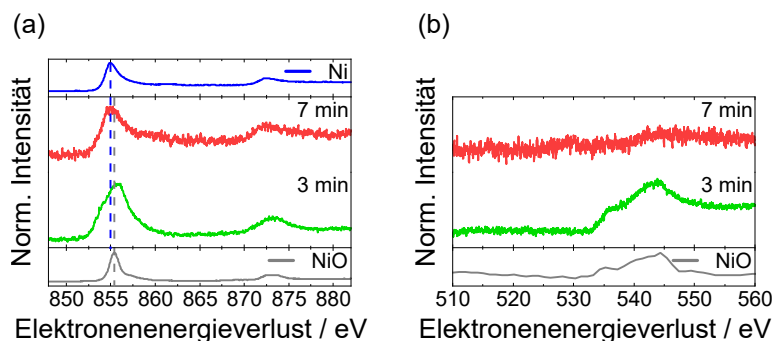


Abbildung A.13. (a) Nickel L-Kanten und (b) Sauerstoff K-Kanten der EELS-Spektren der CdSe/CdS/NiPt-DRs nach Hintergrundabzug nach 3 min und 7 min Reaktionszeit. Die Nickel und NiO-Referenzen in (a) stammen aus Potapov *et al.*^[256] und wurden aus der EELS-Datenbank heruntergeladen.^[258] Die NiO-Referenzen wurden aus dem EELS-Atlas erhalten.^[259] Alle Spektren wurden je auf ihr Intensitätsmaximum normiert.

Integral erfolgte. Anschließend wurden die L_3/L_2 -Verhältnisse berechnet. Für die L_3 -Kante wurde die Integration zwischen 852 eV bis 863 eV durchgeführt, für die L_2 -Kante stattdessen zwischen 870 eV und 880 eV.

Durch den Vergleich des L_3/L_2 -Verhältnisses der Proben mit denen der Referenzen wurde die Oxidationsstufe des Nickels abgeschätzt. Die bestimmten L_3/L_2 -Verhältnisse sind in Tabelle A.1 gezeigt. Die Berechnung ergab einen Wert von 3.78 für das Aliquot nach 3 min Reaktionszeit, was zwischen denen der Referenzen für Nickel und NiO liegt. Das indiziert die Präsenz von sowohl elementarem Nickel, als auch NiO. Die Probe mit 7 min Reaktionszeit besitzt einen Wert nahe bei der Nickelreferenz, sodass damit der Abbau der Oxidschicht ebenfalls bestätigt wird.

A.5.2. Zusätzliche Abbildungen zur NiPt-Bildung

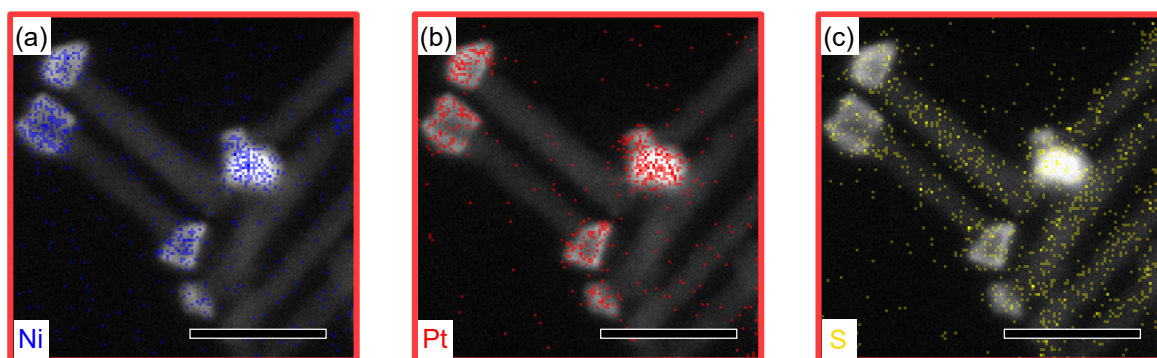


Abbildung A.14. HAADF-STEM-Aufnahme von DRs mit NiPt-Spitzen mit den dazugehörigen EDX-Karten mit den Verteilungen von (a) Nickel (blau), (b) Platin (rot) und (c) Schwefel (gelb) (Maßstabsbalken 20 nm).

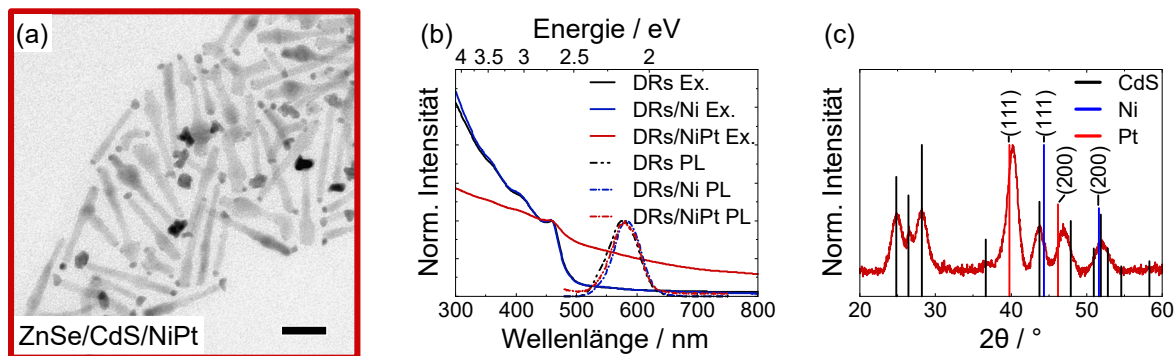


Abbildung A.15. (a) TEM-Aufnahme der ZnSe/CdS-DRs mit NiPt-Spitzen und vielen reinen Platinpartikeln an den DRs (Maßstabsbalken 20 nm). (b) Extinktion, normiert auf die Intensität bei 460 nm, und PL, normiert auf ihr Maximum, der DRs ohne Metallspitzen, mit Nickel- und mit NiPt-Spitzen. (c) XRD-Diffraktogramm der ZnSe/CdS-DRs mit NiPt-Spitzen mit den Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802). Anhand des Gesetzes von Vegard enthält die Legierung einen relativen Platinanteil von 90 %.

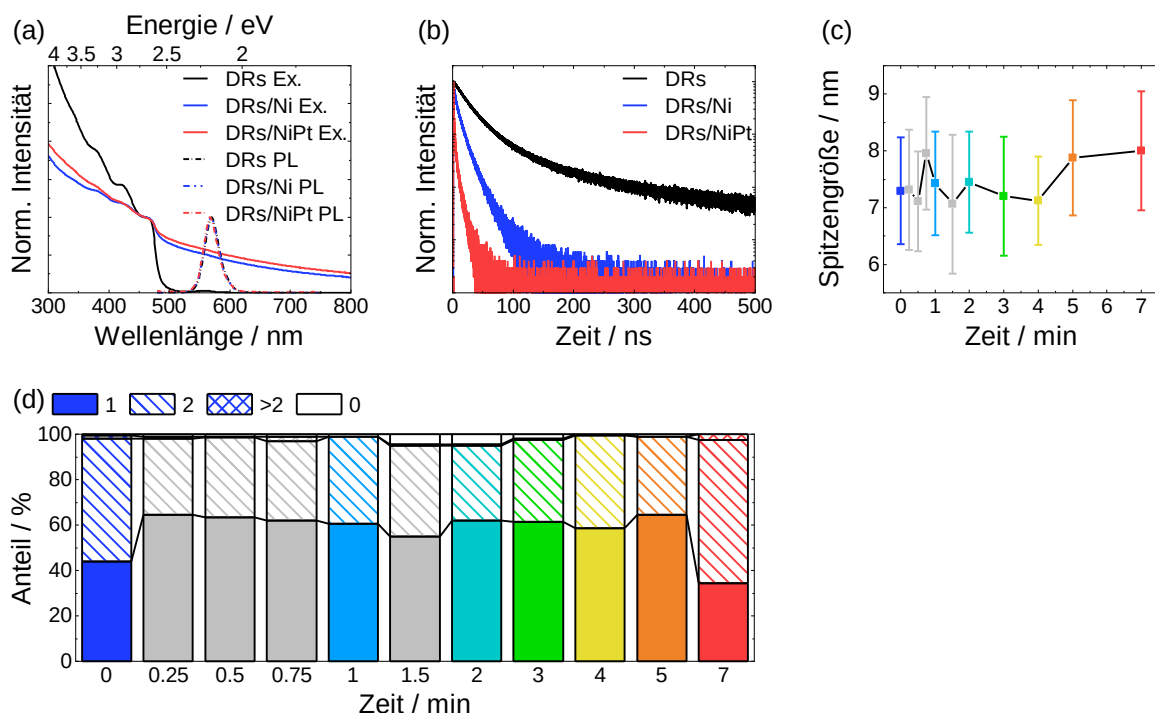


Abbildung A.16. (a) Extinktionsspektren, normiert auf 460 nm, und PL-Spektren, normiert auf ihr Maximum für die eingesetzten DRs, DRs mit Nickelspitzen und dem finalen Produkt mit NiPt-Spitzen. Die QY der DRs nahm von ursprünglich 34 % auf 1.5 % nach dem Nickelwachstum ab, wobei für die DRs mit NiPt-Spitzen QY von unter 1 % erhalten wurden. (b) Fluoreszenzzerfallskurven der DRs ohne Spitzen, mit Nickelspitzen und mit NiPt-Spitzen. $\tau_{\text{ave,A}}$ beträgt für die eingesetzten DRs 33 ns, für die DRs mit Nickelspitzen 8.6 ns und für die DRs mit NiPt-Spitzen nur noch 1.2 ns. (c) Entwicklung der Spitzengröße und (d) der Anteil DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl abhängig von der Reaktionszeit. Die grauen Proben wurden nicht im Hauptteil der Arbeit gezeigt.

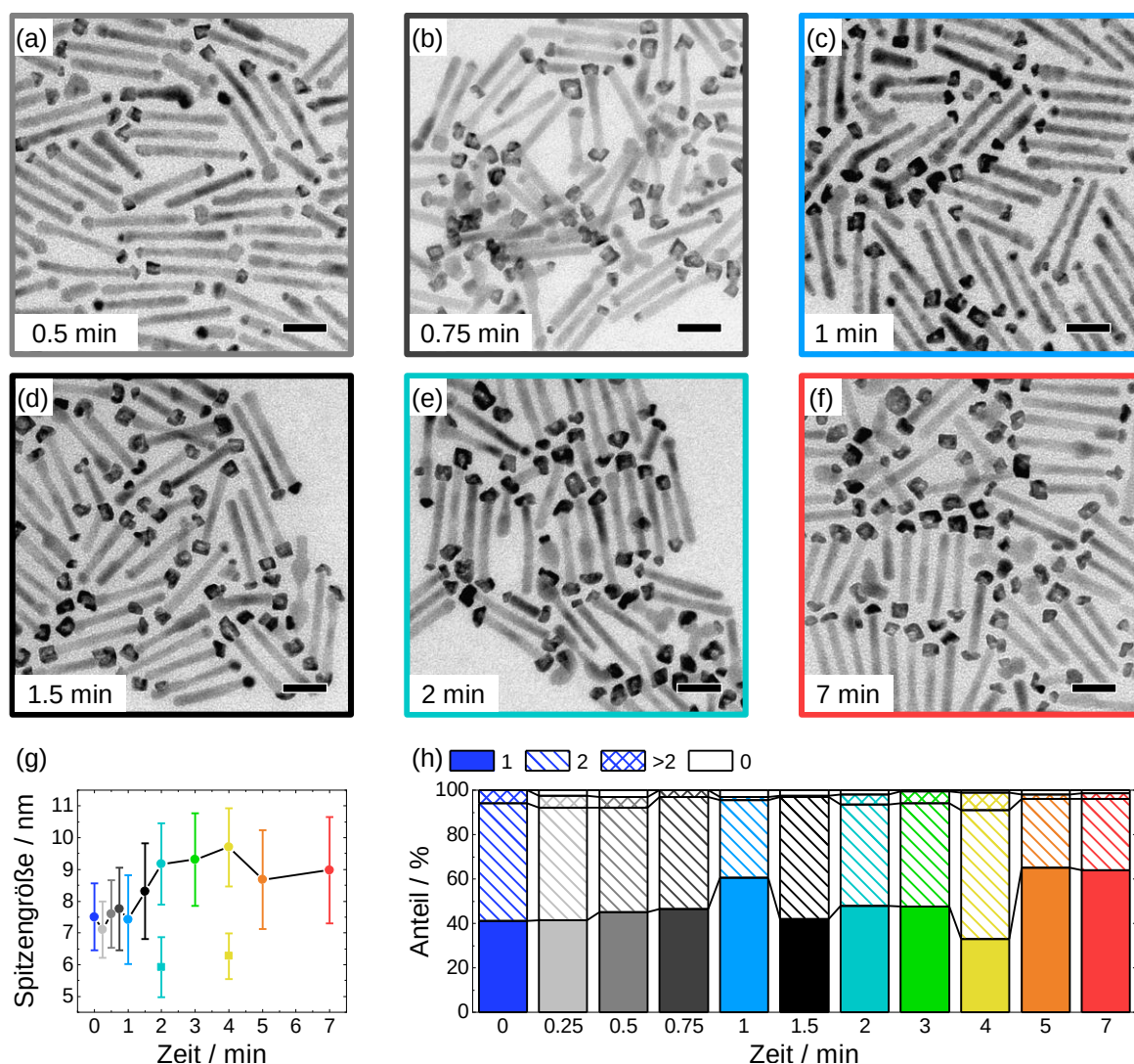


Abbildung A.17. (a) bis (e) TEM-Aufnahmen von Aliquots, die bei der NiPt-Synthese mit einer oxidschichtfreien DRs/Ni-Probe entnommen wurden, zwischen 0.5 min und 2 min Reaktionszeit. (f) TEM-Aufnahme der finalen NiPt-Spitzen nach 7 min Reaktionszeit (Maßstabsbalken 20 nm). (g) Entwicklung der Spitzengröße aller Aliquots, inklusive derer, deren TEM-Aufnahmen hier nicht gezeigt sind. Die Proben bei 2 min und 4 min Reaktionszeit besaßen im Histogramm der Spitzengrößenverteilung ein weniger intensives, zweites Maximum bei geringeren Spitzengrößen. Das gewählte Farbschema entspricht dem, welches in Kapitel 5.4.2 in Abbildung 5.15 für die jeweiligen Zeitpunkte gewählt wurde. In Abbildung 5.15 nicht gezeigte Aliquots bei verschiedenen Reaktionszeiten sind in grau bis schwarz dargestellt. Erkennbar sind leichte Schwankungen des Durchmessers, im Schnitt nimmt der Durchmesser ab 1.5 min Reaktionszeit erkennbar zu. (h) zeigt die Verteilung der DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl im gleichen Farbschema wie in Abbildung (g), abhängig von der Reaktionszeit. Der Anteil von DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl schwankt leicht, es sind allerdings keine Tendenzen erkennbar.

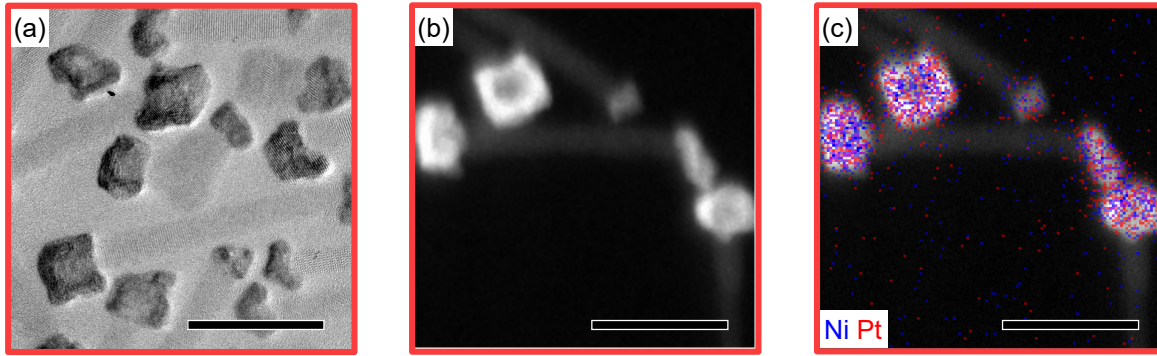


Abbildung A.18. (a) HRTEM-Aufnahme, (b) HAADF-STEM-Aufnahme und dazugehörige (c) EDX-Karte mit der Verteilung für Nickel (blau) und Platin (rot) der NiPt-Spitzen in Abbildung A.17f (Maßstabsbalken 20 nm). Anhand der hier gezeigten Daten erscheinen die NiPt-Spitzen, die mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht hergestellt wurden, den Partikeln in Abbildung 5.13 ähnlich. Die NiPt-Spitzen sind in (a) kristallin und leicht facettiert. In (b) ist eine inhomogene Verteilung von Platin anhand der Helligkeitsunterschiede zu vermuten, wobei Platin eher in den äußeren Bereichen der NiPt-Spitze vorhanden zu sein scheint, weil die NiPt-Spitzen außen heller sind. In (c) sind Nickel und Platin beide in den NiPt-Spitzen räumlich an der gleichen Position vorhanden. Das spricht auch bei den NiPt-Spitzen hier für eine Legierung.

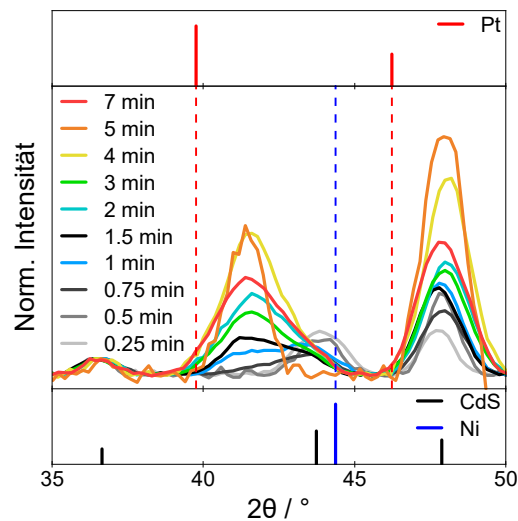


Abbildung A.19. SAED-Daten der Partikel in Abbildung A.17, bestimmt aus den SAED-Aufnahmen, die mittels TEM mit einer Kameralänge von 30 cm erstellt wurden. Für die Auswertung der Daten wurden von den Beugungsringen ein radiales Profil erstellt und die Distanz zum Zentrum des Beugungsringes in 2Θ umgerechnet. Die Diffraktogramme wurden auf die Intensität der (102)-Reflexion des CdS normiert. Erkennbar ist, dass sich nach 0.5 min (30 s) eine Reflexion zwischen der (111)-Reflexion des Platins und der (111)-Reflexion des Nickels bei etwa 41.4° ausbildet, die der (111)-Reflexion der NiPt-Legierung zugeordnet wird. Das würde entsprechend dem Gesetz von Vegard einem Platinanteil von 63 % entsprechen. Zeitgleich nimmt die Intensität der (111)-Reflexion des Nickels ab, wobei die sich mit der (110)-Reflexion des CdS überlagert. Bei etwa 48.0° wächst ebenfalls ein Signal an, was wahrscheinlich der (200)-Reflexion des NiPt entspricht.

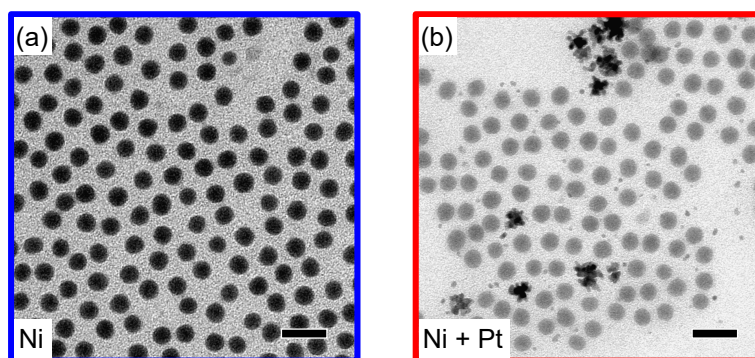


Abbildung A.20. (a) Nickelpartikel hergestellt nach einer Methode von Carenco *et al.*^[112] mit 10 äquiv. OAm und 0.8 äquiv. TOP. Die Partikel besaßen eine Größe von 9.1 ± 0.5 nm. (b) Nickelpartikel, umgesetzt nach der Platinsynthese in Kapitel 4.6.4 (Maßstabsbalken 20 nm). Erkennbar ist, dass das Platin scheinbar neben den Nickelpartikeln nukleierte.

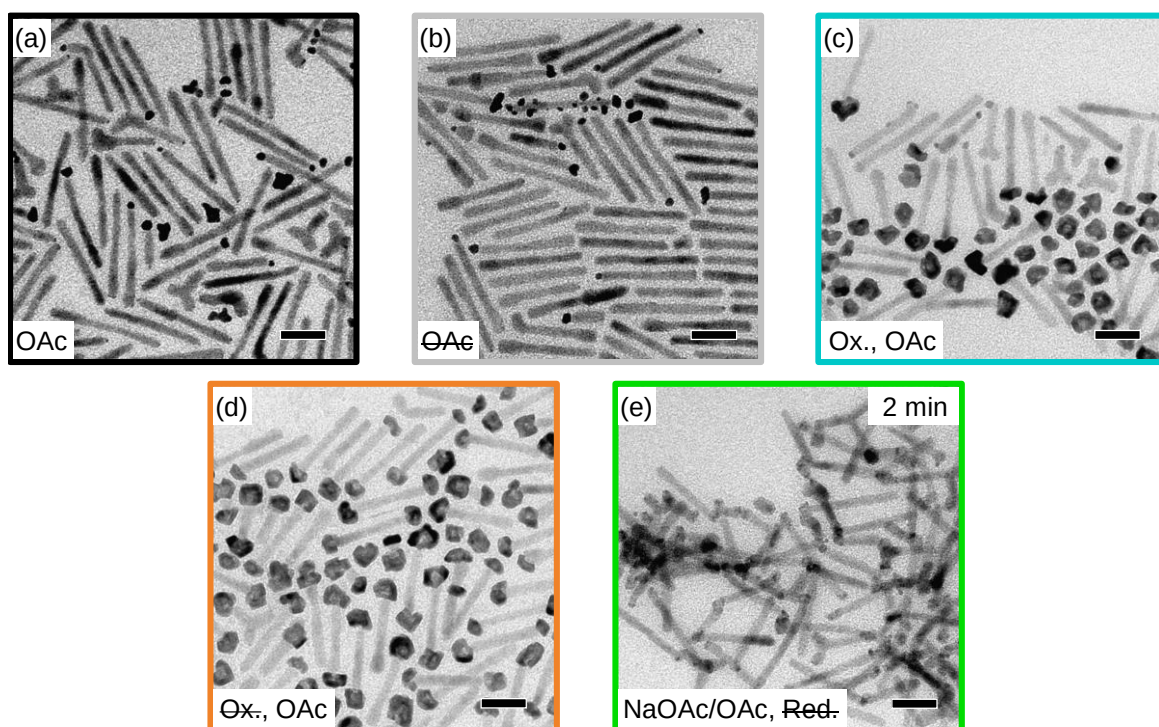


Abbildung A.21. TEM-Aufnahmen von DRs mit Platinspitzen, hergestellt (a) mit und (b) ohne OAc. TEM-Aufnahmen von DRs mit NiPt-Spitzen, hergestellt nach (c) Standardsynthese mit Nickelspitzen mit Oxidschicht und OAc (Ox., OAc) und (d) Standardsynthese mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht mit OAc (Θx., OAc). (e) TEM-Aufnahme einer Probe nach 2 min Reaktionszeit, hergestellt mit Nickelspitzen mit Oxidschicht, nur in Lösungsmittel, mit Platinvorläuferverbindung und mit einer Mischung aus NaOAc und OAc (NaOAc/OAc, Red.). (Maßstabsbalken 20 nm).

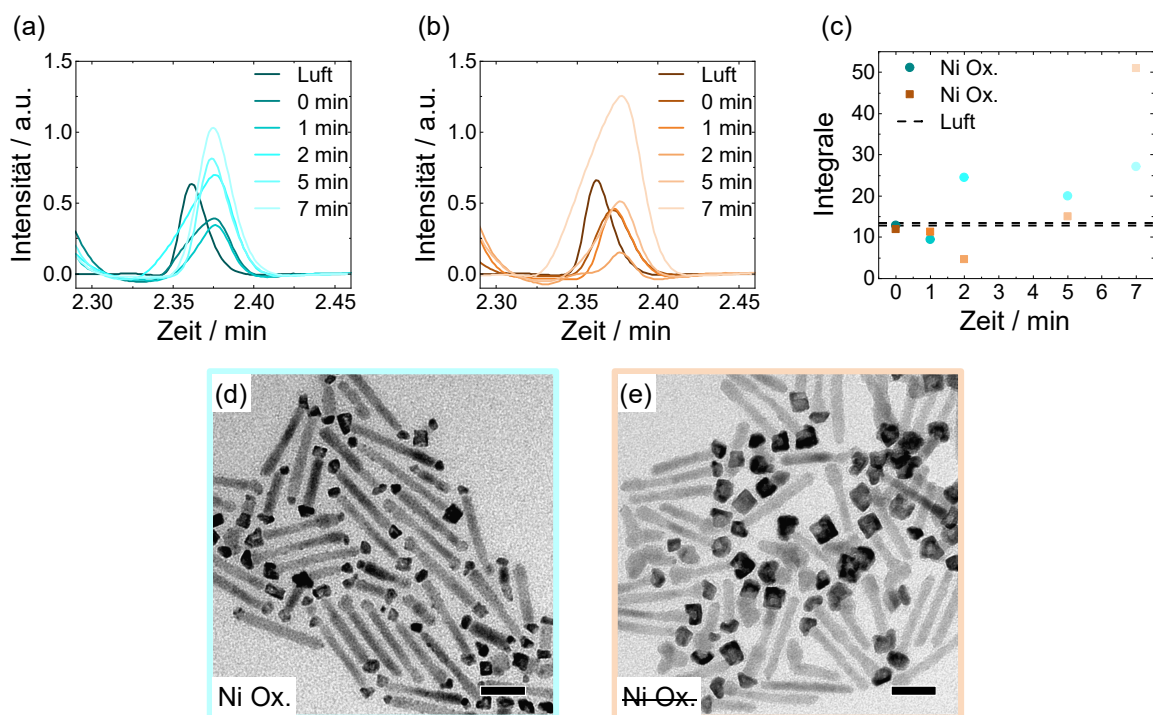


Abbildung A.22. Ausschnitte der Gaschromatogramme bei der Retentionszeit für CO₂ von Gasproben, entnommen während der Herstellung von NiPt-Spitzen, hergestellt aus DRs mit Nickelspitzen (a) mit Oxidschicht (Ni Ox.) und (b) ohne Oxidschicht (Ni-Ox.). Da ein Schaltsignal durch das Umschalten auf die Q-Bond vorhanden war, was die Basislinie verzerrte, wurde die Basislinie wie in Kapitel 4.8.9 beschrieben abgezogen. (c) Absolute Integrale im Bereich von 2.32 min bis 2.42 min der jeweiligen CO₂-Signale von Luft und zu den unterschiedlichen Reaktionszeiten. Die Integrale für die Luftmessungen sind als schwarze, gestrichelte Linien dargestellt. TEM-Aufnahmen der nach der Reaktion und Untersuchung der Gasphase mittels GC erhaltenen DRs mit NiPt-Spitzen, hergestellt aus DRs mit Nickelspitzen (d) mit Oxidschicht und (e) ohne Oxidschicht (Maßstabsbalken 20 nm).

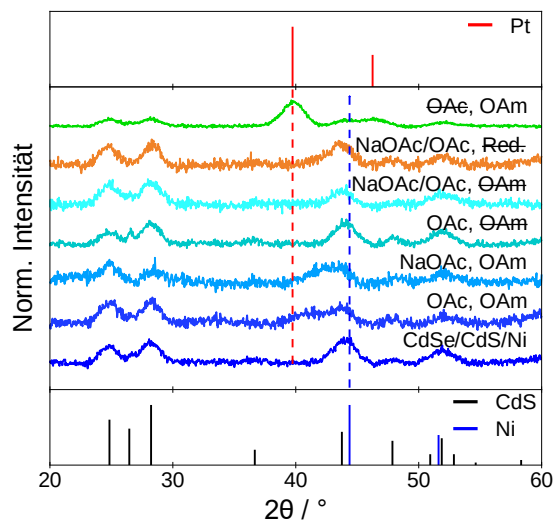


Abbildung A.23. XRD-Diffraktogramme der Proben aus Abbildung 5.21 bezüglich der Untersuchung des Einflusses von NaOAc auf die NiPt-Bildung. Gezeigt ist der Bereich von 20° bis 60° . Es wurden die Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802) verwendet. Es ist jeweils die Position der (111)-Reflexion von Nickel und Platin mittels einer gestrichelten Linie markiert.

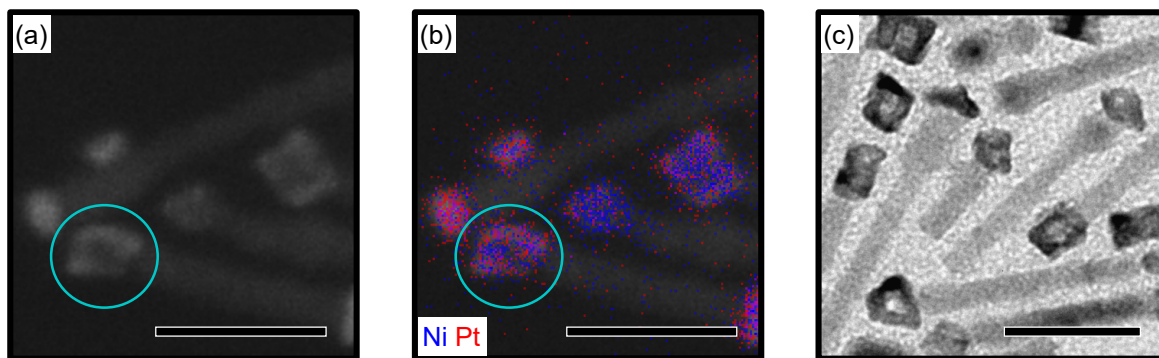


Abbildung A.24. (a) HAADF-STEM-Aufnahme von DRs mit NiPt-Spitzen mit entsprechender (b) EDX-Karte mit der Verteilung von Nickel (blau) und Platin (rot). Die grün-blau eingekreiste Spitze besitzt im Inneren einen Bereich, wo weder Platin noch Nickel zu sein scheinen. (c) Beispiel für NiPt-Spitzen mit durch die Spitze verlaufenden Löchern (Maßstabsbalken 20 nm).

A.5.3. Ätzen von Nickel bei der NiPt-Bildung

Wie in Kapitel 5.4.2 erwähnt wurde, kamen bei dem NiPt-Wachstum Schwankungen des Durchmessers vor. Ebenfalls wurde während der Reaktion eine Abnahme der Anzahl DRs mit mindestens zwei Metallpartikeln beobachtet, was potentiell auf Ätzprozesse zurückzuführen sein könnte. Das Ätzen sollte daher näher untersucht werden. Um des Einfluss des Ätzens zu quantifizieren, wurden besonders große Nickelspitzen hergestellt, indem entsprechend Kapitel 5.3.1 die Reaktionszeit von 20 min auf 1 h verlängert wurde. Eine TEM-Aufnahme und das Histogramm der Größenverteilung der Nickelspitzen von den verwendeten DRs mit Nickelspitzen sind in Abbildung A.25a bzw. A.25b dargestellt. Um ein Ätzen durch die Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wurden die DRs mit Nickelspitzen in der Reaktionslösung so behandelt, wie es würde eine NiPt-Bildung nötig wäre. Allerdings wurde die Platinvorläuferverbindung weggelassen. Die entsprechende TEM-Aufnahme sowie das Histogramm der Größenverteilung der Nickelspitzen nach dem Ätzen sind in Abbildung A.25c bzw. A.25d dargestellt.

Während vor den Ätzversuchen noch 15.5 % der DRs zwei Nickelspitzen und nur 4 % der DRs keine Metallspitze hatten, besaßen nach dem Ätzversuch 39 % der DRs keine Metallspitzen und nur noch 10 % der DRs hatten zwei Nickelspitzen. Dabei kamen generell kaum Nickelspitzen mit einem Durchmesser von unter 4 nm vor, was darauf hindeuten könnte, dass unter den hier herrschenden Reaktionsbedingungen besonders kleine Nickelspitzen instabil sind und sich auflösen. Sehr kleine Nickelspitzen wären gleichzeitig aber wahrscheinlich auch schwerer mittels TEM erkennbar, was das Bild verzerren könnte. Auch die Abnahme der bimodal verteilten Spitzengröße von 8.9 ± 1.7 nm und 14.0 ± 1.1 nm auf 7.1 ± 2.1 nm zeigt Ätzprozesse an den Nickelspitzen an. Damit lässt sich belegen, dass Ätzprozesse stattfinden und zumindest teilweise an dem Abbau einer Oxidschicht beteiligt sein könnten. Die Länge (von 32.6 ± 6.9 nm, mit einem zweiten Maximum bei 9.5 ± 4.2 nm, auf 30.7 ± 7.8 nm) und die Breite (von 4.9 ± 0.7 nm auf 5.0 ± 0.7 nm) der DRs wurde durch den Ätzversuch kaum beeinflusst.

Allerdings konnte kein deutlicher Unterschied zwischen Nickelspitzen mit und ohne Oxidschicht beobachtet werden. Die entsprechenden Daten sind in Abbildung A.26 dargestellt. Vor den Ätzversuchen (Vorher), besaßen die DR/Ni-Partikel eine Spitzengröße von 7.1 ± 0.9 nm und 13 % der DRs hatten keine Nickelspitze, während 9 % der DRs zwei Nickelspitzen besaßen. Die TEM-Aufnahme der Probe ist in Abbildung A.26a gezeigt und die Verteilung der Spitzengrößen ist in Abbildung A.26d dargestellt.

Die Ätzversuche wurden erneut wie beschrieben mit den Partikeln, dargestellt in der TEM-Aufnahme in Abbildung A.26a, durchgeführt. Die erhaltenen Proben mit Nickelspitzen, die vor dem Ätzversuch entweder eine Oxidschicht oder keine besaßen, sind in Abbildung A.26b (Nachher, Ox.) bzw. Abbildung A.26c (Nachher, Ox.) gezeigt. Unabhängig von der Existenz einer Oxidschicht hat der Spitzendurchmesser abgenommen. Die Verteilun-

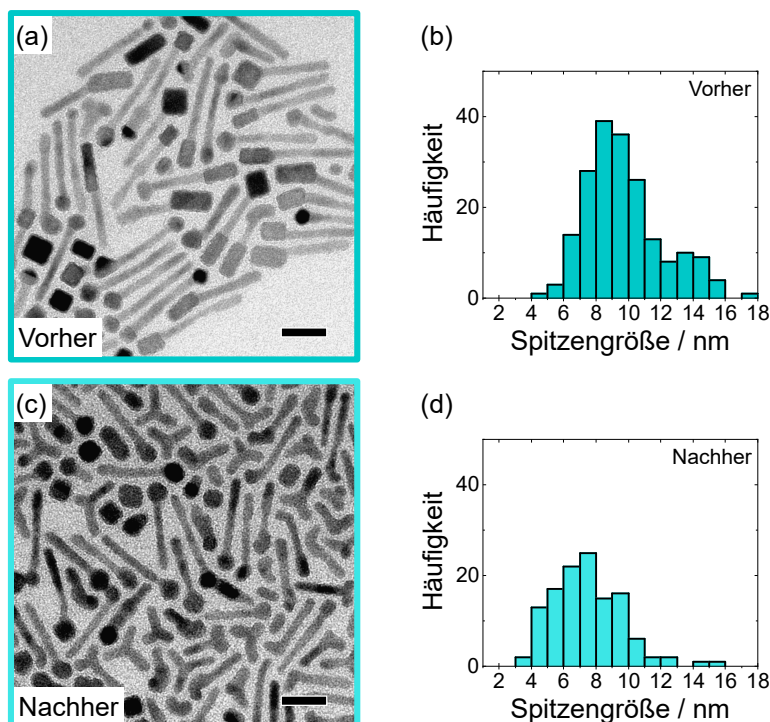


Abbildung A.25. (a) TEM-Aufnahme und (b) Histogramm der Spitzengrößenverteilung der DRs mit Nickelspitzen vor dem Ätzversuch (Vorher). (c) TEM-Aufnahme und (d) Histogramm der Verteilung der Spitzengrößen der DRs mit Nickelspitzen nach dem Ätzversuch (Nachher) (Maßstabsbalken: 20 nm).

gen der Spitzendurchmesser sind in Abbildung A.26e und A.26f gezeigt. Für die Probe (Nachher, Ox.) hat der Spitzendurchmesser auf 5.9 ± 1.1 nm und für die Probe (Nachher, Ox.) auf 6.3 ± 0.7 nm abgenommen. Für die Probe (Nachher, Ox.) konnten allerdings nur 152 Partikel ausgewertet werden. Für (Nachher, Ox.) hatten nach den Ätzversuchen 47 % der DRs keine Nickelspitze und nur noch 5 % zwei Nickelspitzen, während für (Nachher, Ox.) 41 % keine Nickelspitze und 0.7 % der DRs zwei Nickelspitzen hatten. Damit treten Ätzprozesse an den Nickelspitzen wahrscheinlich unabhängig von der Existenz einer Oxidschicht auf. Allerdings scheint das Ätzen für Proben ohne Oxidschicht eventuell etwas weniger ausgeprägt zu sein.

Die DRs mit NiPt-Spitzen (NaOAc/OAc, Red.) aus Abbildung 5.21f in Kapitel 5.4.3.2 zeigten, beim Vergleich mit der Spitzengröße der Nickelspitzen vor der Reaktion, nach der Reaktion mit NaOAc, OAc, und Lösungsmittel DPE eine Verringerung der Spitzengröße. Das könnte einerseits auf den Abbau einer Oxidschicht und einer durch Platinnukleation unterdrückten erneuten Oxidation des Nickels zurückzuführen sein, ähnlich wie für die Probe (OAc, OAm) in Abbildung 5.21a angenommen. Andere Gründe könnten die wie für die Probe (NaOAc, OAm) in Abbildung 5.21d bereits erwähnten Ätzprozesse sein. Während bei der gleichzeitigen Anwesenheit von OAm und OAc, wie bereits zu Abbildung A.25 diskutiert, Ätzprozesse auftraten, konnten parallel zu den Ergebnissen der den

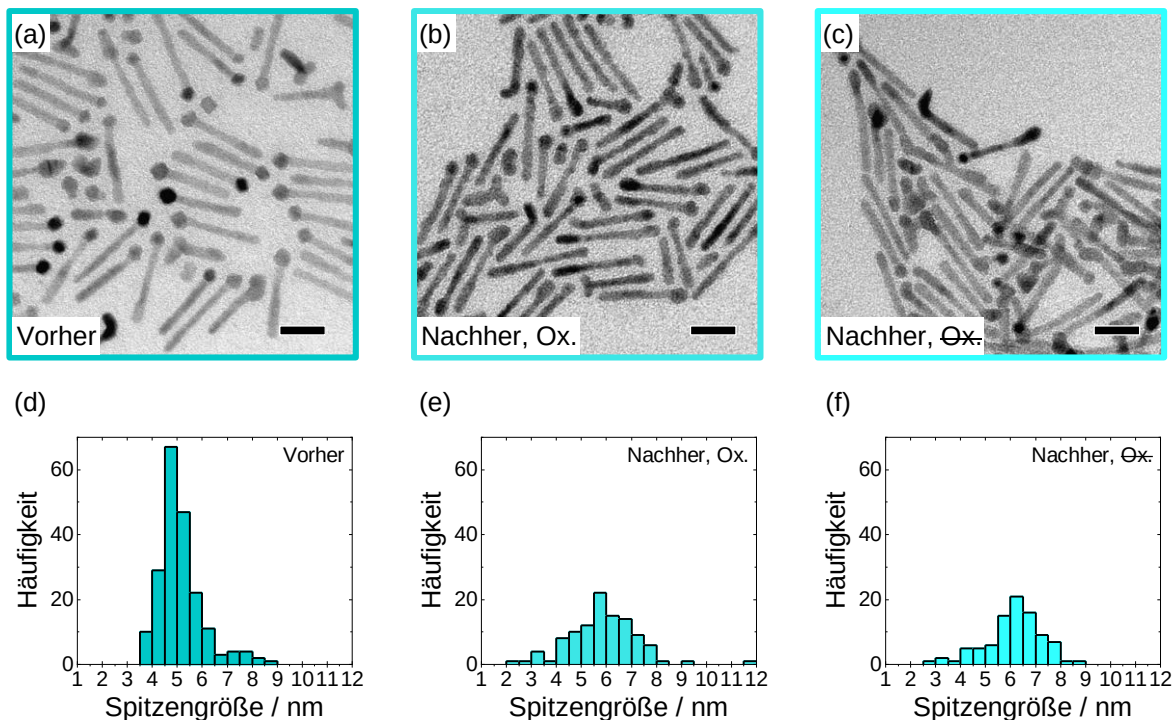


Abbildung A.26. (a) - (c) TEM-Aufnahmen der Nickelspitzen vor den Ätzversuchen (Vorher) sowie nach den Ätzversuchen mit Oxidation an Luft vor der Reaktion (Nachher, Ox.) und ohne Oxidation vor der Reaktion (Nachher, Øx.) (Maßstabsbalken 20 nm). (d) - (f) Histogramme der Spitzengrößenverteilung der dazugehörigen Proben.

Proben (OAc, ØAm) und (ØAe, OAm) bei separaten Ätzversuchen ohne Platinvorläuferverbindung beobachtet werden, dass weder beim Weglassen von OAc noch von OAm Ätzen stattfindet. Auch bei der jeweiligen Verdopplung des OAm- oder OAc-Volumens konnte kein deutliches Ätzen festgestellt werden. Nur die Probe mit dem doppelten eingesetzten Volumen OAc hat einen leicht höheren Anteil an DRs ohne Nickelspitzen (18.5 %) im Vergleich zu den eingesetzten DRs mit Nickelspitzen (4 %).

Wurde jedoch beim Weglassen von OAm die Hälfte vom OAc durch NaOAc ersetzt, fanden Ätzprozesse statt. Während bei der Probe, hergestellt ohne den Einsatz von OAm, nur 11 % der DRs keine Nickelspitze haben, haben in der Probe, hergestellt mit NaOAc/OAc, 70.5 % der DRs keine Nickelspitze. Die Spitzengröße hat ebenfalls abgenommen, konnte aber für die NaOAc/OAc-Probe nicht mittels Gauß-Anpassung bestimmt werden. Der Mittelwert der Spitzengröße in der NaOAc/OAc-Probe befindet sich bei 4.8 ± 2.1 nm und der Median bei 4.0 nm. Im Vergleich dazu bewegt sich die Spitzengröße der Probe, bei der nur OAc bei der Herstellung verwendet wurde, bei einem Mittelwert von 6.9 ± 1.1 nm und einem Median von 6.9 nm, was nur wenig kleiner als der Durchmesser der eingesetzten Nickelspitzen vor den Ätzversuchen mit einem Mittelwert von 7.3 ± 0.9 nm und einem Median von 7.2 nm ist. Sowohl die Zahl der DRs ohne Nickelspitze als auch die Abnahme der Spitzengröße belegen ein Ätzen des Nickels. Anhand der Literatur sollte ein Ätzen durch NaOAc an CdS-Rods zu einer Längenverkürzung führen können,^[260] was hier aber

nicht beobachtet wurde.

Die Ätzversuche mit NaOAc erklären, wieso die Ätzprozesse bei den Proben in Abbildung A.25 bei der gleichzeitigen Anwesenheit von OAc und OAm beobachtet wurden. In der Reaktionslösung mit OAc und OAm sollten einige Anteile Oleat gewesen sein, die das Nickel ätzten. Ebenso können die Beobachtungen hier erklären, wieso die Probe in Abbildung 5.21f (NaOAc/OAc, Red-) in Kapitel 5.4.3.2 einen verringerten Spitzendurchmesser aufweist. Möglicherweise fanden, neben einer potentiellen Reduktion der Oxidschicht, Ätzprozesse durch das Oleat statt. Auch die hohlen Spitzen der Probe (NaOAc, OAm) in Abbildung 5.21d ließen sich dadurch eventuell erklären. In Kapitel 5.4.1 wurde beobachtet, dass die Kerne der NiPt-Spitzen besonders nickelreich waren. Möglicherweise wurde hier der nickelreiche Kern der Spitze durch die hohe Konzentration des Oleats aufgelöst, sodass die Hüllen mit NiPt übrig blieben. Selektives Ätzen von Nickel an NiPt-Strukturen mit Säuren ist bekannt.^[75, 261–263] Anhand der vorhandenen Daten ist hier keine Aussage dazu möglich, wie viel unlegiertes Nickel noch in den Spitzen der Probe (NaOAc, OAm) vorhanden war. Zuletzt kann auch ein leichter Einfluss durch das Na^+ vom NaOAc nicht ausgeschlossen werden, da auch die Präsenz von unterschiedlichen Metallkationen Einfluss auf Ätzprozesse haben können.^[264]

A.5.4. Einfluss weiterer Reaktionsparameter und Reaktanden auf das Wachstum von NiPt-Spitzen

Im Folgenden werden die Einflüsse von Reaktionsparametern und Reaktanden bei der NiPt-Bildung aus dem Kapitel 5.4.3 detaillierter untersucht. In der Regel wurden von den Produkten keine optischen Daten aufgenommen (Extinktionsspektren, PL-Spektren, Fluoreszenzzerfallskurven), da diese bei der Charakterisierung der Partikel kaum relevant sein sollten, unter anderem, weil die PL durch die NiPt-Spitzen stark gelöscht wird. Es wurde die Standardsynthese, beschrieben in Kapitel 4.6.4, als Referenz für jeden Parameter/Reaktanden durchgeführt. Vereinzelt wurden bei der Untersuchung des Einflusses der Parameter/Reaktanden nur halbe Ansatzgrößen verwendet, um die mögliche Zahl der Synthesen pro Probe mit Nickelspitzen zu erhöhen. Falls innerhalb einer Probenreihe von einer auf eine halbe Ansatzgröße gewechselt wurde, wird das in der Diskussion erwähnt. Anhand der Daten haben sich die Reaktionsprodukte aus halben oder ganzen Ansätzen nicht erkennbar unterschieden.

Ölsäure OAc zeigte multiple Funktionen in der Reaktion zur Herstellung von NiPt. Es konnte beobachtet werden, dass es sowohl beim Fehlen als auch bei größeren Mengen von OAc zu einer verstärkten Nukleation von Platin an den Seiten der DRs kam, auch

wenn bei einer größeren Menge OAc gleichzeitig NiPt gebildet wurde. Bei der Vergrößerung des bei der NiPt-Synthese verwendeten Standardvolumens von 0.10 mL (0.32 mmol) auf 0.50 mL (1.6 mmol) OAc, veränderte sich der Anteil von 76.5 % der DRs mit zwei Metallspitzen und 3 % mit mehr als zwei Metallpartikeln auf 42 % der DRs mit zwei Metallspitzen und 35.5 % der DRs mit mehr als 2 Metallpartikeln. Bei der Parameter- und Reaktandenvariation von reinem Platin wurde kein Einfluss auf das Wachstum von Platin bei größeren Mengen OAc beobachtet. Bei der Untersuchung der Einflüsse verschiedener Reaktanden/Reaktionsparameter bei der Herstellung von Nickelspitzen führte mehr OAc sogar anteilig zu weniger Nickelspitzen pro DR, was für Nickel auf die Ligandenfunktion von OAc an CdS zurückgeführt wurde.^[229, 230] Eine Ligandenfunktion von OAc an CdS wird daher hier wahrscheinlich nicht ursächlich für die verstärkte Platinukleation sein. Die Spitzengröße nahm hier von 8.2 ± 1.5 nm (0.1 mL OAc) auf 7.0 ± 1.4 nm (0.5 mL OAc) leicht ab, was kleiner war, als die Spitzengröße der eingesetzten DRs mit Nickelspitzen (8.1 ± 1.0 nm) und damit eventuell auf Ätzprozesse an den Nickelspitzen hindeutet. Erstaunlicherweise ist aber entsprechend dem Gesetz von Vegard der Anteil von Platin bei der Probe (0.5 mL OAc) mit 90 % deutlich höher als für die Standardprobe (0.1 mL OAc) mit 54 %. Der Platinanteil war nach der Verwendung von DRs mit Nickelspitzen, die unter inerten Bedingungen aufgearbeitet und gelagert wurden, auch beim Einsatz von 0.5 mL OAc ähnlich wie beim Einsatz von 0.1 mL OAc, was dafür spricht, dass der höhere Platinanteil mit der Oxidschicht zusammenhängen könnte. Denkbar wäre ein verstärktes Herauslösen von Nickelkationen bei der NiPt-Bildung durch das OAc bzw. Oleat,^[263] was den relativen Anteil von Platin in den NiPt-Spitzen erhöhen würde. Bei DRs mit inert behandelten Nickelspitzen konnte nach der NiPt-Synthese zusätzlich kein vermehrtes Aufkommen von Platin an den Seiten der DRs trotz der Verwendung von 0.5 mL OAc beobachtet werden. Auch wenn in Kapitel A.5.3 kein direktes Ätzen am CdS der DRs festgestellt werden konnte, scheint eine zu große Menge OAc die Oberfläche der an Luft gelagerten DRs zumindest so zu verändern, dass Platinnukleation auch an den Seiten der DRs auftritt. Da Metallwachstum an den lateralen Facetten von DRs häufig aufgrund von Defekten vorkommt, ist anzunehmen, dass OAc die Zahl der Oberflächendefekte der DRs an den Seitenflächen erhöht. Oleat ist generell dafür bekannt CdS zu ätzen, auch wenn das Ätzen bei CdS-Rods eher zu einer Längenverkürzung führte.^[260] Mehr Defektwachstum entlang der Oberfläche von *Rods* durch die gleichzeitige Existenz von Aminen und Sauerstoff und damit verbundenen Ätzprozessen wurde bei der Herstellung von Goldspitzen wurde bei Raumtemperatur beobachtet.^[100] Während der Aufarbeitung der Nickelspitzen unter Luft könnten ähnliche Prozesse auftreten, die in der folgenden Reaktion zusammen mit großen Stoffmengen OAc bei der NiPt-Synthese zu mehr Platinnukleation an den Seiten der DRs führt. Mehr Platinnukleation an den Seitenflächen der DRs bei der NiPt-Synthese durch den Kontakt mit Luft bei der Aufarbeitung der DRs mit Nickelspitzen verglichen zu Proben, die unter inerten Bedingungen behandelt

wurden, wurde auch in Kapitel 5.4.3.1 vermutet.

In einer anderen Probenreihe wurde ebenfalls OAc in der Reaktion weggelassen, allerdings in einer zweiten Reaktion statt OAc die fünffache Menge HDD eingesetzt. Der Anteil der DRs mit mehr als zwei Metallpartikeln hat von der Referenzprobe ohne eingesetztes OAc mit 92 % auf 62 % für die Probe, die mit der fünffachen Menge HDD hergestellt wurde, abgenommen. Für beide Proben kamen keine DRs ohne Metallspitzen und kaum DRs mit nur einer Metallspitze vor. Während sich die Spitzengröße im Schnitt zwischen den beiden Proben nicht änderte, gab es bei den Partikeln der Reaktion mit der fünffachen Menge HDD einzelne Metallspitzen, die aussahen, als bestünden sie aus NiPt. In dem zum Produkt gehörigen XRD-Diffraktogramm war aber eventuell aufgrund des geringen Volumenanteils von NiPt keine Reflexion für NiPt erkennbar, sondern nur eine (111)-Reflexion von Platin vorhanden. Die Daten zur der Probe, hergestellt mit der fünffachen Menge HDD, zeigen einerseits, dass HDD einen Einfluss auf die Reaktion hat, welcher im folgenden Absatz näher untersucht wurde. Andererseits geben die Daten der Probe Hinweise darauf, dass die Herstellung von NiPt und der Abbau der Oxidschicht auf verschiedene Wege realisiert werden könnte.

1,2-Hexadecandiol Das Reduktionsmittel HDD wird in Zusammenhang mit Funktionen des OAc gestellt und sein Einfluss wurde hier mit den Mengen von 0 mg bis 172 mg (0 mmol bis 0.666 mmol) untersucht. Seine Anwesenheit bei der Bildung von Co-Ferrit-Nanopartikeln soll die Bildung eines $\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -Oleat-Komplexes erleichtert haben. Zusätzlich soll es auch die Zersetzung der jeweiligen Acetylacetonate begünstigt haben.^[265] Auch wenn es im Rahmen der Untersuchungen der Einflüsse verschiedener Reaktanden/Parameter bei Platin und Nickel kaum Einfluss hatte, scheint es hier die Reaktion zu beeinflussen. Wie bereits in Kapitel 5.4.3.2 erwähnt wurde, kommt es bei Fehlen von HDD zu verstärkter Nukleation von Platin an den Seiten der DRs. Bei der Verwendung von 43.0 mg HDD (0.166 mmol), was der Standardmenge entspricht, besaßen 1 % der DRs keine Metallspitze, 69 % der DRs zwei Metallspitzen und 0.5 % der DRs mehr als zwei Metallpartikel. Ohne HDD hatten keine DRs keine Metallspitze, 25 % zwei Metallspitzen und 65 % mehr als 2 Metallspitzen. Die Spitzengröße war ohne HDD rund 1 nm kleiner verglichen zu der Probe mit eingesetzten 43.0 mg HDD.

Würde HDD auch für Platinacetylacetonat die Bildung eines Oleat-Komplexes fördern, könnte umgekehrt ein Fehlen von HDD zu ähnlichen Reaktionsprodukten wie ein Fehlen von OAc führen (Vgl. Kapitel 5.4.3.2), weil damit der relevante Pt^{2+} -Oleat-Komplex weniger gebildet werden würde. Das würde bestätigen, dass OAc eine entscheidende Ligandenfunktion für Pt^{2+} besitzt, wie bereits diskutiert wurde. Einen Einfluss auf die Bildung des Pt-Oleat-Komplex würde den Abbau der Oxidschicht und damit verbunden die Bildung von NiPt nicht beeinflussen, was hier auch nicht beobachtet wurde. Ohne

HDD sollte unter den angenommenen Mechanismen auch mehr ungebundenes OAc in Lösung vorhanden sein, was dann ähnlich wie bei der Vergrößerung des OAc-Volumens nach vorherigem Luftkontakt zu mehr Nukleation von Platin an den Seiten der DRs führen sollte. Werden in der Reaktion 172 mg HDD (0.666 mmol) verwendet, ist die Spitzengröße ähnlich wie bei der Standardprobe (43 mg HDD). Der Anteil der DRs zwei Metallpartikeln oder mehr ist mit 49 % aber geringer und damit der Anteil von DRs mit einer Spitze größer verglichen zu dem der Standardprobe. Die Standardprobe weist entsprechend dem Gesetz von Vegard einen relativen Platinanteil von 58 % auf, der für die Probe (172 mg HDD) mit 51 % geringer ist. Die Probe ohne eingesetztes HDD besitzt den höchsten relativen Platinanteil mit 74 %. Ähnlich wie bei großen Volumina OAc wäre ohne HDD ein verstärktes Herauslösen von Nickelaktionen durch die größere Menge ungebundenes OAc generell denkbar, was den relativen Anteil von Platin in der Legierung erhöhen würde.

Oleylamin Wie auch im Kapitel 5.4.3.2 bereits diskutiert, hat auch OAm diverse Funktionen in der Reaktion. Im Rahmen dieser Probenreihe wurden ohne die Verwendung von OAm vereinzelt DRs in den TEM-Aufnahmen beobachtet, deren Nickelspitzen scheinbar eine Platinnukleation erfahren haben. Das ist überraschend unter Berücksichtigung der vorhergegangenen Kapitel, da ohne OAm in der Reaktion im Produkt in der Regel kein NiPt beobachtet wurde (Vgl. Probe in Abbildung 5.21b in Kapitel 5.4.3.2) und in der Reaktionslösung nur wenig Oleat vorhanden gewesen sein sollte. Die übrigen Metallspitzen sind wahrscheinlich reines Nickel oder Platin. Dabei ist die Spitzenzahl pro DR ohne eingesetztes OAm ähnlich wie für die Standardprobe mit 0.10 mL eingesetztem OAm (0.30 mmol), wobei bei der Probe ohne eingesetztes OAm weniger DRs zwei mit 57.5 % oder mehr als zwei Metallpartikel mit 8 % hatten verglichen zur Standardprobe (0.10 mL OAm) mit 69 % mit zwei Metallspitzen und 9.5 % mit mehr als zwei Metallpartikeln. Die Spitzengröße der Probe, hergestellt ohne OAm, bewegt sich zwischen der Spitzengröße der DRs mit Nickelspitzen (8.2 ± 1.2 nm) und die der Standardprobe (9.0 ± 1.1 nm) bei 8.5 ± 0.9 nm, was bei einer vorliegenden Mischung aus DRs mit Nickelspitzen und welchen mit NiPt-Spitzen sinnvoll erscheint.

Bei Weglassen von OAm bei der NiPt-Synthese bei gleichzeitiger Vergrößerung der HDD-Menge auf korrespondierende 172 mg HDD (die Ansatzgröße wurde innerhalb der Probenreihe halbiert, sodass alle Stoffmengen in halber Menge vorlagen, also hier 107 mg HDD (0.414 mmol) eingesetzt wurden) wurde eine deutliche Veränderung der Spitzen beobachtet. Eine TEM-Aufnahme der Probe ist in Abbildung A.28a gezeigt. Die Metallspitzen sind verklebt, wie es beim Fehlen von OAm bei der NiPt-Bildung bereits mehrfach beobachtet wurde. Die Partikel konnten deshalb auch nicht näher bezüglich Spitzengröße etc. analysiert werden. Anhand der (111)-Reflexion im XRD-Diffraktogramm enthält die NiPt-Legierung einen relativen Platinanteil von 52 %. Die hier untersuchte Probe belegt,

dass auch bei Fehlen von einzelnen Chemikalien teilweise ähnliche Produkte mit NiPt erhalten werden können, wenn die Reaktionsvorschrift verändert und von anderen Reduktionsmitteln mehr eingesetzt wird. Dabei haben die Produkte allerdings ein anderes Erscheinungsbild.

Bei Vergrößerung des OAm Volumens auf 0.50 mL (1.6 mmol) verändert sich die Spitzengröße verglichen zur Standardprobe (0.1 mL OAm) kaum, die NiPt-Spitzen sind nur minimal größer. Der Anteil der DRs mit einer Metallspitze ist dabei allerdings höher (60.5 %) als bei der Standardprobe (20.5 %) und entspricht etwa der Anzahl der DRs mit einer Metallspitze bei den eingesetzten Nickelspitzen (58 %). Das zeigt, dass größere Mengen OAm eine zusätzliche Nukleation von Platin unterdrücken, wahrscheinlich aufgrund der Ligandenfunktion von OAm,^[24, 250] ansonsten aber kaum weitere Auswirkungen haben. Ein leicht unterdrücktes Metallwachstum konnte auch schon bei der Reaktandenvariation mit OAm bei der Herstellung von reinem Platin und Nickel beobachtet werden. Der Einfluss des OAm-Volumens zeigte sich auch anhand der XRD-Daten. Die Standardprobe besitzt einen relativen Platinanteil von 58 % verglichen mit 54 % Platinanteil für die Probe, hergestellt mit 0.50 mL OAm. Die Probe ohne eingesetztes OAm besitzt in der Legierung einen geringen relativen Platinanteil mit 25 %.

OAm kann statt DPE als Lösungsmittel bei der NiPt-Synthese verwendet werden. Es zeigte sich innerhalb einer anderen Probenreihe, dass die Spitzen im Vergleich zu einer Standardreaktion (in DPE, mit 0.1 mL OAm) in OAm als Lösungsmittel größer wurden. Statt 10.6 ± 1.4 nm in der Standardprobe besaßen die Metallspitzen eine Größe von 12.9 ± 1.5 nm, erschienen aber weniger facettiert. Es konnten in der Probe mit OAm als Lösungsmittel aber nur 86 detaillierter ausgewertet werden, da die Partikel oft übereinander lagen. Das könnte den Anteil der DRs ohne Metallspitze mit 15 % verglichen zu der Standardprobe mit 3 % der DRs ohne Metallspitze fälschlich vergrößert haben, da besonders die Partikel ohne Metallspitze vereinzelt vorlagen. Ähnlich wie bei der Verwendung von 0.5 mL OAm bei der Synthese war der Anteil der DRs mit zwei oder mehr Metallpartikeln mit 27 % geringer als für die Standardprobe mit 51 % und war damit der eingesetzten Nickelprobe (15.5 %) ähnlicher. Das XRD-Diffraktogramm der Probe mit OAm als Lösungsmittel in der Synthese wird dominiert von den Reflexionen des NiPt, gleichzeitig sind die Reflexionen des CdS kaum erkennbar. Der relative Anteil von Platin ist für diese Probe mit 56 % geringer als für die Standardprobe mit 65 %. Die genaue Ursache dafür ist unbekannt. Auch hier scheint OAm eine Nukleation von Platin am CdS des DRs zu unterdrücken.

Bei der Verwendung von nur OAm als Lösungsmittel mit und ohne HDD, sowie ohne OAc für beide Reaktionen, ist ebenfalls eine Veränderung an den Spitzen erkennbar. Allerdings konnte in den XRD-Diffraktogrammen kein NiPt beobachtet werden. Einerseits war das Signal-Rausch-Verhältnis besonders für die Probe ohne HDD gering, andererseits wären dünne Schalen von NiPt wahrscheinlich nicht erkennbar. Die Standardprobe (0.1 mL

OAm und 0.1 mL OAc) besitzt eine NiPt-Reflexion im XRD und hat einen relativen Platinanteil von 65 % in der Legierung. Der Spitzendurchmesser der Strukturen in beiden Proben (mit bzw. ohne HDD) hat von 7.3 ± 0.8 nm für die Nickelspitzen auf 6.6 ± 1.0 nm bzw. 6.5 ± 0.9 nm abgenommen. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei den erhaltenen Partikeln der Standardreaktion in der Probenreihe gemacht, wo der Durchmesser auf 6.3 ± 1.2 nm abgenommen hat. Diese Probenreihe wurde mit einem anderen Gebinde der Nickelvorläuferverbindung hergestellt (Vgl. Kapitel 5.4.3.2), daher haben sowohl die DRs der Standardprobe als auch die der Proben in OAm mit bzw. ohne HDD viele Platinpartikel an den Seitenflächen der DRs. In der Probe mit HDD lagen weniger DRs mit mehr als zwei Metallpartikeln mit 78 % im Vergleich zu der Probe ohne HDD mit 88 % vor. Es scheint also möglicherweise ein Einfluss von HDD vorgelegen zu haben, auch wenn OAc nicht vorhanden war. Die Standardprobe hatte ähnlich viele DRs mit mehr als zwei Metallpartikeln (76.5 %), allerdings etwa 10 % mehr DRs mit zwei Metallspitzen. Auch an dieser Stelle wurden trotz des Weglassens bestimmter Chemikalien ähnliche Partikel erhalten wie für eine Standardsynthese, allerdings unterscheiden sich die Produkte leicht. Insgesamt scheint OAm in einem gewissen Volumenrahmen einen positiven Effekt auf das Unterdrücken von zusätzlicher Platinnukleation an der DR-Oberfläche zu haben.

Octylamin und Stearinsäure Um zu untersuchen, inwiefern die funktionellen Gruppen Amin, Carbonsäure und die Doppelbindungen von OAc und OAm in der Reaktion relevant sind, wurden in einer Reaktion einerseits nur OAc durch Stearinsäure, was bis auf die Doppelbindung identisch zu OAc ist, und andererseits in einer weiteren Reaktion zusätzlich noch OAm durch ODA ersetzt. In allen Fällen haben sich die Spitzen verändert. Die Spitzengröße war in allen Fällen ähnlich, allerdings kamen teilweise bimodale Spitzengrößenverteilungen vor, die den Vergleich der Spitzengrößen zwischen den Reaktionsansätzen erschweren. Die durchschnittliche Spitzenzahl erhöhte sich durch den Wechsel auf die gesättigte Carbonsäure, insbesondere bei der Kombination der gesättigten Carbonsäure und des gesättigten Amins. Während nach der Standardreaktion (OAc, OAm) 33 % der DRs zwei und 1.5 % der DRs mehr als zwei Metallpartikel haben, haben bei der Synthese mit Stearinsäure 41.5 % der DRs zwei und 23.5 % der DRs mehr als zwei Metallpartikel. Bei der Verwendung von Stearinsäure und ODA innerhalb einer Reaktion stieg die durchschnittliche Spitzenzahl pro DR weiter, sodass 29 % der DRs zwei und 60.5 % der DRs mehr als zwei Metallpartikel hatten. Bei den Reaktionen mit Stearinsäure und mit Stearinsäure in Kombination mit ODA besitzen viele DRs Platinpartikel entlang der Oberfläche.

Obwohl die Stoffmengen der Amine und Carbonsäuren in allen Fällen gleich waren, scheinen die gesättigten Carbonsäuren bzw. Amine die DR-Oberfläche möglicherweise stärker angegriffen zu haben, sodass es dort zu Platinnukleation kam. Die gesättigten Moleküle

könnten die Oberfläche der DRs aufgrund ihres geringeren sterischen Anspruchs eventuell dichter besetzen und dort zu stärkeren Schäden durch Ätzen führen. Gleichzeitig wäre anzunehmen, dass eine stärkere Besetzung der Oberfläche zu weniger Platinnukleation führen könnte. Die Partikel, hergestellt nach Standardsynthese, hatten mit 74 % einen ähnlich hohen relativen Platinanteil in der Legierung wie die Partikel, hergestellt mit Stearinsäure, mit 72 %. Zu der Probe, hergestellt mit Stearinsäure und ODA, kann anhand der XRD-Daten keine Aussage zum Platinanteil in der Legierung gemacht werden, weil das Diffraktogramm von Reflexionen überlagert wird, die wahrscheinlich zu ODA gehören. Anhand der hier diskutierten Beobachtungen lässt sich annehmen, dass die Doppelbindung an OAc und OAm eher eine untergeordnete Rolle bei der Reaktion spielt.

Platinvorläuferverbindung Die Menge der Platinvorläuferverbindung $\text{Pt}(\text{acac})_2$ wurde ebenfalls innerhalb einer Probenreihe variiert und der Einfluss der Variation auf die NiPt-Spitzen untersucht. Die dazugehörigen Daten sind in Abbildung A.27 dargestellt. Es wurden Mengen von 3 mg bis 60 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0.008 mmol bis 0.15 mmol) eingesetzt. Abbildung A.27a zeigt die Spitzengröße abhängig von der eingesetzten Menge der Platinvorläuferverbindung. Erkennbar ist, dass sich die Spitzengröße bis 15 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0.038 mmol) kaum ändert. Die Probe, hergestellt mit 7 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0.02 mmol), was der eingesetzten Standardmenge entspricht, hat einen leicht geringeren Spitzendurchmesser mit 6.6 ± 1.4 nm als die anderen hergestellten Proben, wobei es sich hierbei wahrscheinlich um einen Ausreißer handelt. Zwischen verwendeten 30 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0.076 mmol) und 60 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ steigt die Spitzengröße auf bis zu 9.6 ± 1.1 nm an, wobei der Verlauf der Spitzengrößen optisch einer Sättigungsfunktion ähnelt. Für die Probe, hergestellt mit 60 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$, konnten nur 59 DRs ausgewertet werden, weil viele Metallpartikel oft nicht einzelnen DRs zugeordnet werden konnten. Die Metallspitzen, hergestellt mit 60 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$, waren unregelmäßig geformt.

Abbildung A.27b zeigt den Anteil DRs mit einer bestimmten Spitzenanzahl abhängig von der eingesetzten Menge $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Im Schnitt nimmt mit zunehmender Menge der Platinvorläuferverbindung der Anteil der DRs mit einzelnen Metallspitzen ab und der Anteil der DRs mit zwei oder mehr Metallspitzen zu. Dabei scheint die Probe, hergestellt mit 3 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$, einen Ausreißer darzustellen. In der Probe (3 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$) sind mehr DRs mit nur einer Metallspitze, als bei den eingesetzten Nickelspitzen beobachtet werden konnten. Aufgrund der vorherigen Beobachtungen bezüglich der eingesetzten Mengen von OAc und HDD, ist davon auszugehen, dass zu große Mengen ungebundenes OAc bzw. Oleat durch die geringe Menge der Platinvorläuferverbindung hier wahrscheinlich keine Rolle gespielt haben. Einerseits sollten sich große Mengen von ungebundenem OAc bzw. Oleat, anhand vorheriger Beobachtungen, im Gegenteil eher in einer verstärkten Nukleation von Platin an den Seitenflächen der DRs äußern. Andererseits wurde bei den Ätzversuchen

in Kapitel A.5.3, falls es zu Ätzprozessen kam, eine Abnahme der Zahl von DRs mit zwei Metallspitzen beobachtet. Dabei ging das dort allerdings auch mit einer Zunahme des Anteils von DRs ohne Metallspitze und der Abnahme des Spitzendurchmessers einher. Das deutet ebenfalls darauf hin, dass hier wahrscheinlich keine ausgeprägteren Ätzprozesse für den höheren Anteil DRs mit einer Metallspitze verantwortlich sind, sondern es sich hier um einen Ausreißer handelt.

In Summe kann anhand der Daten in den Abbildungen A.27a und A.27b ähnliches beobachtet werden, wie bereits für Platin in Kapitel A.3.2.2 und Nickel in Kapitel A.4.2, nämlich, dass die Spitzengröße und der Anteil DRs mit zwei und mehr Metallspitzen mit größerer Vorläufermenge zunimmt, während der Anteil von DRs ohne Metallspitze und teilweise auch der Anteil DRs mit einer Metallspitze abnimmt.

Abbildung A.27c zeigt eine Auftragung des relativen Platinanteils in der Legierung entsprechend dem Gesetz von Vegard abhängig von der eingesetzten Platinmenge. Der Platinanteil nimmt von anfänglich 46 % bis hin zu einem Anteil von 70 % zu, wobei der Verlauf der Kurve scheinbar einer Sättigungsfunktion folgt. Damit eignet sich die Platinvorläufermenge, um in einem gewissen Rahmen den relativen Platinanteil in der NiPt-Legierung zu steuern. In der Literatur konnte bei der gleichzeitigen Reduktion von Nickel und Platin und der Bildung der Nickel-Platin Legierung der Platinanteil in der Legierung ebenfalls über das Verhältnis von der Platin- zur Nickelvorfürverbindung gesteuert werden.^[56] Gleichzeitig lag bei 60 mg eingesetzter Platinvorläuferverbindung eine Schulter bei der Reflexion des NiPt vor, welches vermutlich auf unlegiertes Platin zurückzuführen ist. Bei Berücksichtigung der ungleichmäßig geformten Spitzen könnte das auf eine separate Platinphase an den Spitzen hindeuten. Ähnliches konnte bei großen Platinmengen bei der Herstellung von PtAu-Nanopartikeln unter der Verwendung von Goldnanopartikeln als Saat-Partikel beobachtet werden, wobei dort ein Bildungsmechanismus nach Stranski-Krastanov (Vgl. Kapitel 2.2 in der Theorie) angenommen wurde.^[39]

Reaktionstemperatur Bei der Variation der Reaktionstemperatur zwischen 180 °C bis 250 °C und der Analyse des Einflusses der jeweiligen Reaktionstemperatur auf die NiPt-Bildung zeigte sich, dass Temperaturen unter 200 °C (hier 180 °C) nicht geeignet sind, um NiPt herzustellen. In der Temperaturvariation von purem Platin und Nickel (Kapitel A.3.2.2 und A.4.2) konnte beobachtet werden, dass dort die Reaktion ebenfalls erst ab 200 °C quantitativ beginnt. Daher erscheint es sinnvoll, dass bei der Abscheidung von Platin auf Nickel ebenfalls 200 °C benötigt werden. Zwischen 200 °C und 220 °C Reaktionstemperatur sind die erhaltenen NiPt-Spitzen sehr ähnlich, die Spitzengröße ist mit 5.9 ± 1.4 nm nach Synthese bei 200 °C und mit 5.7 ± 0.9 nm bei 220 °C nahezu gleich. Die NiPt-Spitzen sind dabei kleiner als die der eingesetzten DRs mit Nickelspitzen mit 6.8 ± 0.7 nm. Eine genaue Ursache ist unbekannt, möglicherweise war der Durchmesser-

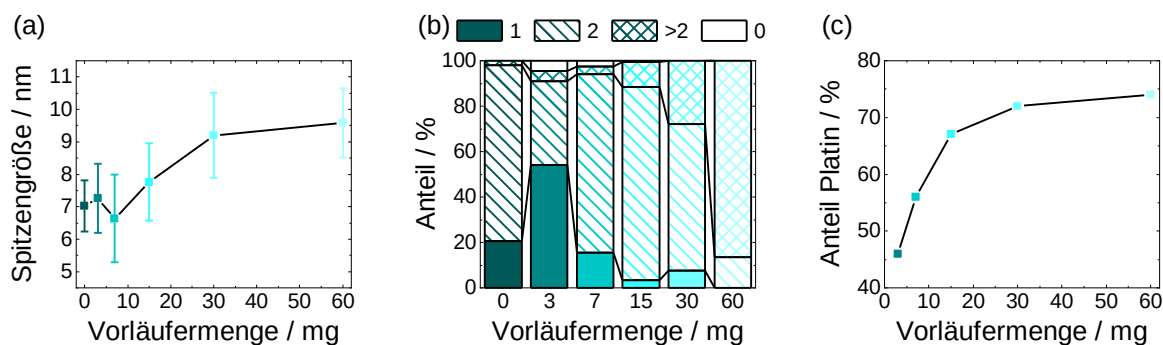


Abbildung A.27. (a) Die Spitzengröße und (b) der Anteil DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl für die DRs mit NiPt-Spitzen abhängig von der eingesetzten Menge der Platinvorläuferverbindung $\text{Pt}(\text{acac})_2$ sowie wie für die eingesetzten DRs mit Nickelspitzen. Für die Probe mit 60 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ konnten nur 59 Partikel ausgewertet werden. (c) Der Anteil Platin in der NiPt-Legierung entsprechend dem Gesetz von Vegard von NiPt-Spitzen auf DRs abhängig von der eingesetzten Menge der Platinvorläuferverbindung $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

zuwachs durch das NiPt an der finalen Spitze nicht so groß wie der Durchmesserverlust durch den Abbau der Oxidschicht des Nickels, sodass die NiPt-Spitzen kleiner sind. Der Anteil der DRs mit zwei Metallspitzen entspricht für die Probe mit 200 °C Reaktionstemperatur etwa dem der eingesetzten DRs mit Nickelspitzen, während die Probe mit 220 °C Reaktionstemperatur 10 % mehr DRs mit zwei Metallspitzen besitzt. Der relative Platinanteil in der NiPt-Legierung beträgt bei 200 °C und 220 °C Reaktionstemperatur in beiden Fällen 63 %. Die NiPt-Spitzen in der Probe mit 250 °C Reaktionstemperatur sind ungleichmäßig geformt und teilweise verzweigt, was bei dem Wachstum von Platin auf DRs ohne Nickelspitzen nicht beobachtet werden konnte. Die NiPt-Spitzen waren teilweise vernetzt und es war nicht eindeutig bestimmbar, ob die Verzweigungen zu der jeweiligen Spitze gehören oder zu separat nukleierten Platinpartikel, die nur in der Nähe waren. Daher wurden die Partikel dieser Probe nicht bezüglich ihrer Spitzengröße und -anzahl pro DR ausgewertet. Es lag ein leicht höherer Platinanteil für die Probe, die bei 250 °C hergestellt wurde, in der NiPt-Legierung mit 69 % vor. Im XRD-Diffraktogramm war zusätzlich eine Schulter erkennbar, die der (111)-Reflexion von unlegiertem Platin zugeordnet wurde, sodass es sich bei den Auswüchsen der Spitzen möglicherweise um reines Platin handelt. Möglicherweise findet die Reduktion und Nukleation von Platin bei 250 °C zu schnell statt, um facettierte NiPt-Spitzen zu bilden, sodass viel Platin unlegiert an den Spitzen wächst.

Lösungsmittel Es wurde statt DPE neben den bereits diskutierten Versuchen mit OAm auch ODE als Lösungsmittel eingesetzt, um den Effekt eines nicht-koordinierenden Lösungsmittels zu untersuchen. Die NiPt-Spitzen sehen bei den beiden Lösungsmitteln nahezu identisch aus und sind auch nahezu gleich groß mit 8.2 ± 1.5 nm für die Standard-

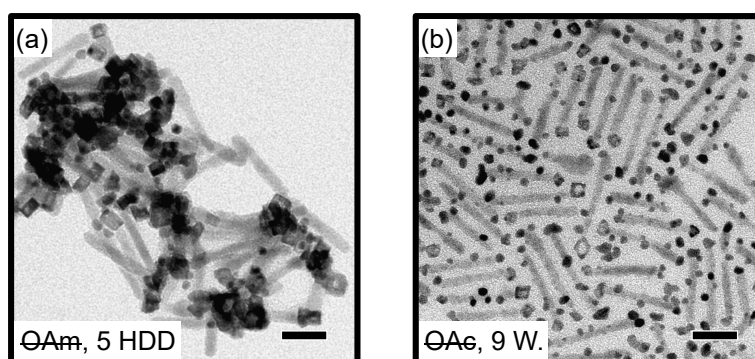


Abbildung A.28. TEM-Aufnahmen von (a) DRs mit NiPt-Spitzen, hergestellt ohne OAm, dafür mit fünffacher Menge HDD und (b) DRs mit NiPt-Spitzen, hergestellt ohne OAc, mit Nickelspitzen, die neun Wochen (9 W.) alt waren (Maßstabsbalken 20 nm).

probe aus DPE und mit 8.0 ± 1.1 nm für Probe mit ODE als Lösungsmittel. Der Anteil der DRs ohne und mit zwei Metallspitzen ist ebenfalls fast gleich, nur der Anteil der DRs mit mehr als zwei Metallpartikeln ist für die Probe mit ODE als Lösungsmittel mit 17.5 % höher als für die Standardprobe (DPE) mit 3 %. Während ein koordinierendes (DPE) und ein nicht-koordinierendes (ODE) Lösungsmittel in beiden Fällen zu der Bildung von NiPt führt, scheint ein nicht-koordinierendes Lösungsmittel die Nukleation von Platin an den Seiten der DRs zu begünstigen. Das wurde auch schon während der Analyse der Auswirkungen verschiedener Parameter und Reaktanden beim Platinwachstum in Kapitel A.3.2.2 beobachtet. Auch wenn die Metallspitzen für beide der hier untersuchten Proben nahezu gleich erscheinen, hat die Probe mit ODE als Lösungsmittel mit 69 % einen höheren relativen Platinanteil in der Legierung als die andere Probe (DPE) mit 54 %. Möglicherweise fand auf den Nickelspitzen in ODE ebenfalls eine ausgeprägtere Platinnukleation statt, was den relativen Platinanteil in der Legierung ähnlich wie bei der Vergrößerung der Menge der Platinvorläuferverbindung erhöhte.

Alterung Bei der Herstellung von NiPt-Spitzen sollte auch das Alter der Nickelspitzen berücksichtigt werden. Bei der Probe in Abbildung 5.20a in Kapitel 5.4.3.2 wurde vier Wochen nach der Synthese der entsprechenden Nickelspitzen auf den DRs Platin abgeschieden. Für die Reaktion in Kapitel 5.4.3.2 wurde OAc weggelassen, daher entstand kein NiPt und Platin nukleierte an den Seitenflächen der DRs. Die DRs mit Nickelspitzen wurden über den gesamten Zeitraum dunkel und gekühlt gelagert. Neun Wochen nach der Herstellung der Nickelspitzen wurde der Versuch aus Abbildung 5.20a wiederholt, also ebenfalls eine Synthese ohne OAc durchgeführt, und die Probe in Abbildung A.28b erhalten. Während auch viele DRs Platinpartikel an den Seiten haben, hier 86 % statt 99.5 % mehr als zwei Metallpartikel für die Probe in Abbildung 5.20a, scheinen sich hier auch die Nickelspitzen verändert zu haben, was bei der Probe in Abbildung 5.20a nicht

der Fall war. Die Spitzengröße befindet sich für die Probe hier zwischen Maxima der bimodal verteilten Spitzengröße der Probe in Abbildung 5.20a.

Das XRD-Diffraktogramm ist dominiert von Signalen des Metalls. Die erkennbaren Reflexionen besitzen nahezu die gleiche Position wie die (111)-Reflexion der Platin-Referenz. Mittels dem Gesetz von Vegard würden in diesem Fall Platingehälter von über 90 % in der NiPt-Legierung vorliegen. Ob daher die Reflexion tatsächlich von NiPt und Platin oder nur von Platin verursacht werden, ist daher unklar. Dennoch zeigte sich, dass das Alter der Nickelspitzen einen Einfluss auf beispielsweise die Oberfläche der Nickelspitzen haben könnte, was sich in deren Reaktionsverhalten zeigen würde. Dass Alterungseffekte bei nanoskopischen Nickelstrukturen auftreten könnten, wurde an Nickelnanodrähten bereits untersucht.^[214] Wie die Alterung an den Nickelspitzen auf DRs abläuft, ist noch zu untersuchen.

Zusammenfassung Parameter- und Reaktandenvariation Im Rahmen dieses Unterkapitels wurden zusammenfassend unterschiedliche Reaktionsparameter und Reaktanden untersucht und verschiedene Effekte beobachtet. Wie bereits in Kapiteln zuvor erkannt, hat OAc einen entscheidenden Einfluss darauf, dass die Oxidschicht des Nickels abgebaut werden kann. Es ist außerdem relevant für die Nukleation des Platins und damit verbunden der Anteile von DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl, wobei sowohl kein OAc als auch größere Mengen OAc zu vermehrter Platinnukleation an den Seiten der DRs nach Luftkontakt führen können. OAc ist für die Bildung der NiPt-Spitzen unter den Standardreaktionsbedingungen nötig, wobei bei OAc die Carbonsäure-Gruppe die entscheidende ist. Größere Mengen OAc können eventuell auch den Anteil Platin in der NiPt-Spitze erhöhen.

Das Reduktionsmittel HDD hat Einfluss auf die Spitzengröße und den Anteil DRs mit einer bestimmten Spitzenzahl. Ohne HDD findet mehr Platinnukleation an den Seiten der DRs statt und die Spitzen sind kleiner. Größere Mengen HDD sorgen für weniger zusätzliche Nukleation von Platin an den DRs. Ohne HDD ist außerdem der Platinanteil in der Legierung höher.

OAm ist für die Bildung von NiPt notwendig, wobei dabei primär die Amin-Gruppe relevant ist. Einerseits aufgrund seiner Funktion als Base und der damit verbundenen Deprotonierung von OAc, gleichzeitig ist OAm ein Reduktionsmittel für Platin und hat als Ligand einen Einfluss auf die Anzahl Spitzen auf den DRs. OAm ist außerdem als Ligand notwendig, um ein Verkleben der NiPt-Spitzen zu verhindern. Ohne OAm ist der Platinanteil in der NiPt-Legierung gering, sofern überhaupt eine NiPt-Legierung gebildet wird.

Die Menge der Platinvorläuferverbindung hat Einfluss auf sowohl die Spitzengröße, die Spitzenzahl auf den DRs und als auch den relativen Anteil des Platins in der NiPt-

Legierung. Für das Wachstum von NiPt werden mindestens 200 °C benötigt, allerdings behindern zu hohe Reaktionstemperaturen (250 °C) das Wachstum von facettierten NiPt-Spitzen. Als Lösungsmittel sollte ein koordinierendes Lösungsmittel verwendet werden, weil es einen Einfluss auf die Spitzenzahl und Spitzengröße hat, wobei eine vollständige Ersetzung von DPE durch OAm möglich ist. Zuletzt sollte das Alter der Nickelspitzen beachtet werden, weil es Einfluss auf die Reaktionsprodukte haben könnte.

Sollen DRs mit NiPt-Spitzen hergestellt werden und dabei maximal viele DRs exakt eine Metallspitze besitzen, sollten anhand der hier erhaltenden Daten folgende Chemikalien eingesetzt werden: Es werden 0.10 mL OAc (0.32 mmol), 172 mg HDD (0.666 mmol), 10 mL Diphenylether, 0.50 mL OAm (1.6 mmol) und 7 mg Pt(acac)₂ (0.02 mmol) eingesetzt, wobei in der Parametervariation bei 3 mg Pt(acac)₂ der höchste Anteil an DRs mit einer Spitze beobachtet wurde. Da die Probe als Ausreißer behandelt wurde, wurde sie hier trotzdem nicht berücksichtigt. Die Reaktion sollte bei 200 °C für 7 min erfolgen. Die verwendeten Nickelspitzen sollten nicht deutlich älter als einen Monat sein. Im Vergleich zur Standardsynthese sollte die Menge des HDD und des OAm um das Fünffache vergrößert werden. Aus den vorherigen Kapiteln ist außerdem bekannt, dass die Verwendung von DRs mit Nickelspitzen ohne Oxidschicht ebenfalls zu weniger Nukleation von Platin an den Seiten der DRs führt. Daher sollten, wenn möglich, DRs mit Nickelspitzen verwendet werden, die unter inerten Bedingungen aufgearbeitet und gelagert wurden.

A.5.5. Zusätzliche Abbildungen zur Katalyse

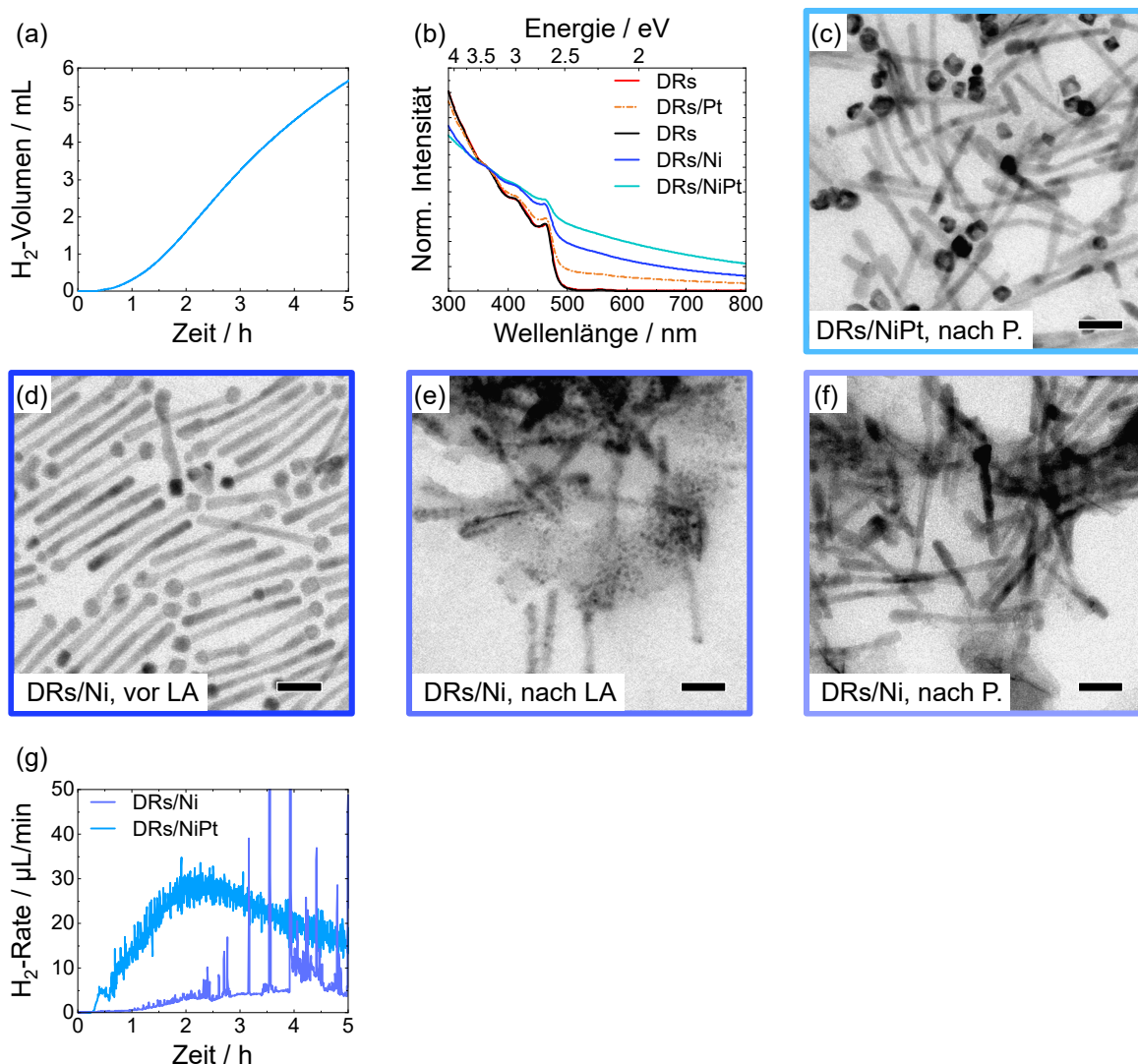


Abbildung A.29. (a) Absolutes Wasserstoffvolumen über die Zeit der Photokatalyse. (b) Extinktionsspektren, normiert auf die Wellenlänge der in der Photokatalyse verwendeten LED mit 365 nm, von DRs mit und ohne Platinspitze, die in Hentschel *et. al*^[37] verwendet wurden (rot bzw. orange) und je eine TEM-Aufnahme in Abbildung 5.29a bzw. 5.29c in Kapitel 5.6 gezeigt ist. Zusätzlich die entsprechend normierten Extinktionsspektren der DRs ohne (schwarz), mit Nickelspitzen (blau) und mit NiPt-Spitzen (grün-blau), die in Kapitel 5.23 untersucht wurden. (c) TEM-Aufnahme der DRs mit NiPt-Spitzen nach der Photokatalyse (nach P.). DRs/Ni (d) vor dem LA, (e) nach dem LA und (f) nach der Photokatalyse (nach P.) (Maßstabsbalken 20 nm). Die Präparation der Proben für die Untersuchung mittels TEM aus dem wässrigen Medium erfolgte wie in Kapitel 4.8.10 beschrieben. (g) Wasserstoffproduktionsrate für die DRs mit Nickel- und NiPt-Spitzen.

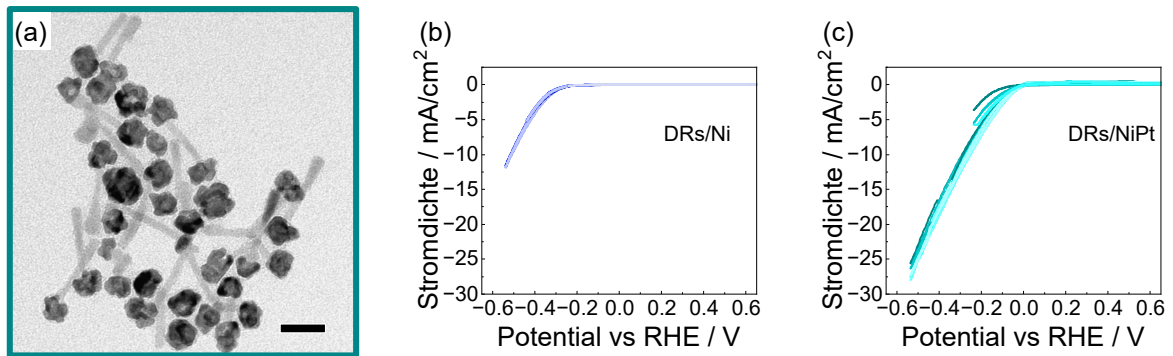


Abbildung A.30. (a) TEM-Aufnahme der für die CV-Messungen verwendeten DRs mit NiPt-Spitzen (Maßstabsbalken 20 nm). Die Partikel wurden in 98 % OAm hergestellt und besitzen eine Spitzengröße von 12.9 ± 1.5 nm. Es wurden nur 86 Metallspitzen ausgewertet. Dabei hatten 15 % der DRs keine Metallspitze. Es besaßen 21 % zwei Metallspitzen, 6 % der DRs hatten mehr als zwei Metallpartikel. Die Probe hatte entsprechend dem Gesetz von Vegard einen relativen Platinanteil von 56 % in der Legierung. CV-Messungen mit zunehmend breiteren Potentialbereichen beginnend zwischen -0.24 V bis 1.17 V vs. RHE bis hin zu -0.55 V bis 1.17 V vs. RHE für die DRs mit (b) Nickelspitzen und (c) NiPt-Spitzen zur Sicherstellung der Stabilität der Partikel in den untersuchten Potentialbereichen.

A.6. NiPt/Ni-Wachstum auf *Dot-in-a-Rod*-Nanostrukturen

A.6.1. Zusätzliche Informationen zum NiPt/Ni-Wachstum

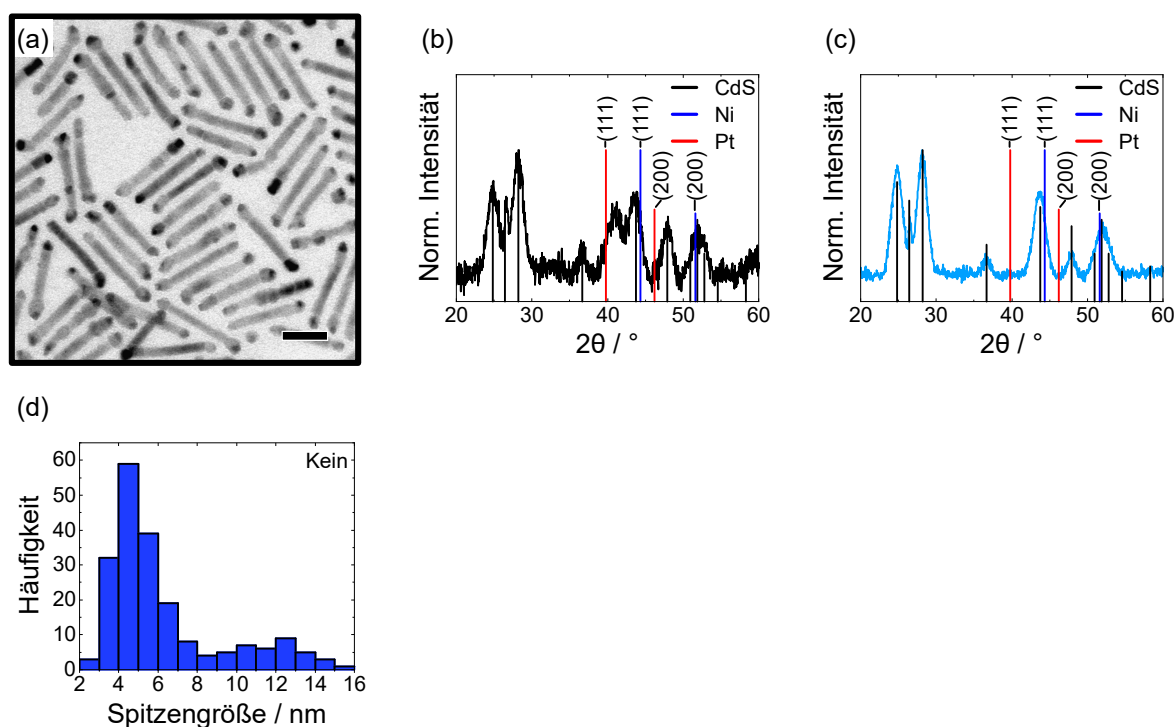


Abbildung A.31. (a) TEM-Aufnahme (Maßstabsbalken 20 nm) sowie (b) XRD-Diffraktogramm der CdSe/CdS/NiPt/Ni-DRs, hergestellt mit $\text{Ni}(\text{ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Anhand des Gesetzes von Vegard konnte ein Platingehalt von 72 % in der Legierung bestimmt werden. (c) XRD-Diffraktogramm von NiPt/Ni-Spitzen nach 22 min Reaktionszeit. Als Referenzkarten wurden für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802) verwendet. (d) Histogramm der Spitzengrößenverteilung für die DRs mit Nickel- und Platinvorläuferverbindung ohne die Zugabe von TOP.

Tabelle A.2. Aufgetragen sind der Innendurchmesser, die Schalendicke und der Anteil der Spitzen mit einer Kern/Schale-Struktur abhängig von der Reaktionszeit. Unmittelbar nach dem entnommenen Aliquot bei 2 min Reaktionszeit wurde TOP injiziert und dadurch das reine Nickelwachstum gestartet. Für das Aliquot bei 2 min wurden 200 Partikel ausgewertet, bei den anderen Zeitpunkten separat 100. Der Innendurchmesser wurde bei den Partikeln mit Kern/Schale-Struktur senkrecht zur Länge des DR an der optisch dicksten Stelle bestimmt. An gleicher Stelle wurde die Gesamtdicke bestimmt und der Innendurchmesser anschließend abgezogen sowie das Ergebnis halbiert, um die Schalendicke zu bestimmen. Die Schalendicke wurde in der Regel mittels Gauß-Funktion angepasst. Allerdings war für das Aliquot bei 5 min Reaktionszeit eine Gauß-Anpassung der Schalendicke nicht möglich, deshalb sind in Klammern die Mittelwerte inklusive Standardabweichung angegeben.

Zeit / min	Innendurchmesser / nm	Schalendicke / nm	Anteil Spitzen mit Kern/Schale-Struktur / %
2	2.9 ± 0.7	0	0
5	2.7 ± 0.4	- (0.9 ± 0.3)	40
10	2.8 ± 0.8	0.9 ± 0.2 (1.0 ± 0.4)	64
22	2.9 ± 0.8	1.0 ± 0.2 (1.0 ± 0.4)	72

A.6.2. Einfluss der Vorläufermengen auf das Wachstum der NiPt/Ni-Spitzen

A.6.2.1. Einfluss der Menge der Platinvorläuferverbindung

Um die Zusammensetzung der NiPt/Ni-Spitzen potentiell zu verändern, wurde im Folgenden die Menge der Platinvorläuferverbindung $\text{Pt}(\text{acac})_2$ variiert. Es wurden die Mengen 2.5 mg (0.0064 mmol), 5 mg (0.01 mmol) und 7 mg (0.02 mmol) verwendet. Alle drei Proben hatten den Injektionszeitpunkt von TOP bei 2 min. In den Abbildungen A.32a bis A.32c sind die TEM-Aufnahmen der Proben, hergestellt mit den jeweiligen $\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Mengen, dargestellt. Bei der Probe in Abbildung A.32c handelt es sich um die selbe Standardprobe, die bereits als bezüglich des TOP-Injektionszeitpunkts in Kapitel 5.5.2.2 untersucht wurde.

Bei allen drei Proben sind Kern/Schale-Spitzen erkennbar und sie weisen nebennuklierte Metallpartikel auf. Die Partikel der Probe, hergestellt mit 2.5 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$, weisen wie in Abbildung A.32d dargestellt einen kleineren Spitzendurchmesser auf, während die Partikel der Proben mit 5 mg und 7 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ähnliche Spitzengrößen besitzen, wobei die Probe mit 5 mg insgesamt eine leicht größere Spitzengröße hat. Für die Probe mit eingesetzten 5 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ sind auch in Abbildung A.32b teilweise Bereiche mit sehr großen Metallspitzen erkennbar. Werden die Kerndurchmesser der Kern/Schale-Spitzen der drei Proben anhand von 100 Spitzen verglichen, hat die Probe mit 2.5 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ mit 3.0 ± 0.5 nm den kleinsten Kerndurchmesser, gefolgt von der Probe mit 7 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ mit 3.4 ± 0.8 nm. Die Probe mit 5 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ hat einen Kerndurchmesser von 3.6 ± 0.8 nm, wobei hier im Vergleich zu den beiden anderen hier untersuchten Proben die sehr großen Metallspitzen nicht einbezogen werden konnten, weil wie bei der Probe in Kapitel 5.5.1 nicht ausgeschlossen werden konnte, dass der Kern bei den Metallspitzen statt NiPt metallischem Nickel entspricht. Die Schalendicke ist bei allen drei Proben ähnlich, mit 1.2 ± 0.2 nm für 2.5 mg und 1.2 ± 0.3 nm für 5 mg sowie 1.1 ± 0.3 nm für die Probe mit 7 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Damit wirkt sich die $\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Menge primär auf den Spitzenkern aus, was anhand der Beobachtung, dass sich nur im Kern Platin befindet, sinnvoll erscheint. Die Probe mit 5 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ist was die teilweise hohen Spitzengrößen angeht wahrscheinlich ein Ausreißer.

Beim Vergleich der Anteile der DRs mit entsprechender Spitzenzahl abhängig von der Menge $\text{Pt}(\text{acac})_2$ in Abbildung A.32e ist erkennbar, dass die Probe mit 2.5 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ den höchsten Anteil von DRs mit einer Metallspitze mit 62 % besitzt. Bei 5 mg und 7 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ist der Anteil der DRs mit einer Metallspitze mit 30 % bzw. 29 % sehr ähnlich. Die Menge der Platinvorläuferverbindung hat damit auch Einfluss auf die Zahl der Metallspitzen. Bei der Probe mit 2.5 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ besitzen von 100 DRs mit Metallspitze 63 % mindestens eine Kern/Schale-Spitze, während das bei 7 mg $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 87 % waren. Daraus kann geschlossen werden, dass mehr $\text{Pt}(\text{acac})_2$ nicht nur zu größeren Kernen, sondern eventuell auch zu einem höheren Anteil von Kern/Schale-Spitzen führt. Bei der Probe

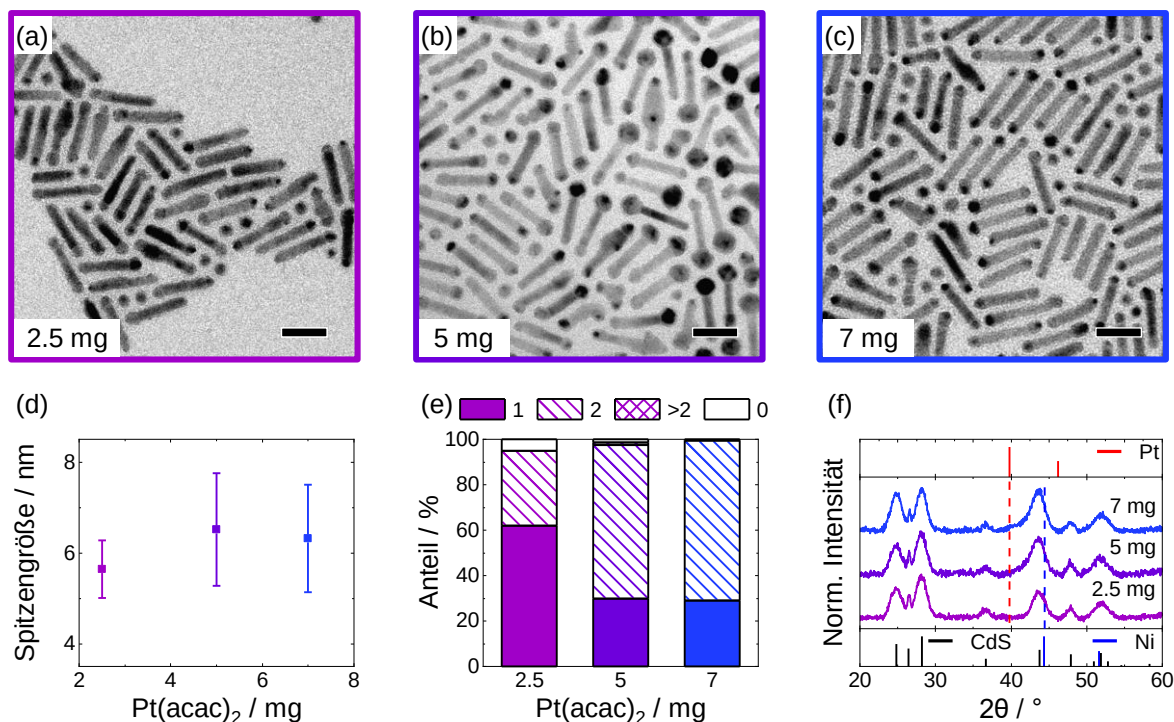


Abbildung A.32. (a)-(c) TEM-Aufnahmen der NiPt/Ni Spitzen, hergestellt mit den Pt(acac)₂-Mengen 2.5 mg, 5 mg und 7 mg (Maßstabsbalken: 20 nm). (d) Spitzengröße, (e) Anteile der DRs mit entsprechender Spitzenanzahl und (f) XRD-Diffraktogramme in Abhängigkeit von der eingesetzten Pt(acac)₂-Menge. In den XRD-Diffraktogrammen sind je die Position der (111)-Reflexion des Nickel und des Platin als gestrichelte Linien über die Diffraktogramme gelegt worden. Es wurden die Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802) verwendet.

mit 5 mg Pt(acac)₂ wurden wegen der großen Metallspitzen nur Spitzen mit deutlich erkennbarer Kern/Schale-Struktur analysiert und daher auch keine Statistik der DRs mit mindestens einer Kern/Schale-Spitze aufgestellt.

Beim Vergleich der XRD-Diffraktogramme in Abbildung A.32f ist erkennbar, dass alle drei Diffraktogramme große Ähnlichkeit aufweisen. Das Diffraktogramm der Probe, hergestellt mit 2.5 mg Pt(acac)₂, zeigt im Vergleich zu den anderen beiden Diffraktogrammen allerdings keine Schulter bei geringeren Winkeln als die (111)-Reflexion des Nickels und die (110)-Reflexion des CdS, sodass innerhalb der Probe mit 2.5 mg weniger NiPt zu sein scheint als bei den anderen beiden Proben. Während es sich hier um die selbe Standardprobe wie in Kapitel 5.5.2.2 mit einem relativen Platinanteil in der Legierung mit 54 % handelt, konnte die Schulter für die Probe mit 5 mg Pt(acac)₂ nicht angepasst werden. Ein geringe NiPt-Menge bei 2.5 mg Pt(acac)₂ deckt sich mit den vorherigen Beobachtungen. Die Veränderung der Extinktionsspektren der Proben korreliert mit dem in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Metallanteil in der Probe. Die Lebensdauern und QYs sind

wie bereits in Kapitel 5.5.2.2 beobachtet sehr ähnlich zueinander. Im folgenden Abschnitt wird auf den Einfluss der Menge der Nickelvorläuferverbindung eingegangen und mit den Auswirkungen der Menge der Platinvorläuferverbindung verglichen.

A.6.2.2. Einfluss der Menge der Nickelvorläuferverbindung

Als Gegenstück zu der untersuchten Menge der Platinvorläuferverbindung wurde im Folgenden der Einfluss der Menge der Nickelvorläuferverbindung $\text{Ni}(\text{acac})_2$ untersucht. Es wurden die Mengen 25 mg (0.097 mmol) und 50 mg (0.19 mmol) $\text{Ni}(\text{acac})_2$ verglichen. Abbildung A.33a und A.33b zeigen die TEM-Aufnahmen der Proben mit eingesetzten 25 mg bzw. 50 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$. Die Probe mit 50 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ entsprach der selben Standardprobe wie in Kapitel 5.5.2.2 und A.6.2.1. In den TEM-Aufnahmen ist erkennbar, dass beide Proben Spitzen mit Kern/Schale-Struktur aufweisen. In Abbildung A.33c ist erkennbar, dass die Spitzengröße bei eingesetzten 25 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ kleiner als bei 50 mg ist. Einerseits ist der Kerndurchmesser der Kern/Schale-Spitzen, bestimmt anhand 100 Spitzen wie zuvor beschrieben, mit 3.1 ± 0.9 nm bei 25 mg kleiner als bei 50 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit 3.4 ± 0.8 nm. Andererseits ist auch die Schale mit 0.7 ± 0.2 nm für 25 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ verglichen zu 1.1 ± 0.3 nm für 50 mg dünner. Dass eine verringerte Menge der Nickelvorläuferverbindung zu einer Verringerung von sowohl der Kerndurchmesser als auch der Schalendicken führt, ist aufgrund des Vorhandenseins von Nickel in allen Bereichen der Metallspitze sinnvoll.

Abbildung A.33d zeigt die Anteile der DRs mit der entsprechenden Zahl Metallspitzen. Bei der Verwendung von 25 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ haben 48.5 % der DRs eine Metallspitze, allerdings auch 16.5 % keine Metallspitze. Von den DRs mit mindestens einer Metallspitze haben von 100 Spitzen 66 % eine Kern/Schale-Struktur. In der Probe mit 50 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ haben nur 0.5 % der DRs keine metallische Spitze, dafür auch weniger nur eine Metallspitze (29 %). Es haben von 100 Spitzen 87 % eine Kern/Schale-Struktur, sodass die Menge $\text{Ni}(\text{acac})_2$ scheinbar auch Einfluss darauf hat, ob generell Kern/Schale-Spitzen gebildet werden. Das erscheint sinnvoll unter der Berücksichtigung, dass die Schale nur aus Nickel besteht.

Während die Extinktion im Extinktionsspektrum wie für DRs mit Metallspitzen zu erwarten im optisch sichtbaren Bereich durch das Metallwachstum anstieg, wurden sowohl die QY, als auch $\tau_{\text{ave,A}}$ von der $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -Menge beeinflusst, was bei der Variation der Menge der Platinvorläuferverbindung nicht beobachtet wurde. Die QY sank von 42 % für die DRs auf etwa 2 % für 25 mg und auf unter 1 % für 50 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$. $\tau_{\text{ave,A}}$ sank von 21.0 ns auf 4.5 ns für 25 mg und 2.9 ns für 50 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ab. Das lässt sich vermutlich darauf zurückführen, dass, im Vergleich zu der Analyse der Einflüsse der Parameter/Reaktanden zuvor, bei 25 mg Nickelvorläuferverbindung mehr DRs ohne Metallspitze vorhanden sind, die bei der PL eine große Rolle spielen.^[95]

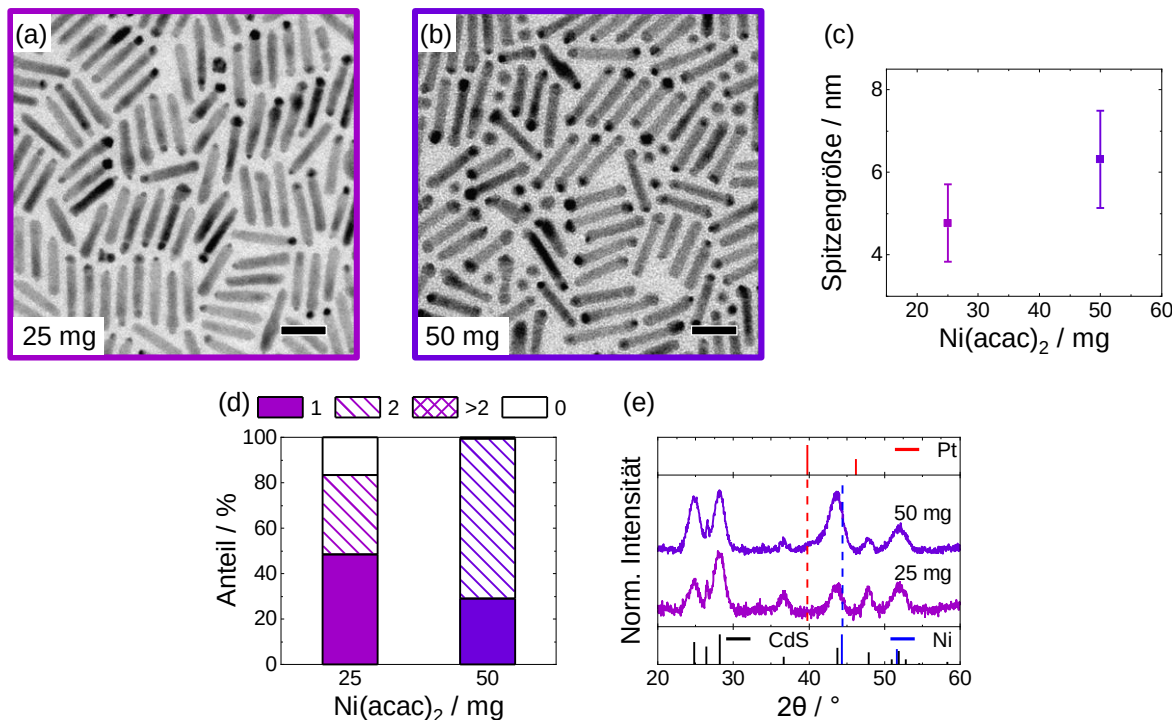


Abbildung A.33. TEM-Aufnahmen für die NiPt/Ni Spitzen, hergestellt mit (a) 25 mg und (b) 50 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (Maßstabsbalken: 20 nm). (c) Vergleich der Spitzengröße, (d) Anteile der DRs mit einer jeweiligen Spitzenzahl, (e) XRD-Diffraktogramme abhängig von der eingesetzten Menge des $\text{Ni}(\text{acac})_2$ der DRs mit NiPt/Ni-Spitzen. In den XRD-Diffraktogrammen sind je die Position der (111)-Reflexion des Nickel und des Platin als gestrichelte Linien über die Diffraktogramme gelegt worden. Es wurden die Referenzkarten für CdS (ICSD-PDF-Nr.: 00-041-1049), für Nickel (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0850) und für Platin (ICSD-PDF-Nr.: 00-004-0802) verwendet.

Abbildung A.33e zeigt die XRD-Diffraktogramme für die Proben mit den unterschiedlichen Mengen der Nickelvorläuferverbindung. Die überlagerten (110)-Reflexion des CdS und (111)-Reflexion des Nickels haben bei 25 mg eingesetztes $\text{Ni}(\text{acac})_2$ eine geringere Intensität als bei 50 mg. Auch fehlt bei 25 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ aufgrund des geringen Anteils von Metallspitzen allgemein und Spitzen mit Kern/Schale-Struktur die NiPt(111)-Reflexion völlig. Bei der Probe mit 50 mg $\text{Ni}(\text{acac})_2$ handelte es sich um die selbe Standardprobe wie in Kapitel 5.5.2.2 und A.6.2.1 mit einem relativen Platinanteil von 54 %.

Beim Vergleich des Einflusses der Menge der Nickel- und der Platinvorläuferverbindung fallen Unterschiede und Gemeinsamkeiten auf. Gemeinsam haben die Ergebnisse der Variationen der Vorläuferverbindungs Menge, dass der Gesamtdurchmesser insbesondere der Durchmesser des Kerns der Kern/Schale-Spitzen bei Verringerung der Menge tendenziell sinkt. Das ist aufgrund des Vorhandenseins einer Legierung aus Nickel und Platin im Kern der Spitze sinnvoll. Gemeinsamkeit ist ebenfalls, dass die Zahl der Metallspitzen pro DR mit einer größeren Menge der jeweiligen Vorläuferverbindung im Schnitt zunimmt, ebenso wie der Anteil der Spitzen mit Kern/Schale-Struktur. Ist mehr der Vorläuferverbindung

vorhanden, könnten ähnlich wie bei reinem Platin oder Nickel generell mehr Nukleationskeime an den DRs entstehen.

Unterschiedlich ist, dass sich die optischen Eigenschaften besonderes bei der Variation der Menge der Nickelvorläuferverbindung verändern, was wahrscheinlich primär auf den größeren Anteil von DRs ohne Metallspitze bei der Verwendung von weniger $\text{Ni}(\text{acac})_2$ zurückgeführt werden kann. Die Dicke der Nickelschale lässt sich primär über die Menge der Nickelvorläuferverbindung steuern, was sinnvoll erscheint unter Berücksichtigung, dass die Schale nur aus Nickel besteht. Hier wurde allerdings nur eine Verringerung der Menge des $\text{Ni}(\text{acac})_2$ untersucht, nicht aber die Vergrößerung der Menge. Ob die Schalendicke mit der Vergrößerung der Menge der Nickelvorläuferverbindung ebenfalls vergrößern lässt, lässt sich daher an dieser Stelle nicht bestätigen und wäre potentiell eine interessante Fragestellung für künftige Experimente.

Danksagung

Abschließend würde ich mich gerne bei einigen Menschen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben. Ich bedanke mich bei

- Prof. Dr. Alf Mews für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe meinen wissenschaftlichen Fragestellungen bezüglich DRs uneingeschränkt nachzugehen, der Betreuung meiner Forschung im Allgemeinen und für die unzähligen Konferenzen, die ich besuchen durfte,
- Prof. Dr. Wolfgang Parak für die Übernahme des Zweitgutachtens der Dissertation,
- Prof. Dr. Michael Fröba für die Betreuung im Rahmen des Graduiertenkollegs,
- PD Dr. Tobias Vossmeier für die Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs,
- PD Dr. Tobias Kipp für den physikalischen Beistand, der Geduld beim Erstellen der Veröffentlichung und die witzigen Gespräche,
- Prof. Dr. Dorota Koziej für die Kooperation bezüglich der HERFD-XANES-Messungen,
- Dr. Charlotte Ruhmlied für die tolle Zusammenarbeit, dem immer offenen Ohr, der unstillbaren Begeisterung für die Forschung und dafür, ein großartiges Vorbild für Frauen in der Wissenschaft zu sein,
- Dr. Christian Strelow für die Antworten auf die diversen spektroskopischen Fragen,
- Dr. Hauke Heller für seine wertvollen Tipps bei der Herstellung von Metallnanopartikeln,
- René Rudolph und Viktoria Amroudi für ihre Beiträge im Rahmen ihrer Bachelorarbeit und für ihr Vertrauen diese bei mir zu erstellen,
- René Rudolph, Julian Schattschneider und Moritz Wehrmeister für ihre Beiträge im Rahmen von Praktika,
- Julia Voß für die elektrochemischen Messungen und die Auswertung der Daten,
- Dr. Sebastian Hentschel für die photokatalytischen Messungen, die tolle Zeit und die wissenschaftlichen Gespräche,

- Dr. Lars Klemeyer für die Aufnahme und Auswertung der HERFD-XANES-Daten,
- Stefan Werner für die unzähligen TEM-Aufnahmen und seine Geduld dabei, mir bei dem Erstellen von eigenen TEM-Aufnahmen zu helfen und Andrea Köppen für das Aufnehmen der diversen HRTEM-Daten,
- Dennis Bonatz für das Erstellen von XRD-Daten,
- Thorsten Mix für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie für die Hilfe bei der Auswertung der NMR-Daten,
- Stefan Werner, Charis Schlundt und Nina Schober für die XRD-Messungen,
- Dr. Sönke Wengler-Rust für seine Hilfe bei den GC-Messungen,
- Dr. Charlotte Ruhmlied, Cora Frost, Julian Schattschneider, Jennifer Schulz, Dr. Daniel Lengle und Dr. Jannik Rebmann für das Korrekturlesen dieser Arbeit,
- dem gesamten Graduiertenkolleg für den regen Austausch bei Konferenzen und Workshops,
- den Kollegen im Büro 244, erst mit Dr. Jannik Rebmann und Dr. Vincent Mittag, später mit Julia Voß und Konstantin Rehe, für die unzähligen witzigen Momente, tiefsinnigen Gespräche und den Rückhalt,
- den unzähligen tollen Kollegen, die mal Teil der Arbeitsgruppe waren oder sind, für ihre herzliche Aufnahme, für die tolle Stimmung in der Arbeitsgruppe, obwohl immer wieder neue Leute dazukamen, für die schlechten Witze, und für die Erinnerungen an Konferenzen, Ausflüge, Weihnachtsfeiern und für die versüßte Zeit im Labor,
- meiner Familie und meinen Freunden, die mich in der langen Zeit unterstützt und aufgebaut haben,
- zuletzt Christoph, der immer für mich da war, auch als meine Welt zerbrach und mir half, die Scherben wieder zusammen zu setzen.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Sofern im Zuge der Erstellung der vorliegenden Dissertationsschrift generative Künstliche Intelligenz (gKI) basierte elektronische Hilfsmittel verwendet wurden, versichere ich, dass meine eigene Leistung im Vordergrund stand und dass eine vollständige Dokumentation aller verwendeten Hilfsmittel gemäß der Guten wissenschaftlichen Praxis vorliegt. Ich trage die Verantwortung für eventuell durch die gKI generierte fehlerhafte oder verzerrte Inhalte, fehlerhafte Referenzen, Verstöße gegen das Datenschutz- und Urheberrecht oder Plagiate.

Hamburg, 22.08.2025

Ort, Datum

Unterschrift