

**Nukleations- und Wachstumsmechanismus von  
 $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln  
und ihre charakteristischen Eigenschaften**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
im Fachbereich Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Kirsten Ahrenstorf**

aus Niebüll

**Dezember 2007**



Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie an der Universität Hamburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Weller angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Weller

2. Gutachter: Prof. Dr. S. Förster

Disputation: 22. 02. 2008



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Organometallische Synthese von Nanopartikeln</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Nukleations- und Wachstumsmechanismus</b>	<b>7</b>
2.2.1 LaMer-Modell	7
2.2.2 Nukleationsprozess	8
2.2.3 Wachstumsprozess	12
<b>2.3 Magnetismus</b>	<b>17</b>
2.3.1 Dia- und Paramagnetismus	17
2.3.2 Ferromagnetismus	19
2.3.3 Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus	26
2.3.4 Magnetismus von Nanopartikeln	27
2.3.5 Magnetische Messungen	31
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>32</b>
<b>3.1 Synthese von Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikeln</b>	<b>32</b>
3.1.1 Chemikalien	32
3.1.2 Allgemeine Versuchsvorschrift	32
3.1.3 Nickel-Platin-Verhältnis	33
3.1.4 Reaktionszeit	33
3.1.5 Reaktionstemperatur	33
3.1.6 Stabilisatorkonzentrationen	34
3.1.7 Konzentration des Reduktionsmittels	34
3.1.8 Kontinuierliche Injektion	35
<b>3.2 Charakterisierungsmethoden</b>	<b>36</b>
3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie	36
3.2.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie	37
3.2.3 SQUID-Magnetometer	38
3.2.4 Infrarot-Spektroskopie	39
3.2.5 UV-Vis-Spektroskopie	39
3.2.6 Atomabsorptionsspektroskopie	39

3.2.7 Thermogravimetrie.....	40
3.2.8 Lichtstreuung.....	41
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>42</b>
<b>4.1 Organometallische Synthese von Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikeln</b> .....	<b>42</b>
4.1.1 Wahl der Stabilisatoren .....	42
4.1.2 Sphärische Ni <sub>x</sub> Pt <sub>1-x</sub> Nanopartikel .....	47
4.1.3 Stabilität der Ni <sub>x</sub> Pt <sub>1-x</sub> -Nanopartikel.....	53
4.1.4 Stabilität der kolloidalen Lösungen.....	53
4.1.5 Untersuchung der Stabilisator-Oberflächen-Bindung.....	54
4.1.6 Zusammenfassung.....	57
<b>4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter</b> .....	<b>58</b>
4.2.1 Nickel-Platin-Verhältnis.....	58
4.2.2 Reaktionszeit .....	65
4.2.3 Temperatur .....	66
4.2.4 Stabilisatorkonzentration.....	68
4.2.5 Reduktionsmittel .....	72
4.2.6 Zusammenfassung.....	74
<b>4.3 Untersuchung des Nukleations- und Wachstumsmechanismus</b> .....	<b>76</b>
4.3.1 Untersuchung des Partikelwachstums.....	76
4.3.2 Reaktionsordnung.....	80
4.3.3 Zusammenfassung.....	82
<b>4.4 Kontinuierliche Injektion</b> .....	<b>83</b>
4.4.1 Beginn der kontinuierlichen Injektion.....	85
4.4.2 Injektionsrate.....	88
4.4.3 Zusammenfassung.....	89
<b>4.5 Magnetische Eigenschaften der Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> -Nanopartikel</b> .....	<b>90</b>
4.5.1 Ni <sub>31</sub> Pt <sub>69</sub> -Nanopartikel.....	91
4.5.2 Ni <sub>45</sub> Pt <sub>55</sub> -Nanopartikel .....	92
4.5.3 Ni <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> -Nanopartikel.....	95
4.5.4 Ni <sub>71</sub> Pt <sub>29</sub> -Nanopartikel.....	98
4.5.5 Zusammenfassung.....	101

<b>4.6 Katalytische Eigenschaften der Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel</b> .....	<b>102</b>
4.6.1 Ni <sub>31</sub> Pt <sub>69</sub> -Nanopartikel auf Trägermaterialien .....	103
4.6.2 Ni <sub>31</sub> Pt <sub>69</sub> -Nanopartikel auf MgO-Träger .....	104
4.6.3 Ni <sub>31</sub> Pt <sub>69</sub> -Nanopartikeln auf γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Träger .....	109
4.6.4 Ni <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> -Nanopartikel im Rohrreaktor .....	114
4.6.5 Ni <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub> -Nanopartikel im Wabenkörper .....	117
4.6.6 Zusammenfassung .....	119
<b>5 Zusammenfassung</b> .....	<b>120</b>
<b>6 Summary</b> .....	<b>122</b>
<b>7 Literatur</b> .....	<b>124</b>
<b>8 Anhang</b> .....	<b>129</b>
8.1 Abkürzungsverzeichnis .....	129
8.2 Chemikalien .....	131
8.3 Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge .....	132
8.4 Danksagungen .....	137
8.5 Lebenslauf .....	139
8.6 Publikationen .....	140
8.7 Erklärung .....	141







# 1 Einleitung

Das Buch „Engines of Creation“ von K. Eric Drexler erregte nach seinem Erscheinen im Jahr 1987 großes Aufsehen, da es einen weltweiten Wohlstand und eine saubere Umwelt versprach. Es wurden selbstreproduzierende Nanoroboter beschrieben, die Zellreparaturen im menschlichen Körper vornehmen könnten. Andere Nanomaschinen könnten dagegen nahezu jede Ware herstellen und verursachen dabei fast keinen Abfall oder Treibhausgase<sup>[1, 2]</sup>.

Obwohl diese Zukunftsvisionen wohl eher unwahrscheinlich sind, ist das Interesse an der Nanotechnologie seitdem stark gestiegen. Dies lässt sich auf die zahlreichen realisierbaren Anwendungsmöglichkeiten zurückführen. Hierzu gehören z. B. Sensoren, Katalysatoren, Keramiken, Pigmente oder fotografische Materialien<sup>[3]</sup>. Doch bis eine Idee in eine Anwendung umgesetzt werden kann, vergehen meist viele Jahre, da zunächst eine intensive Grundlagenforschung zur Charakterisierung der neuartigen Eigenschaften der Nanomaterialien nötig ist.

Ein Nanometer, also ein Millionstel Millimeter, entspricht der Länge von zehn aufgereihten Wasserstoffatomen. Der Nanometerbereich liegt im Übergangsbereich zwischen Atomen und makroskopischen Strukturen. Während in der makroskopischen Welt die Gesetze der klassischen Physik dominieren, wird die Nanowelt durch die Gesetze der Quantenmechanik bestimmt.

Aufgrund ihrer Größe besitzen Nanopartikel ein anderes chemisches und physikalisches Verhalten als makroskopische Festkörper. Dies lässt sich im Wesentlichen auf zwei Ursachen zurückführen: Zum einen besitzen Nanopartikel eine große spezifische Oberfläche und zum anderen wird ihre Struktur der elektronischen Zustände durch den Größenquantisierungseffekt bestimmt.

Ein großer Teil der Atome eines Nanopartikels befindet sich aufgrund der geringen Partikelgröße auf der Oberfläche. Dieser Anteil steigt mit sinkendem Partikeldurchmesser. So befinden sich bei 10 nm großen Partikeln etwa 20 % der Atome an der Oberfläche, während es bei 2 nm großen Partikeln schon etwa 80 % sind. Da Oberflächenatome eine höhere Energie als interne Atome besitzen, zeichnen sich Nanopartikel im Vergleich zu einem makroskopischen Festkörper durch eine hohe Oberflächenenergie aus<sup>[4]</sup>.

Auch der Größenquantisierungseffekt ist eine Folge der geringen Partikelgröße. Nanopartikel sind in etwa so groß oder sogar kleiner als die Ausdehnung eines Elektron-Loch-Paares (Exiton). Daher ist bei Nanopartikeln häufig eine Verringerung des Exitonradius nötig, d. h.

die kinetische Energie der Ladungsträger wird erhöht. Hierdurch vergrößert sich die Bandlücke und die kontinuierlichen Energiebänder spalten in diskrete, quantisierte Energieniveaus auf. Mit sinkender Partikelgröße nimmt die Bandlücke zu. Aus diesem Grund verschiebt sich die Lichtabsorption von Nanopartikeln zu kürzeren Wellenlängen<sup>[5]</sup>.

Nicht nur die elektronischen und optischen Eigenschaften der Nanopartikel sind größenabhängig, sondern auch andere Eigenschaften wie z. B. die Schmelztemperatur oder der Magnetismus. Häufig werden die Eigenschaften der Nanopartikel außerdem von der Form, Zusammensetzung und Kristallinität beeinflusst.

Das große Interesse an Nanopartikeln liegt in der gezielten Steuerung dieser physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Änderung der Teilchengröße. Aus diesem Grund sind Synthesewege nötig, die zum einen die Variation der Partikelgröße ermöglichen und zum anderen die Darstellung von Partikeln mit enger Größenverteilung gewährleisten.

Die organometallische Synthese eignet sich für die Darstellung monodisperser Nanopartikel mit hoher Kristallinität besonders gut. Diese Synthese basiert auf der Thermolyse oder Reduktion von organometallischen Edukten in Anwesenheit von Stabilisatoren. Die Stabilisatoren binden auf der Oberfläche der Nanopartikel und regulieren das Wachstum. Die Partikelgröße lässt sich durch Änderung bestimmter Reaktionsparameter (Temperatur, Stabilisatorkonzentration, etc.) variieren. Nach dieser Synthesemethode präparierte Sun<sup>[6]</sup> im Jahr 2000 monodisperse FePt-Nanopartikel. Aufgrund der guten magnetischen Eigenschaften der Partikel stieg das Interesse an magnetischen Platinlegierungen und in den folgenden Jahren wurde auf diesem Gebiet intensiv geforscht.

In dieser Arbeit wurde eine organometallische Synthese für  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel entwickelt, da die bekannten nasschemischen Verfahren zu Partikeln mit breiter Größenverteilung und geringer Kristallinität führten<sup>[7-9]</sup>. Die organometallische Synthese der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel wird in Kapitel 4.1 beschrieben. In Kapitel 4.2 wird der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Partikelgröße, Form und Zusammensetzung diskutiert.

Eine wichtige Voraussetzung für die gezielte Steuerung der Partikelgröße ist die Kenntnis des Nukleations- und Wachstumsmechanismus. Auf diesem Gebiet fehlen jedoch noch viele wichtige Informationen, so dass die Einstellung der Partikelgröße häufig nur empirisch erfolgen kann. In Kapitel 4.3 wird der Nukleations- und Wachstumsmechanismus der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel diskutiert und in Kapitel 4.4 wird die kontinuierliche Injektion als eine Methode zur Einstellung der Partikelgröße vorgestellt.

Die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel unterscheiden sich deutlich von dem Magnetismus makroskopischer Ferromagneten. Während ein makroskopischer Ferromagnet

in viele Domänen unterteilt ist, besitzt ein Nanopartikel nur eine Domäne. Aufgrund ihrer geringen Größe tritt bei magnetischen Nanopartikeln bei Raumtemperatur im Allgemeinen ein superparamagnetisches Verhalten auf. Die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel werden in Kapitel 4.5 beschrieben. Da die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel eine sehr niedrige Anisotropiekonstante besitzen, sind sie im Gegensatz zu FePt-Nanopartikeln<sup>[10]</sup> für den Einsatz in der Datenspeicherung wenig geeignet. Sie sind jedoch potentielle Kandidaten für Katalysatoren.

NiPt-Nanopartikel zeigen im Vergleich zu reinen Pt-Nanopartikeln eine erhöhte katalytische Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff<sup>[9, 11]</sup>. Dieses Verhalten kann man sich in PEMFCs (polymer electrolyte membrane fuel cell) zu Nutze machen. In diesen Kraftstoffzellen werden Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser umgesetzt. Da keine anderen Nebenprodukte entstehen, sind die PEM-Kraftstoffzellen sehr umweltschonend und werden daher in der Automobilindustrie eingesetzt.

Auch für die Oxidation von Methanol zeigen NiPt-Nanopartikel eine erhöhte Aktivität. Diese Reaktion findet in DMFCs (direct oxidation methanol fuel cell) statt<sup>[12, 13]</sup>. Hierbei handelt es sich um Kraftstoffzellen, die als Energiequelle für tragbare Geräte verwendet werden sollen.

Die katalytischen Eigenschaften der in dieser Arbeit entwickelten  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel wurden für die Oxidation von CO untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel 4.6 diskutiert.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Organometallische Synthese von Nanopartikeln

Nanopartikel haben ein anderes chemisches und physikalisches Verhalten als makroskopische Materialien. Aufgrund ihrer Größe, die sich im Übergangsbereich zwischen atomaren und makroskopischen Strukturen befindet, besitzen Nanopartikel eine gegenüber dem Volumen sehr große Oberfläche<sup>[14]</sup> und ihre elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften sind größenabhängig. Außerdem werden die Eigenschaften der Nanopartikel häufig von der Form, chemischen Zusammensetzung, Kristallinität und Oberflächenstruktur beeinflusst<sup>[15]</sup>. Um diese Eigenschaften zu untersuchen, sind Synthesewege nötig, die Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung, einheitlicher Form und hoher Kristallinität gewährleisten. Diese Anforderungen an die Synthese sind außerdem Voraussetzung für mögliche Anwendungen der Nanopartikel.

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten, Materialien im Nanometerbereich herzustellen. Hierbei unterscheidet man zwischen physikalischen und chemischen Methoden. Die physikalischen Methoden beruhen auf dem „Top-down“-Prinzip, d. h. makrokristallines Material wird bearbeitet, bis es den Nanometermaßstab erreicht. Hierzu gehören verschiedene lithographische Methoden<sup>[16]</sup> oder die Molekularstrahlepitaxie<sup>[17]</sup>. Chemische Methoden zur Herstellung von Nanomaterialien beruhen auf dem „Bottom-up“-Prinzip. Hierbei werden Nanopartikel aus Atomen hergestellt und ihre Fähigkeit zur Selbstorganisation ausgenutzt, um größere Strukturen zu erzeugen. Zu den zahlreichen Darstellungsmethoden für Nanopartikel gehören u. a. die Mikroemulsionen<sup>[7, 18, 19]</sup>, die sonochemische Synthese<sup>[20, 21]</sup> oder die organometallische Synthese<sup>[14, 15, 22, 23]</sup>.

Die organometallische Synthese ist eine vielversprechende Methode zur Darstellung von Nanopartikeln mit hoher Kristallinität und enger Größenverteilung. Sie basiert auf der Thermolyse oder Reduktion organometallischer Edukte in hochsiedenden Lösungsmitteln. Als Reduktionsmittel werden häufig Diole eingesetzt, die über den Polyolprozess<sup>[24]</sup> oxidiert werden. Für die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Synthese werden Nickel(II)-acetat und Platin(II)-acetylacetonat eingesetzt, die durch 1,2-Hexadecandiol reduziert werden. Hierbei konkurrieren  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Pt}^{2+}$  um die Aufnahme der Elektronen.

## 2.1 Organometallische Synthese

Für die Durchführung der Nanopartikelsynthese eignet sich die Methode der „Hot Injection“ besonders gut (Abb. 2.1). Hierbei werden bis auf die organometallischen Edukte alle anderen Reaktanden vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Dann werden die organometallischen Edukte in die heiße Reaktionslösung injiziert. Eine Variation dieser Methode besteht darin, nur eines der Edukte zu injizieren, während sich das andere bereits in der Reaktionslösung befindet. Die Methode der „Hot Injection“ besitzt den Vorteil, dass man den genauen Reaktionsstartpunkt und die Reaktionstemperatur kennt. Außerdem erhält man im Vergleich zu Synthesen, bei denen alle Komponenten gemeinsam erhitzt werden, in vielen Fällen eine höhere Monodispersität der Partikel.

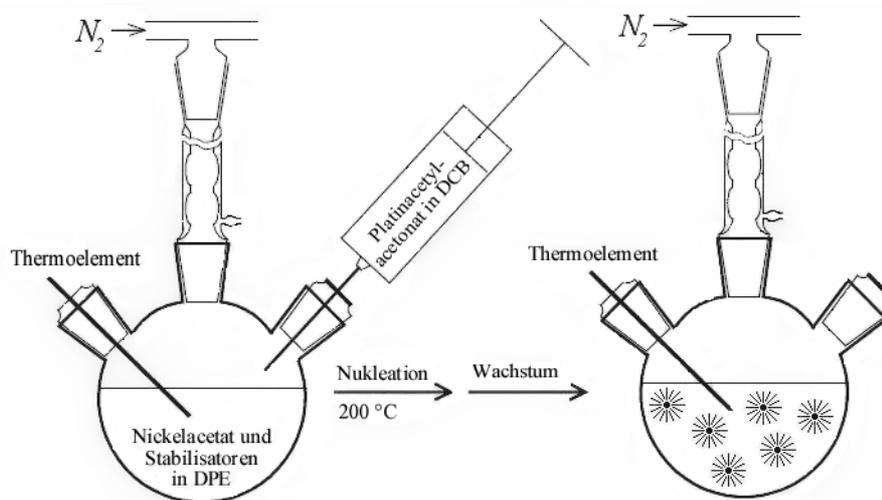


Abb. 2.1: schematische Darstellung der Reaktionsapparatur

Für die Synthese werden Stabilisatoren eingesetzt, die reversibel auf der Oberfläche der Nanopartikel adsorbieren und somit eine organische Schutzhülle bilden. Diese schützt die Teilchen vor Agglomeration und häufig auch vor Oxidation<sup>[25, 26]</sup>. Die Stabilisatoren sind somit für die Stabilität der Nanopartikel in verschiedenen Lösungsmitteln verantwortlich. Man bezeichnet diese als kolloidale Lösungen, da die Nanopartikel in feinverteilterm Zustand in dem Dispersionsmittel vorliegen.

Die Stabilisatoren sind außerdem in der Lage, das Wachstum der Partikel zu regulieren. Hierzu werden häufig zwei Stabilisatoren eingesetzt, wobei ein Stabilisator stark auf der Oberfläche bindet und das Wachstum verlangsamt und der andere Stabilisator schwach bindet und somit das Wachstum beschleunigt<sup>[27]</sup>. Um die Partikelgröße einzustellen, wird das Verhältnis der beiden Stabilisatoren variiert.

Auf die Partikelform haben die Stabilisatoren ebenfalls einen Einfluss. Besitzt der Kristall unterschiedliche Seiten, so kann ein Stabilisator an eine bestimmte Seite bevorzugt binden und somit ein Wachstum in diese Kristallrichtung behindern. Dies konnte für Co-Nanopartikel beobachtet werden, wobei der Stabilisator TOPO (Tri-n-octylphosphinoxid) das Wachstum der [101]-Ebene blockiert und somit Stäbchen entstehen<sup>[25]</sup>.

Auch die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel hängen von den Stabilisatoren ab. Starke  $\pi$ -Akzeptor-Liganden, wie z. B. CO, reduzieren die Sättigungsmagnetisierung erheblich. Für  $\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6$ -Cluster<sup>[28]</sup>, Co-Nanopartikel<sup>[29]</sup> und Ni-Festkörper<sup>[30]</sup> konnte nachgewiesen werden, dass die äußerste Atomlage der Oberfläche durch die Bindung zu CO unmagnetisch wird. Im Gegensatz dazu konnte kein Einfluss auf die Magnetisierung bei  $\sigma$ -Donor-Liganden, wie z. B. Aminen, gefunden werden<sup>[31]</sup>.

Eine Erklärung für diese Beobachtungen liefert eine Erweiterung der Ligandenfeld-Theorie. Diese Theorie interpretiert die Bindungsverhältnisse von Übergangsmetallkomplexen. Sie nimmt ein elektrisches Feld an, das von den Liganden um das zentrale Metallion erzeugt wird. Dieses elektrische Feld beeinflusst die d-Elektronen der äußeren Schale folgendermaßen: Befindet sich das Elektron in einem d-Orbital, das auf die Liganden ausgerichtet ist, hat es wegen der elektrostatischen Abstoßung eine höhere Energie als ein Elektron in einem Orbital, das zwischen den Liganden liegt. Aus diesem Grund spalten sich die d-Orbitale in Anwesenheit eines Ligandenfeldes auf. Die Energiedifferenz der Aufspaltung hängt unter anderem von der Art der Liganden ab. Bei oktaedrischen Komplexen entstehen durch die Aufspaltung high-spin- und low-spin-Komplexe. Bei einem high-spin-Komplex sind die Elektronen ungepaart, während sie bei einem low-spin-Komplex gepaart sind. Um Elektronen zu paaren, muss die Spinpaarungsenergie aufgebracht werden. Ist diese kleiner als die Energiedifferenz zwischen den Orbitalen, so wird ein low-spin-Komplex bevorzugt. Umgekehrt entsteht ein high-spin-Komplex, wenn die Spinpaarungsenergie größer als die Aufspaltung der Orbitale ist.

Analog zu diesem Modell stellt man sich die Bindung der Liganden an metallischen Oberflächen vor<sup>[28]</sup>. Starke  $\pi$ -Akzeptor-Liganden wie CO führen zu einer großen Aufspaltung der d-Orbitale, so dass eine low-spin-Konfiguration bevorzugt wird. Da die Spins in diesem Zustand antiparallel vorliegen, werden ihre magnetischen Momente ausgelöscht. In diesem Fall ist die Oberfläche magnetisch inaktiv. Im Gegensatz dazu ist die Ligandenfeldaufspaltung bei  $\sigma$ -Donor-Liganden wie Aminen geringer. Daher ist hier eine high-spin-Konfiguration möglich und die Oberflächenatome sind magnetisch.

## 2.2 Nukleations- und Wachstumsmechanismus

### 2.2.1 LaMer-Modell

Bereits 1950 stellte LaMer<sup>[32]</sup> für die Präparation von monodispersen Schwefel-Hydrosolen eine Theorie für den Nukleations- und Wachstumsmechanismus auf. Diese Theorie wird auch heute noch zur Interpretation von Reaktionen herangezogen, bei denen monodisperse Kolloide entstehen (Abb. 2.2). Der Mechanismus besteht aus drei Stufen<sup>[24, 32, 33]</sup>:

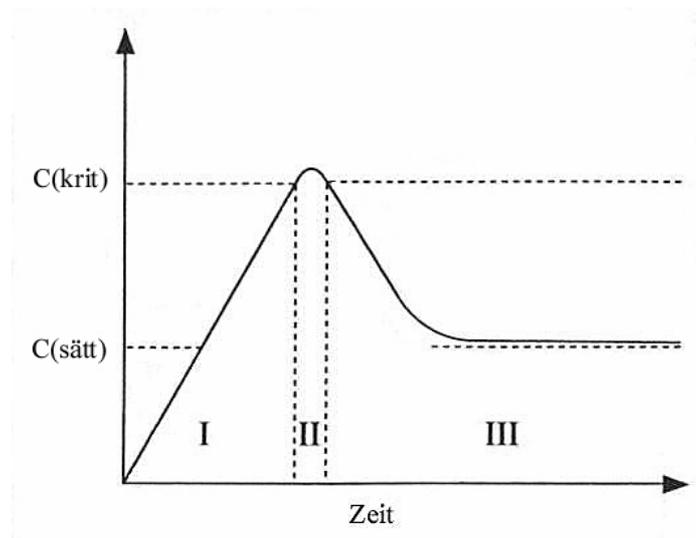


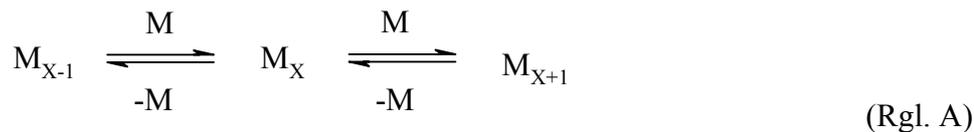
Abb. 2.2: LaMer-Modell: I Vorstufe, II Nukleation und III Wachstum <sup>[32]</sup>

In der Vorstufe gehen die Reaktanden, die auch als Monomere bezeichnet werden, in Lösung. Handelt es sich hierbei um Metallionen, so werden diese reduziert. Aus den Metallatomen bilden sich Cluster, die im Gleichgewicht mit den einzelnen Metallatomen stehen. Mit fortlaufender Reduktion der Metallionen erhöht sich die Konzentration der Metallatome und es wird die Sättigungskonzentration  $C(\text{sätt})$  erreicht, die vermutlich sehr klein ist<sup>[24]</sup>. Erreicht die Konzentration der Monomere die Nukleationskonzentration  $C(\text{krit})$ , die einer starken Übersättigung der Lösung entspricht, so setzt eine spontane Nukleation ein. In dieser zweiten Stufe werden innerhalb kurzer Zeit viele Nukleationskeime gebildet, die eine kritische Größe überschritten haben. Durch den Nukleationsprozess sinkt die Konzentration der Monomere unter den kritischen Wert, so dass keine weiteren Keime entstehen. In der dritten Stufe findet der Wachstumsprozess statt. Hierbei wachsen die Nukleationskeime durch Verbrauch der Monomere. Monodisperse Nanopartikel entstehen, wenn die Nukleation und das Wachstum in zwei getrennten Schritten ablaufen<sup>[32, 34]</sup>. Hierzu ist eine hohe Nukleationsrate gefolgt von einem langsamen Wachstumsprozess nötig.

### 2.2.2 Nukleationsprozess

Bilden sich in einer bestehenden Phase Keime einer neuen Phase, so spricht man von einer Nukleation. Eine Nukleation kann theoretisch in jeder Phase auftreten, z. B. durch Bildung von Flüssigkeitstropfen in einem Gas, von Gasblasen in einer Flüssigkeit, durch Kristallbildung in einer Flüssigkeit oder durch Bildung eines Niederschlags in einem Feststoff<sup>[35]</sup>. Im Folgenden wird jedoch nur die Bildung von Kristallen in einer Lösung betrachtet. Hierbei unterscheidet man zwischen der homogenen und heterogenen Nukleation. Bei der homogenen Nukleation bilden sich die Keime spontan. Dies kann bei einer Lösung durch starke Übersättigung oder durch Unterkühlung ausgelöst werden. Die heterogene Nukleation wird dagegen durch Verunreinigungen initiiert.

Nach der klassischen Nukleationstheorie befinden sich die Metallatome zu Beginn einer spontanen Nukleation im Gleichgewicht mit den Metallclustern:



Ein Cluster kann also seine Größe verändern, indem Atome aufgenommen oder abgegeben werden. Je kleiner der Cluster ist, desto größer ist die Energie pro Atom innerhalb des Clusters. Die Cluster, die mindestens die kritische Größe  $r^*$  besitzen, können Nukleationszentren bilden und damit die spontane Nukleation starten. Nach Ostwald muss die Phase der Nukleation nicht die thermodynamisch stabile Phase sein<sup>[36]</sup>.

Da kleine Partikel bzw. Keime aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie weniger stabil sind als ein makroskopischer Festkörper, muss zur Bildung eines Keimes eine Energiebarriere überwunden werden. Bildet sich ein sphärischer Keim mit dem Radius  $r$ , so ändert sich die freie Enthalpie  $\Delta G_r$  nach<sup>[35]</sup>:

$$\Delta G_r = -\Delta G_v \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma 4 \pi r^2 \quad (\text{Gl. 2.1})$$

mit  $\Delta G_v = \frac{RT \ln(S)}{V_m}$  (Gl. 2.2)

## 2.2 Nukleations- und Wachstumsmechanismus

Hierbei ist  $\Delta G_v$  die Änderung der freien Enthalpie pro Volumen,  $\sigma$  die Oberflächenspannung (spezifische freie Oberflächenenergie), und  $S$  das Sättigungsverhältnis, das sich aus dem Quotienten der aktuellen Monomerkonzentration und der Gleichgewichtskonzentration ergibt. Der erste Term ist volumenabhängig und besagt, dass die Bildung eines Feststoffs energetisch günstiger ist als eine übersättigte Lösung. Dieser Term ist negativ, da Gitterenergie bei der Bildung des Feststoffs frei wird. Der zweite Term hängt von der Oberfläche des Keims ab und berücksichtigt somit die freie Enthalpie, die zur Bildung einer Grenzfläche zwischen der flüssigen und festen Phase nötig ist<sup>[37]</sup>. Um die Oberflächenenergie möglichst gering zu halten, nehmen Keime meist eine sphärische Form an<sup>[38]</sup>. Abbildung 2.3 zeigt die freie Enthalpie in Abhängigkeit des Partikelradius  $r$ :

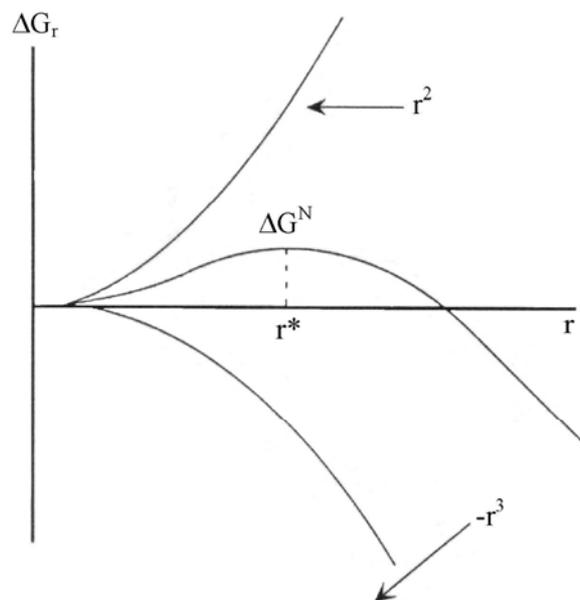


Abb. 2.3: Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Partikelradius<sup>[35]</sup>

Ist der Radius  $r < r^*$ , so ist  $\Delta G_r$  hauptsächlich von der Oberflächenenergie abhängig und eine spontane Nukleation ist thermodynamisch ungünstig. In diesem Fall gehen die Keime wieder in Lösung. Bei Radien  $r > r^*$  dominiert jedoch die freiwerdende Gitterenergie, die eine spontane Nukleation begünstigt. Diese Keime sind bestrebt ihre freie Enthalpie weiter zu verringern und beginnen zu wachsen<sup>[39]</sup>. Die resultierende Kurve besitzt daher beim kritischen Radius  $r^*$  ein Maximum, das der Aktivierungsenergie der Nukleation  $\Delta G^N$  entspricht.

An diesem Punkt gilt:

$$\frac{\partial(\Delta G_r)}{\partial r} = 0 = -4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Für den kritischen Radius eines sphärischen Keimes folgt aus Gl. 2.3:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Die Nukleationsrate  $J_N$  hängt von der Aktivierungsenergie der Nukleation ab, die wiederum stark temperaturabhängig ist<sup>[40]</sup>:

$$J_N = B_N \exp\left(-\frac{\Delta G^N}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Hierbei ist  $B_N$  ein präexponentieller Faktor, der von verschiedenen Parametern wie z. B der Desolvatation abhängt.

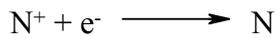
Die klassische Nukleationstheorie nimmt an, dass die freie Enthalpie der Oberfläche eines Keimes und eines makroskopischen Festkörpers gleich sind. Dies ist jedoch bei einem Keim, der aus 20-50 Molekülen besteht, fragwürdig, da die Oberfläche stark gekrümmt ist<sup>[38]</sup>.

Während der Bildung der Metallcluster werden die Metallionen reduziert. Bei bimetallic Systemen kann die Reduktion der beiden Metallionen auf unterschiedlichen Wegen erfolgen<sup>[41]</sup>: Werden zunächst nur die edleren Metallionen  $M^+$  reduziert und in einem zweiten Schritt die unedleren Metallionen  $N^+$ , dann entstehen Kern-Schale-Strukturen, wobei das edlere Metall den Kern und das weniger edle Metall die Schale bildet. Bei einer gleichzeitigen Reduktion entsteht dagegen eine Legierung der beiden Metalle. Welche Struktur bevorzugt wird, hängt von den Reaktionsbedingungen ab.

Legierungen werden unter folgenden Reaktionsbedingungen bevorzugt gebildet: Zu Beginn der Reaktion werden beide Metallionen gleichzeitig reduziert.

## 2.2 Nukleations- und Wachstumsmechanismus

---



(Rgl. B)

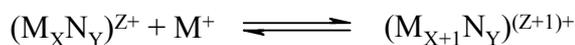
Bei Metallionen mit höheren Oxidationszahlen als +1 kann die Reduktion zum elementaren Metall auch in mehreren Schritten ablaufen<sup>[41, 42]</sup>.

Nach der klassischen Nukleationstheorie bestehen die Nukleationskeime ausschließlich aus Metallatomen. Jedoch zeigen Untersuchungen der Reduktionsmechanismen von  $K_2PtCl_4$ <sup>[42, 43]</sup>,  $Ag_2SO_4/KAuCl_4$ <sup>[41]</sup> und weiteren Systemen<sup>[44-47]</sup>, dass auch Cluster aus den Atomen und Ionen der Metalle entstehen können.



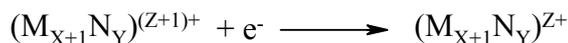
(Rgl. C)

Hierbei führen beide Reaktionsgleichungen zu den gleichen Clustern. Weitere Koaleszenz der Atome und Ionen führt zu größeren Clustern, die ab einer kritischen Größe die Nukleationskeime bilden<sup>[33]</sup>.



(Rgl. D)

Diese Cluster werden während des Wachstums reduziert.

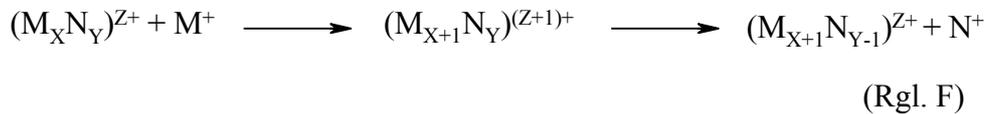


(Rgl. E)

Für die Bildung von Legierungen ist eine hohe Reduktionsrate wichtig, da sie die gleichzeitige Reduktion der beiden Metalle bewirkt. Außerdem spielt eine gute Durchmischung eine große Rolle, damit gemischte Cluster entstehen können. Der Elektronentransfer vom unedleren zum edleren Metall muss bei der Legierungsbildung unterdrückt werden. Dieser Prozess ist bedeutend für die Bildung von Kern-Schale-Strukturen.

Kern-Schale-Strukturen entstehen entweder, wenn die Reduktion der beiden Metallionen in zwei Schritten abläuft oder der Elektronentransferprozess schneller als der Reduktionsprozess ist. In letzterem Fall werden die Metallionen wie bei der Legierungsbildung gleichzeitig

reduziert (Rgl. B) und es entstehen ebenfalls Cluster wie in Rgl. C, D und E. Bei diesen Clustern findet aber ein Elektronentransfer statt. Dieser ist abhängig von den Reduktionspotentialen der beiden Metalle. Bei der Aufnahme eines edlen Metallions  $M^+$  gibt ein unedleres Metallatom N ein Elektron ab und löst sich aus dem Cluster.



Auf diesem Weg entsteht ein Cluster, der hauptsächlich aus Atomen des edlen Metalls besteht und den Kern bildet. Das unedlere Metall behält erst seine Elektronen, wenn das edlere Metall überwiegend reduziert ist und bildet dann die Schale.

Bei diesen theoretischen Betrachtungen handelt es sich um Extremfälle, die bei vielen Reaktionen nicht vorliegen. Es ist daher möglich, dass der Elektronentransfer nur unvollständig abläuft. In diesem Fall entstehen keine Kern-Schale-Strukturen, aber es kommt zu einer partiellen Segregation innerhalb der Legierung. Außerdem können die beiden Reduktionsprozesse gleichzeitig aber mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen oder die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Metallionen können unterschiedlich sein.

### 2.2.3 Wachstumsprozess

Nach der Nukleation setzt der Wachstumsprozess der Keime ein. Hierbei diffundieren die Metallatome aus der umgebenden Lösung zu einer Keimoberfläche und wachsen dort auf.



Das Wachstum ist daher abhängig von der Zahl der Nukleationskeime, der Konzentration der Metallatome und dem Diffusionskoeffizienten<sup>[32]</sup>. Geht man von einer einzelnen Nukleation aus, so ist die Zahl der Nukleationskeime während des Wachstums konstant und entspricht der Anzahl der Partikel. Die Menge der Metallatome, die nicht für die Bildung der Nukleationskeime verwendet wurde, kann in der Wachstumsphase auf die Keime aufwachsen. Die Diffusion der Monomere zur Keimoberfläche kann nach dem 1. Fickschen Gesetz beschrieben werden<sup>[40, 48]</sup>.

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Hierbei ist  $J$  der Fluss,  $D$  der Diffusionskoeffizient,  $C$  die Monomerkonzentration und  $x$  der Abstand vom Kernmittelpunkt (Abb. 2.4).

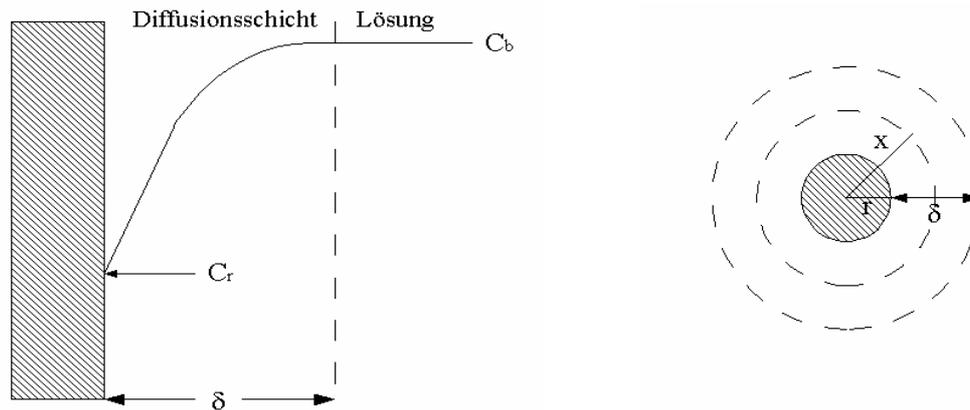


Abb. 2.4: schematische Darstellungen des Diffusionsmodells

Integriert man  $C(x)$  von  $r + \delta$  bis  $r$ , wobei  $\delta$  die Dicke der Diffusionsschicht ist, so erhält man einen stationären Fluss zu einem isolierten Partikel.

$$J = \frac{4\pi D r (r + \delta)}{\delta} (C_b - C_r) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Hierbei ist  $C_r$  die Monomerkonzentration an der Grenzfläche zwischen Partikeloberfläche und Lösung und  $C_b$  die Monomerkonzentration in der Lösung. Bei Nanopartikeln ist der Partikelradius sehr viel kleiner als die Dicke der Diffusionsschicht ( $r \ll \delta$ ) und kann daher vernachlässigt werden<sup>[40]</sup>.

Nach dem Diffusionsprozess folgt die Oberflächenreaktion<sup>[48]</sup>:

$$J = 4\pi r^2 k (C_r - S_r) \quad (\text{Gl. 2.8})$$

$S_r$  entspricht hierbei der Löslichkeit des Partikels und ist vom Partikelradius  $r$  abhängig.  $k$  ist die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums.

Der Wachstumsprozess kann entweder diffusionskontrolliert ( $D \ll k \cdot r$ ) oder reaktionskontrolliert ( $D \gg k \cdot r$ ) ablaufen. Im ersten Fall hängt die Wachstumsrate von der Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere zur Oberfläche ab. An der Oberfläche werden die Monomere aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit verbraucht. Im zweiten Fall wird die Wachstumsrate durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit sorgt dafür, dass an der Oberfläche immer Monomere vorhanden sind.

Bei einem diffusionskontrollierten Wachstum ist die Wachstumsrate nach der Gibbs-Thomson-Beziehung vom Partikelradius  $r$  abhängig<sup>[49]</sup>:

$$S_r = S_b \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

$S_r$  entspricht der Löslichkeit der Nanopartikel und  $S_b$  der Löslichkeit des makroskopischen Feststoffs.

Ist der Radius  $r$  des gebildeten Partikels nicht viel größer als der kritische Radius  $r^*$ , dann wachsen kleinere Partikel aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie schneller als größere Partikel<sup>[39]</sup>. In diesem Fall wird die Größenverteilung fokussiert. Um monodisperse Teilchen zu erhalten, kann die Reaktion zu diesem Zeitpunkt abgebrochen werden oder kontinuierlich Monomer zugegeben werden, so dass die Konzentration auf einem hohen Sättigungslevel bleibt, aber die Nukleationskonzentration nicht überschreitet. Letzteres würde zu einer zweiten Nukleation und somit zu einer Defokussierung der Größenverteilung führen.

Die Ostwald-Reifung<sup>[40, 49, 50]</sup> tritt auf, wenn die Monomere durch das Partikelwachstum nahezu verbraucht sind. Hierbei geben kleinere Partikel aufgrund ihres hohen chemischen Potentials Monomere ab, die von großen Partikeln, die ein kleineres chemisches Potential besitzen, aufgenommen werden. Die großen Kristalle wachsen also auf Kosten der kleineren Kristalle, wobei eine Defokussierung der Größenverteilung auftritt. Eine Voraussetzung für die Ostwald-Reifung ist die reversible Bindung des Monomers an den Kristall. Während bei vielen Halbleiter-Systemen eine Ostwald-Reifung beobachtet werden kann, tritt sie bei metallischen Nanopartikeln normalerweise nicht auf<sup>[51, 52]</sup>. Man kann daher vermuten, dass die Bindung des Monomers bei metallischen Kristallen entweder irreversibel ist oder das Gleichgewicht stark in die Richtung der Kristalle verschoben ist. Letzteres könnte an der hohen Gitterenergie der Metalle liegen.

## 2.2 Nukleations- und Wachstumsmechanismus

Ein weiterer Wachstumsmechanismus ist das Zusammenwachsen mehrerer Partikel, das als orientierte Anlagerung bezeichnet wird. Dieser Mechanismus wurde bei verschiedenen Systemen wie ZnO-Stäbchen<sup>[53]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[54]</sup> und Gold<sup>[55]</sup> beobachtet. Durch das Zusammenwachsen mehrerer Partikel können Kristalldefekte im Grenzbereich zweier Partikel entstehen. Es ist aber auch möglich, dass die Partikel epitaktisch zusammenwachsen. So entstehen beim ZnO-System durch die orientierte Anlagerung von mehreren sphärischen Partikeln monokristalline Stäbchen.

Da bei metallischen Nanopartikeln keine Ostwald-Reifung beobachtet wurde, geht man davon aus, dass das Wachstum nur durch Verbrauch der Monomere erfolgt. Daher ist dieser Prozess spätestens beim vollständigen Verbrauch der Edukte beendet. Die Partikelgröße wird in diesem Fall von dem Verhältnis der Keimbildung zum Wachstum bestimmt<sup>[51]</sup>. Eine schnelle Nukleation führt zu einer hohen Konzentration an Keimen, die zu kleinen Partikeln wachsen (Abb. 2.5). Im Gegensatz dazu führt eine langsame Nukleation zu wenigen Keimen, die die gleiche Menge an Monomeren wie im ersten Fall konsumieren, und daher zu großen Partikeln wachsen.

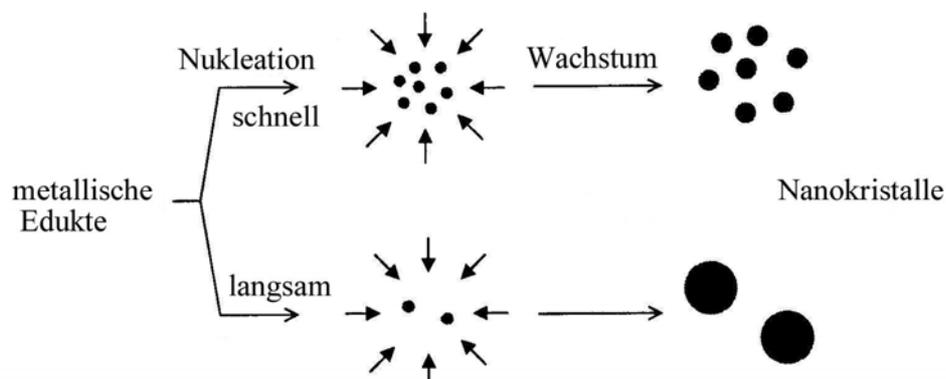


Abb. 2.5: Abhängigkeit der Partikelgröße von dem Verhältnis Nukleation zu Wachstum<sup>[51]</sup>

## 2 Theoretische Grundlagen

---

Das Verhältnis von Nukleation zu Wachstum lässt sich häufig durch Änderung der Reaktionstemperatur beeinflussen, da die Aktivierungsenergie für die Nukleation gewöhnlich höher als die für das Partikelwachstum ist<sup>[3]</sup>. Aus diesem Grund ist die Nukleationsrate deutlich empfindlicher gegenüber Temperaturänderungen. Eine höhere Reaktionstemperatur führt daher zu einer vermehrten Keimbildung und folglich zu kleineren Partikeln<sup>[17]</sup>.

In vielen Fällen lässt sich die Größe der Nanopartikel außerdem durch die Konzentration und Art des Stabilisators beeinflussen, wobei hier unterschiedliche Effekte für verschiedene Systeme beobachtet wurden. Eine starke Passivierung der Oberfläche eines Nanokristalls führt zu einer Verringerung der Wachstumsgeschwindigkeit und daher zu kleineren Teilchen. Dies konnte für Co und Ni beobachtet werden<sup>[27]</sup>. Bei  $\text{CoPt}_3$  tritt der gegenteilige Effekt auf. Als Stabilisator wurde hier 1-Adamantancarbonsäure verwendet, die stabile Komplexe mit den Metallatomen der Co- und Pt-Edukte bilden kann. Dies führt zu einer höheren Stabilität der beiden Monomere gegenüber thermischer Zersetzung und vermindert die Monomerreaktivität. Daher nimmt die Nukleationsrate mit zunehmender Stabilisatorkonzentration ab und die Partikel werden größer<sup>[17]</sup>.

Die Beispiele zeigen, dass eine Kontrolle der Partikelgröße durch Variation der Reaktionsbedingungen möglich ist. Bisher erfolgt die Einstellung der Größe jedoch nur auf dem empirischen Weg. Daher ist in den nächsten Jahren eine intensive Forschung auf diesem Gebiet notwendig. In dieser Arbeit werden erste Untersuchungen des Nukleations- und Wachstumsmechanismus der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel gezeigt.

### 2.3 Magnetismus

Das magnetische Moment eines freien Atoms hat drei Ursachen<sup>[56]</sup>:

1. Jedes Elektron besitzt einen Eigendrehimpuls, den Spin  $s$ , dem ein magnetisches Moment zugeordnet ist.
2. Ein weiteres magnetisches Moment wird dem Bahndrehimpuls  $l$  zugeordnet, der durch die Bewegung des Elektrons um den Atomkern entsteht.
3. Die Änderung des Bahndrehimpulses, die durch ein äußeres Magnetfeld induziert wird, stellt die dritte Ursache dar.

Der dritte Effekt ist entsprechend der Lenzschen Regel dem Feld entgegengerichtet und liefert einen diamagnetischen Beitrag. Dagegen liefern die ersten beiden Effekte paramagnetische Beiträge. Da die Momente des Atomkerns um Größenordnungen kleiner als die des Elektrons sind, werden sie meist vernachlässigt<sup>[56]</sup>.

#### 2.3.1 Dia- und Paramagnetismus

Welcher der drei oben genannten Effekte den Magnetismus einer Substanz dominiert, hängt von der Elektronenkonfiguration ab.

Alle Stoffe, deren Atome, Ionen oder Moleküle abgeschlossene Elektronenschalen besitzen, sind diamagnetisch. Sie haben kein magnetisches Moment, da sich die Einzelmomente der Elektronen gegenseitig aufheben. Werden Kreisströme durch ein externes Magnetfeld in dem Stoff erzeugt, die wiederum magnetische Momente induzieren, so sind diese nach der Lenzschen Regel dem äußeren Feld entgegengerichtet. Daraus resultiert eine Schwächung der Feldlinien im Inneren des Festkörpers.

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  ist eine dimensionslose Größe, die ein Maß für die Magnetisierung eines Stoffes darstellt. In dem CGS-System ist sie definiert als:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Hierbei ist  $\vec{M}$  die Magnetisierung und  $\vec{H}$  das Magnetfeld.

Diese beiden Größen hängen mit der magnetischen Induktion  $\vec{B}$  wie folgt zusammen:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Diamagnetische Substanzen besitzen eine Suszeptibilität von  $-1 \leq \chi_{\text{dia}} < 0$ , wobei die übliche Größenordnung im Bereich von  $-10^{-5}$  bis  $-10^{-6}$  liegt<sup>[57]</sup>. Im Falle eines idealen Diamagneten wird das Magnetfeld vollständig aus dem Inneren verdrängt ( $\vec{M} = -\vec{H}$ ), so dass die diamagnetische Suszeptibilität ihren Maximalwert von -1 erreicht. Dieser Effekt tritt bei Supraleitern auf und ist als Meissner-Effekt bekannt.

Jeder Stoff besitzt eine diamagnetische Suszeptibilität, die jedoch häufig von einer para- oder ferromagnetischen Suszeptibilität überdeckt wird.

Paramagnetische Stoffe besitzen Atome, Ionen oder Moleküle mit ungepaarten Elektronen, woraus ein permanentes magnetisches Moment resultiert. Ohne äußeres Feld sind die magnetischen Momente aufgrund der thermischen Energie statistisch verteilt, so dass das Gesamtmoment gleich Null ist (Abb. 2.6 a). Legt man jedoch ein externes Magnetfeld an, so richten sich die magnetischen Momente parallel zur Feldrichtung aus (Abb. 2.6 b). Dies führt zu einer Verstärkung der Feldlinien im Inneren des paramagnetischen Stoffes. Für die paramagnetische Suszeptibilität gilt:  $\chi_{\text{para}} > 0$ . Sie liegt gewöhnlich in der Größenordnung von  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$ <sup>[57]</sup>.

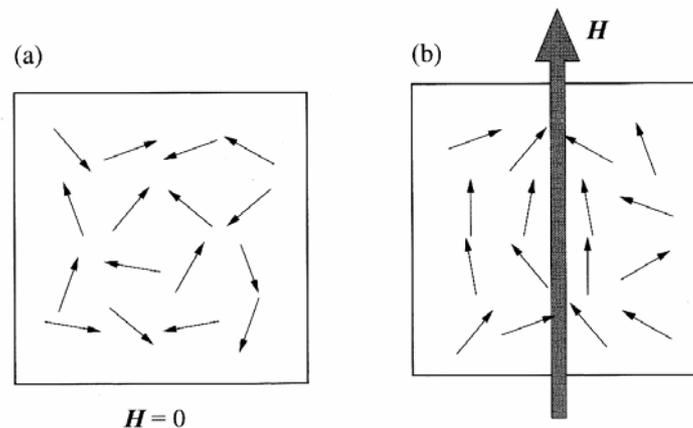


Abb. 2.6: Paramagnetismus: (a) magnetische Momente ohne Magnetfeld, (b) Ausrichtung der magnetischen Momente an einem externen Feld<sup>[58]</sup>

### 2.3.2 Ferromagnetismus

Im Gegensatz zum Dia- und Paramagnetismus gibt es kooperative Magnetismen, bei denen der Magnetismus von den Wechselwirkungen der magnetischen Momente vieler Atome abhängig ist. Hierzu gehören der Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus, die im Folgenden diskutiert werden:

Ferromagnetisches Verhalten tritt unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_C$  auf, die als Curie-Temperatur bezeichnet wird. Hier entsteht auch ohne ein äußeres Magnetfeld eine spontane Magnetisierung, indem sich die magnetischen Momente in einem internen Feld, dem Molekularfeld, parallel zueinander anordnen. Oberhalb der Curie-Temperatur wird die Spinordnung durch Wärmebewegung zerstört und das Material verhält sich paramagnetisch. Die ferromagnetische Suszeptibilität wird durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Hierbei ist  $C$  die Curie-Konstante.

Die Wechselwirkung der Atome wird quantenmechanisch durch die Austauschwechselwirkung beschrieben. Betrachtet man zwei Elektronen, so können diese entweder die parallele oder antiparallele Konfiguration einnehmen. Nach dem Pauli-Prinzip müssen sich die Elektronen in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Daher wird die antiparallele Orientierung bevorzugt. Die parallele und antiparallele Spin-Konfiguration haben also unterschiedliche Austauschenergien:

$$E_{\text{ex}} = -2J_{\text{ex}} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Hierbei ist  $J_{\text{ex}}$  das Austauschintegral und  $\vec{S}_i$  und  $\vec{S}_j$  sind benachbarte Spins.

## 2 Theoretische Grundlagen

Ist das Austauschintegral positiv, so besitzen parallele Spins die niedrigste Energiekonfiguration und es resultiert Ferromagnetismus. Umgekehrt wird bei einem negativen Austauschintegral die antiparallele Orientierung bevorzugt, so dass ein Antiferromagnet oder Ferrimagnet entsteht<sup>[57, 59]</sup>.

Zu den wenigen Elementen, die ein positives Austauschintegral besitzen und daher ferromagnetisch sind, gehören Eisen, Kobalt und Nickel. Die Herkunft ihres Ferromagnetismus kann durch das Bändermodell erklärt werden. Während die Elektronen von Atomen diskrete Energiezustände besitzen, werden diese beim makroskopischen Festkörper zu Bändern mit kontinuierlicher Energie zusammengefasst. Bei den 3d-Übergangsmetallen überlappen das 4s-Band und das 3d-Band aufgrund ihrer starken Verbreiterung. Im Gegensatz dazu sind die Elektronenbänder, die sich näher am Kern befinden, nicht verbreitert und überlappen daher auch nicht. Abbildung 2.7 zeigt die Überlappung des 3d- und 4s-Bandes für einige Übergangsmetalle.

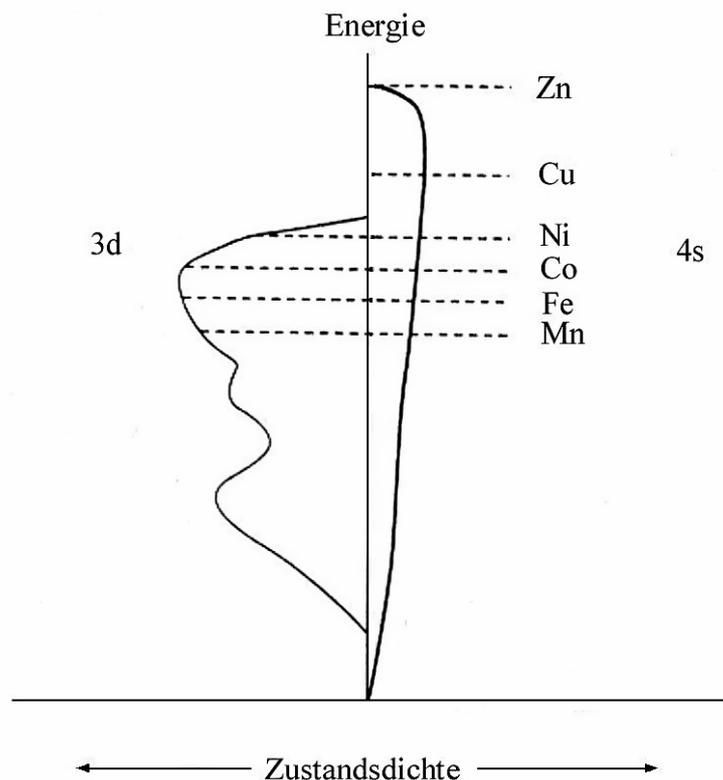


Abb. 2.7: schematische Darstellung der 3d- und 4s-Elektronenbänder der 3d-Übergangsmetalle<sup>[59]</sup>

## 2.3 Magnetismus

---

Die Zustandsdichte gibt die Anzahl der Energieniveaus pro Energieeinheit an und ist innerhalb eines Bandes nicht überall gleich, da die Energieniveaus für einige Energien dichter zusammenliegen als für andere. Die Zustandsdichte des 3d-Bandes ist auf der linken Hälfte und die des 4s-Bandes auf der rechten Hälfte aufgetragen (Abb. 2.7). Da es sehr schwierig ist, die Zustandsdichte zu bestimmen, nimmt man in diesem Modell an, dass sie für alle aufgeführten Elemente gleich ist. Das 3d-Band kann mit maximal 10 Elektronen und das 4s-Band mit 2 Elektronen pro Atom besetzt werden. Je nach Elektronenkonfiguration der 3d-Übergangsmetalle werden die Bänder unterschiedlich stark gefüllt. Das bei  $T = 0 \text{ K}$  höchstbesetzte Niveau wird als Fermi-Niveau bezeichnet und ist in Abb. 2.7 für die Elemente Mangan bis Zink eingezeichnet.

Jedes Nickelatom besitzt 8 3d-Elektronen und 2 4s-Elektronen, also insgesamt 10 Elektronen, die im Bändermodell das überlappende 3d- und 4s-Band füllen. Das 3d-Band ist mit 9,4 Elektronen pro Atom und das 4s-Band mit 0,6 Elektronen pro Atom gefüllt. Daher liegt das Fermi-Niveau unterhalb des 3d-Bandes. Die oben beschriebene Austauschwechselwirkung führt jedoch dazu, dass das 3d-Band in zwei Unterbänder aufspaltet, da parallele und antiparallele Spins unterschiedliche Austauschenergien besitzen. Tatsächlich ist das  $3d\uparrow$ -Band mit 5 Elektronen pro Atom vollständig besetzt, während das  $3d\downarrow$ -Band mit 4,4 Elektronen pro Atom nur teilweise besetzt ist. Durch diese ungleiche Besetzung entsteht ein magnetisches Moment von  $0,6 \mu_B$  ( $\mu_B =$  Bohrsche Magnetonen).

Kupfer hat ein Elektron mehr als Nickel und kann daher die 3d-Unterbänder vollständig füllen. Daher liegt das Fermi-Niveau oberhalb des 3d-Bandes. Da das 4s-Band keine Aufspaltung durch die Austauschwechselwirkung erfährt, entsteht kein Ungleichgewicht der Spins und Kupfer ist nicht ferromagnetisch.

Kobalt hat ein Elektron weniger als Nickel und man kann nach obigen Überlegungen ein magnetisches Moment von  $1,6 \mu_B$  pro Atom annehmen. Eisen, das 2 Elektronen weniger als Nickel besitzt, hat daher einen theoretischen Wert von  $2,6 \mu_B$  pro Atom. Tabelle 2.1 zeigt einen Vergleich zwischen den experimentellen und theoretischen Werten der magnetischen Momente für Mangan bis Nickel.

Element	Mn	Fe	Co	Ni
<b>(3d + 4s)- Elektronen</b>	7	8	9	10
<b><math>\mu_B</math> pro Atom (gemessen)</b>	0	2,22	1,72	0,6
<b><math>\mu_B</math> pro Atom (theoretisch)</b>	3,6	2,6	1,6	0,6

Tab. 2.1: *experimentelle und theoretische Werte der magnetischen Momente von Mangan bis Nickel*<sup>[59]</sup>

Während die Werte für Nickel und auch für Kobalt eine gute Übereinstimmung zeigen, liegt bei Eisen schon eine Abweichung von etwa 15 % vor. Für Mangan liegt der theoretische Wert bei  $3,6 \mu_B$  pro Atom, obwohl Mangan gar kein Ferromagnet ist. Man vermutet, dass die Austauschwechselwirkung für Mangan nicht stark genug ist, um das große Ungleichgewicht zwischen dem  $3d\uparrow$ -Band (theoretisch mit 5 Elektronen pro Atom vollständig gefüllt) und dem  $3d\downarrow$ -Band (theoretisch mit 1,4 Elektronen zu etwa 30 % gefüllt) aufrecht zu erhalten.

### Domänenbildung

Die Gesamtenergie eines Ferromagneten setzt sich aus der magnetostatischen Energie, der kristallinen Anisotropieenergie, der Austauschenergie und der Energie zur Bildung einer Domänengrenze zusammen. Um die Gesamtenergie eines ferromagnetischen Materials zu minimieren, bilden sich Domänen aus, die man auch Weissche Bereiche nennt. Innerhalb einer Domäne ordnen sich die Spins parallel an, aber die Domänen sind nicht parallel zueinander ausgerichtet.

Der hauptsächliche Grund für die Bildung von Domänen ist die magnetostatische Energie. Besitzt ein ferromagnetischer Einkristall nur eine Domäne von makroskopischer Größe, so schwächt sein externes Feld die Magnetisierung (Abb. 2.8 a). In diesem Fall ist die magnetostatische Energie sehr groß. Werden jedoch Domänen gebildet, so kann das externe Feld reduziert werden (Abb. 2.8 b) bzw. durch Abschlussdomänen völlig ausgelöscht werden (Abb. 2.8 c). Dem steht die Austauschenergie gegenüber, die steigt, je mehr antiparallele Domänen gebildet werden<sup>[60]</sup>.

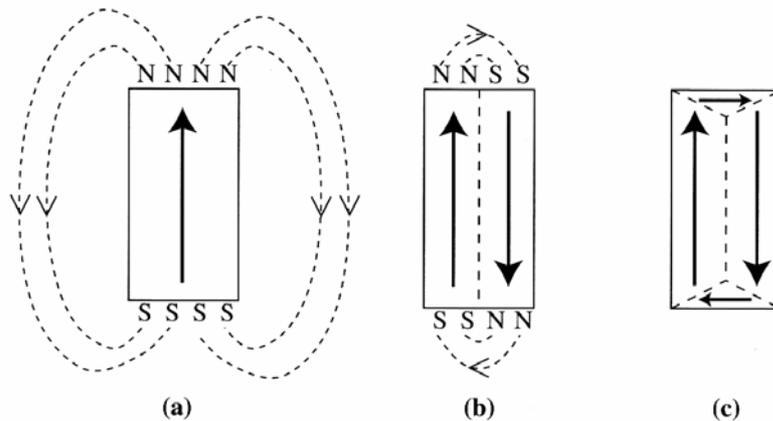


Abb. 2.8: *Minimierung der magnetostatischen Energie durch Domänenbildung* <sup>[58]</sup>

Damit die Austauschenergie zwischen den antiparallelen Spins benachbarter Domänen nicht zu groß wird, werden Domänenwände ausgebildet. Innerhalb der sogenannten Blochschen Wand dreht sich die Magnetisierung um  $180^\circ$  senkrecht um die Verbindungsachse der Domänen, indem die Spins alle Orientierungen zwischen der parallelen und antiparallelen Ausrichtung annehmen (Abb. 2.9). Durch Rotation der Spins können sich die Blochschen Wände verschieben, so dass eine Domäne auf Kosten einer anderen Domäne wächst. Hierdurch kann sich die Richtung der Magnetisierung ändern. Je dicker die Domänenwand ist, desto geringer ist die Austauschenergie. Dem steht jedoch die Anisotropieenergie gegenüber, die steigt, wenn die Wand breiter wird, da die meisten Spins in der Wand nicht die Richtung der leichten Achse haben. Daher hängt die Dicke der Domänenwand davon ab, wie die Gesamtenergie durch die einzelnen Energiebeiträge minimiert werden kann. Sie liegt in der Größenordnung von  $0,1-1 \mu\text{m}$  <sup>[61]</sup>.

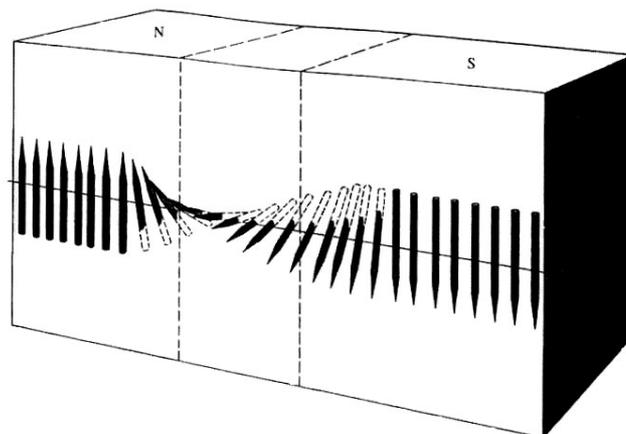


Abb. 2.9: *Blochsche Wand* <sup>[57]</sup>

Eine magnetische Anisotropie tritt auf, wenn die Magnetisierung eine bestimmte Ausrichtung bevorzugt. Bei der magnetokristallinen Anisotropie entsteht die Vorzugsrichtung der Magnetisierung durch die Kristallstruktur. Die bevorzugte Richtung wird als leichte Achse bezeichnet. Die leichte Achse von Nickel entspricht der  $[111]$ -Achse<sup>[62]</sup>. Wie Abbildung 2.10 zeigt, wird die Sättigungsmagnetisierung bei kleinen Feldern eher für die leichte als für die schwere Achse erreicht. Der Energieunterschied zwischen der Magnetisierung dieser beiden Achsen wird als magnetokristalline Anisotropieenergie bezeichnet.

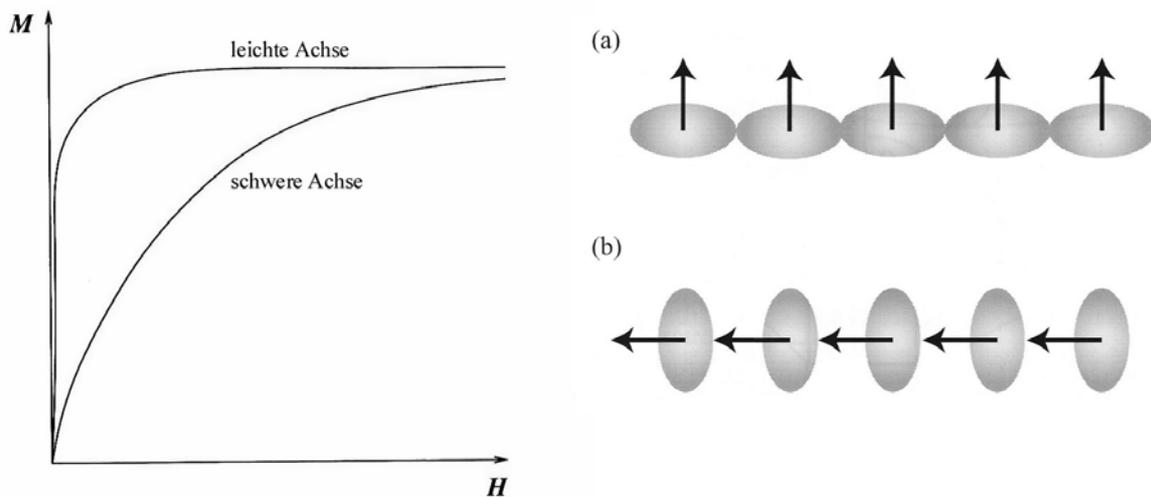


Abb. 2.10: links: Magnetisierung entlang der leichten und schweren Achse<sup>[58]</sup>, rechts: Orbitalüberlappungen für (a) leichte und (b) schwere Achse<sup>[58]</sup>

Die magnetokristalline Anisotropie resultiert aus einer Spin-Bahn-Kopplung, wodurch die Atomorbitale ihre kugelsymmetrische Form verlieren. Durch diese Asymmetrie unterscheiden sich die Orbitalüberlappungen für die leichte und schwere Achse, wobei sie für die leichte Achse größer ist (Abb. 2.10).

Eine weitere magnetische Anisotropie ist die Formanisotropie. Sie tritt bei Partikeln auf, die nicht sphärisch sind. Bei einer ellipsoiden Form liegt die Magnetisierung bevorzugt auf der Längsachse.

### Magnetisierung eines Ferromagneten

Aufgrund der statistischen Verteilung der Domänen ist das resultierende magnetische Moment sehr klein. Damit ein ferromagnetischer Stoff seine Sättigungsmagnetisierung erreicht, ist das Anlegen eines homogenen Magnetfeldes nötig.

Die Magnetisierung  $\vec{M}$  eines Ferromagneten ist nicht linear von der Feldstärke  $\vec{H}$  abhängig, sondern man beobachtet eine Hysterese-Schleife (Abb. 2.11). Legt man ein Magnetfeld an, so richten sich die magnetischen Momente parallel zur Feldrichtung aus (Neukurve). Bei kleinen Feldstärken erfolgt die Ausrichtung durch Wandverschiebungen, wobei die Domänen wachsen, die Spins parallel zum Magnetfeld enthalten. In diesem Bereich ist ein Phänomen zu beobachten, das als Barkhausen-Effekt bezeichnet wird. Hierbei ändert sich die Magnetisierung nicht kontinuierlich, sondern in kleinen Sprüngen. Bei hohen Feldstärken dreht sich die Magnetisierung in Richtung des angelegten Feldes (Abb. 2.11). Die Magnetisierung steigt solange, bis die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  erreicht ist. Senkt man nun die Feldstärke auf Null ab, so bleibt die Remanenzmagnetisierung  $M_R$  erhalten. Um die Magnetisierung wieder auf Null zu bringen, benötigt man die Koerzitivfeldstärke  $-H_C$ , die auch kurz als Koerzitivität bezeichnet wird.

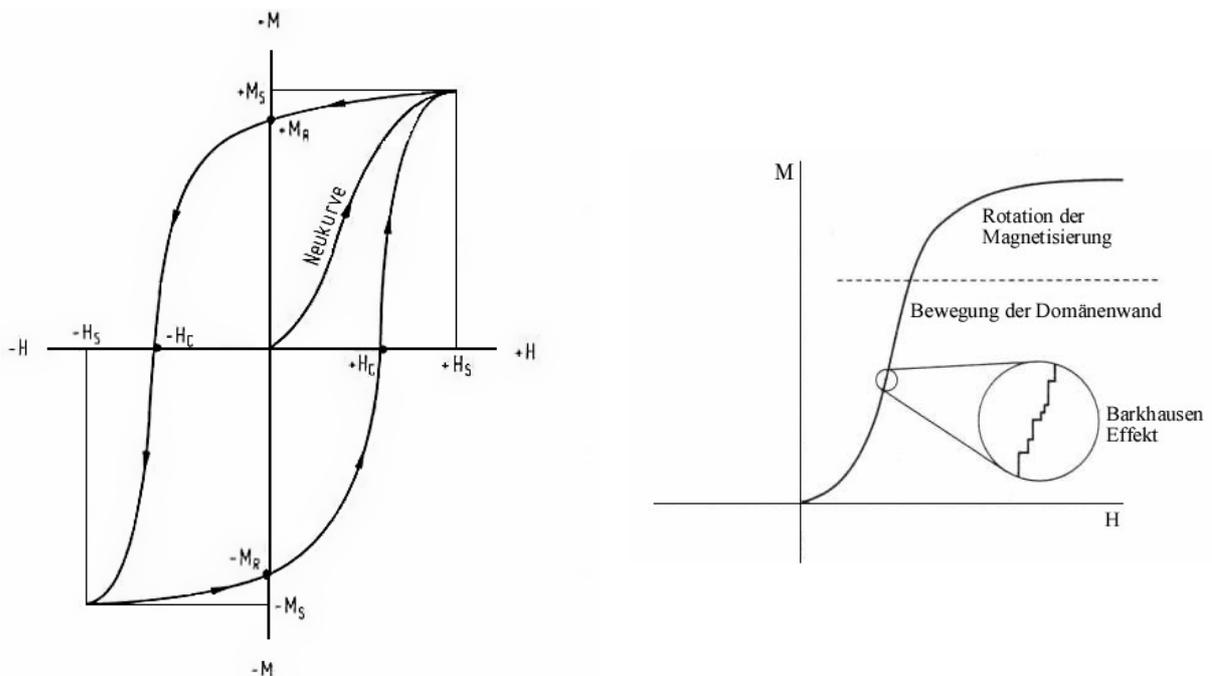


Abb. 2.11: links: Hysterese<sup>[63]</sup>, rechts: Neukurve<sup>[57]</sup>

Aufgrund der Koerzitivität unterscheidet man zwischen weich- und hartmagnetischen Materialien. Weichmagnetische Materialien können schon in einem kleinen Magnetfeld entmagnetisiert werden und haben daher eine kleine Koerzitivität ( $H_C < 10$  Oe). Hierzu gehört z. B. Permalloy (NiFe), das für GMR-Sensoren (giant magnetoresistance) verwendet wird<sup>[60]</sup>. Weitere Anwendungsmöglichkeiten für weichmagnetische Materialien sind z. B. Transformatorkerne<sup>[64]</sup>.

Im Gegensatz dazu haben hartmagnetische Materialien eine hohe Koerzitivität ( $H_C > 100$  Oe) und können z. B. in dünnen Filmen zur Datenspeicherung<sup>[60]</sup> oder als Permanentmagnet in Motoren, Generatoren und Lautsprechern eingesetzt werden<sup>[57]</sup>.

### 2.3.3 Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus

Im Gegensatz zum Ferromagnetismus ordnen sich die Spins beim Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus antiparallel innerhalb einer Domäne an. Die Untergitter eines Ferrimagneten besitzen unterschiedliche Größen, während sie beim Antiferromagneten gleich groß sind und sich gegenseitig auslöschen (Abb. 2.12).

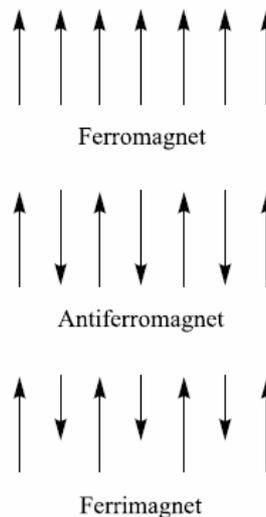


Abb. 2.12: *kooperative Magnetismen: Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus*<sup>[57]</sup>

Beim Antiferromagnetismus findet eine Kopplung antiparalleler Spins statt, solange die Temperatur unterhalb der Néel-Temperatur liegt. Eine vollständige Ausrichtung der Spins liegt beim absoluten Nullpunkt vor und die Substanz ist diamagnetisch. Oberhalb der Néel-Temperatur bricht die Spinordnung zusammen und die Substanz verhält sich paramagnetisch. Beim Antiferromagneten resultiert aus der Spinkopplung keine magnetische Polarisation und im äußeren Feld erfolgt keine makroskopische Magnetisierung.

Wie beim Antiferromagnetismus hat das Austauschintegral beim Ferrimagnetismus ein negatives Vorzeichen. Da sich jedoch die magnetischen Momente der Untergitter nicht auslöschen, existiert eine Magnetisierung. Sie ist aber kleiner als die eines Ferromagneten. Das Verhalten eines Ferrimagneten im Magnetfeld entspricht dem eines Ferromagneten. Oberhalb der Curie-Temperatur wird die spontane Magnetisierung durch Wärmebewegung zerstört und das Material verhält sich paramagnetisch.

### 2.3.4 Magnetismus von Nanopartikeln

Wie in Kapitel 2.3.2 schon erwähnt wurde, sind ferromagnetische Stoffe in Domänen unterteilt, in denen die magnetischen Momente die gleiche Orientierung aufweisen. Diese Domänen sind durch Domänenwände getrennt, die eine charakteristische Breite und Energie besitzen.

Nimmt die Partikelgröße ab, so wird das Vorhandensein von Domänenwänden energetisch so ungünstig, dass ab einer kritischen Partikelgröße  $d_c$  nur noch eine Domäne pro Teilchen vorhanden ist. Das Teilchen hat zwar aufgrund der einzelnen Domäne eine hohe magnetostatische Energie aber keine Domänengrenzenergie. Abbildung 2.13 verdeutlicht die Abhängigkeit der Energie von der Partikelgröße. Während die magnetostatische Energie proportional zu  $d^3$  ist, ist die Domänengrenzenergie proportional zu  $d^2$ . Daher ist die Gesamtenergie unterhalb der kritischen Partikelgröße  $d_c$  bei einem eindomänigen Partikel stärker minimiert. Oberhalb von  $d_c$  ist die Ausbildung von Multidomänen der energetisch günstigere Zustand.

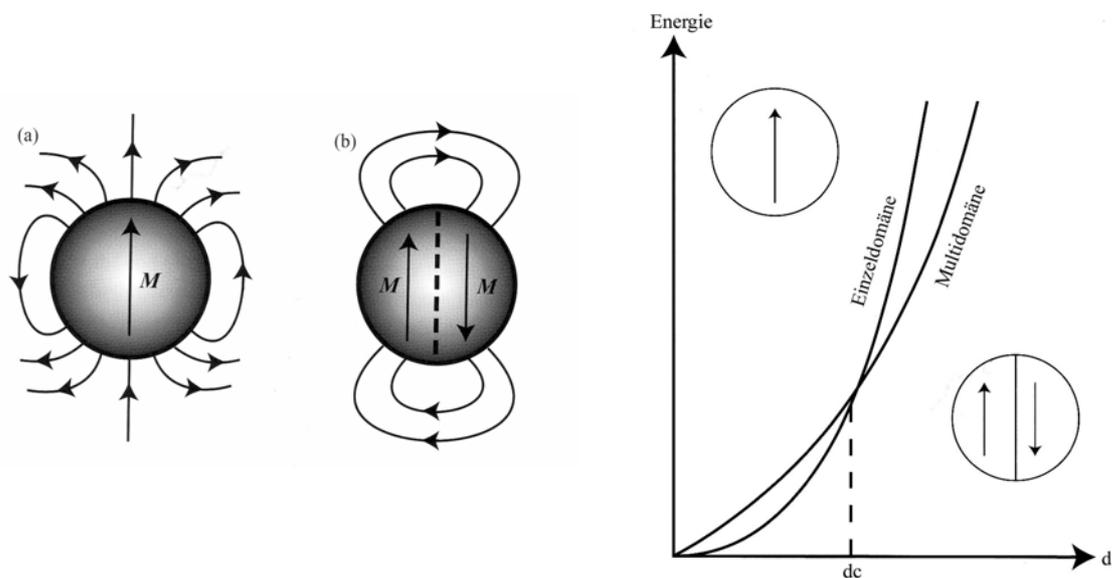


Abb. 2.13: Ausbildung von Einzel- oder Multidomänen in Abhängigkeit der Energie <sup>[58]</sup>

Auch die Koerzitivität  $H_C$  ist stark von der Partikelgröße abhängig. Wie man in Abbildung 2.14 erkennen kann, hat die Koerzitivität ihren höchsten Wert bei der Partikelgröße  $d_C$ . Diese Größe stellt den Übergang zwischen Teilchen mit Multidomänen und Teilchen mit einer einzelnen Domäne dar. Sind die Partikel groß genug, um Multidomänen zu besitzen, so wird die Änderung der Magnetisierung durch Bewegung der Domänenwände hervorgerufen. Aus diesem Grund ist die Koerzitivität relativ gering. Im Gegensatz dazu kann die Richtung der Magnetisierung bei Partikeln mit einer Einzeldomäne nur durch Rotation der Spins geändert werden. Daher ist die Koerzitivität bei diesen Partikeln deutlich höher<sup>[59, 62]</sup>.

Bei sehr kleinen Teilchen wird die Koerzitivität Null, da in diesem Fall die Magnetisierung keine bestimmte Richtung aufweist, sondern aufgrund thermischer Fluktuationen rotiert. Man spricht von superparamagnetischen Partikeln.

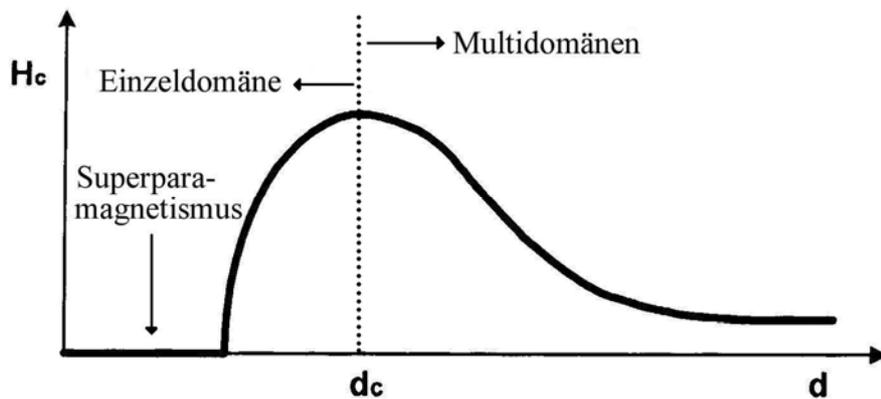


Abb. 2.14: Abhängigkeit der Koerzitivität von der Partikelgröße<sup>[17]</sup>

Der Grund für die Rotation der Magnetisierung ist die Anisotropieenergie, die mit abnehmender Partikelgröße sinkt. Sie wird näherungsweise angegeben als<sup>[17, 65]</sup>:

$$E = KV \sin^2 \theta \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Hierbei ist  $E$  die Anisotropieenergie,  $K$  die Anisotropiekonstante,  $V$  das Partikelvolumen und  $\theta$  der Winkel zwischen der Magnetisierung und der leichten Achse. Durch die Abnahme des Volumens  $V$  liegt  $KV$  in der Größenordnung der thermischen Energie  $k_B T$  ( $k_B$  = Boltzmann-Konstante). Diese Energie reicht für eine Richtungsänderung der Magnetisierung aus und fluktuiert daher.

## 2.3 Magnetismus

Liegt die Magnetisierung in Richtung der leichten Achse (bei 0 und  $\pi$ , Abb. 2.15), so erreicht die Anisotropieenergie ihren minimalen Wert. Das Maximum der Anisotropieenergie befindet sich dagegen bei senkrechter Orientierung der Magnetisierung in Bezug zur leichten Achse.

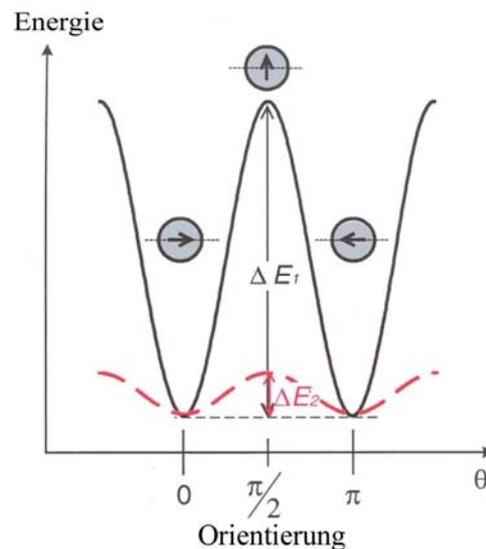


Abb. 2.15: Energie in Abhängigkeit von der Orientierung der Magnetisierung <sup>[27]</sup>

Thermische Fluktuationen verhindern also eine stabile Magnetisierung bei superparamagnetischen Teilchen, wobei die Bewegung der Magnetisierung durch starke Kühlung gestoppt werden kann. Die Temperatur, bei der ein Übergang vom Superparamagnetismus zum Ferromagnetismus stattfindet, nennt man Blockadetemperatur  $T_B$ . Sie ist vom Partikelvolumen  $V$  und der Anisotropiekonstante  $K$  abhängig. Es gilt näherungsweise<sup>[66]</sup>:

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Die Partikel verhalten sich im superparamagnetischen Zustand wie Paramagneten. Ihre magnetischen Momente sind drehbar und ungerichtet, aber wesentlich größer als die eines Paramagneten<sup>[65]</sup>, da es sich um das magnetische Moment des gesamten Partikels handelt.

Bringt man eindomänige Partikel in ein Magnetfeld, so wird die Magnetisierung durch das Fehlen der Domänengrenze bestimmt. Durch das angelegte Feld entsteht eine potentielle Energie  $E_{\text{pot}} = -M_S \cdot H$ .

## 2 Theoretische Grundlagen

Ohne ein Magnetfeld liegt die Magnetisierung auf der leichten Achse. Legt man nun ein Magnetfeld senkrecht zur leichten Achse an (mit  $T < T_B$ ), dann dreht sich die Magnetisierung in Richtung des angelegten Feldes, bis sie bei der Feldstärke  $H = 2KV/M_S$  parallel zur Feldrichtung und somit senkrecht zur leichten Achse liegt (Abb. 2.16 a). In diesem Fall ist die Koerzivität Null und man erhält keine Hysterese (Abb. 2.16 c).

Legt man dagegen ein zur leichten Achse paralleles Magnetfeld an, das aber antiparallel zur Magnetisierung liegt, so dreht die Magnetisierung durch die schwere Achse zur leichten Achse. Bei einem schwachen Magnetfeld wird die Umkehrung der Magnetisierung durch eine Energiebarriere verhindert. Mit wachsender Feldstärke nimmt die Energiebarriere jedoch ab und bei  $H = 2KV/M_S$  kann die Magnetisierung in die antiparallele Orientierung springen (Abb. 2.16 b). In diesem Fall erhält man eine hohe Koerzivität und eine Hysterese (Abb. 2.16 d).

Zwischen diesen beiden Extremfällen gibt es noch andere Orientierungen des Magnetfeldes, die zu Hysterese-Schleifen führen, die zwischen den genannten Möglichkeiten liegen.

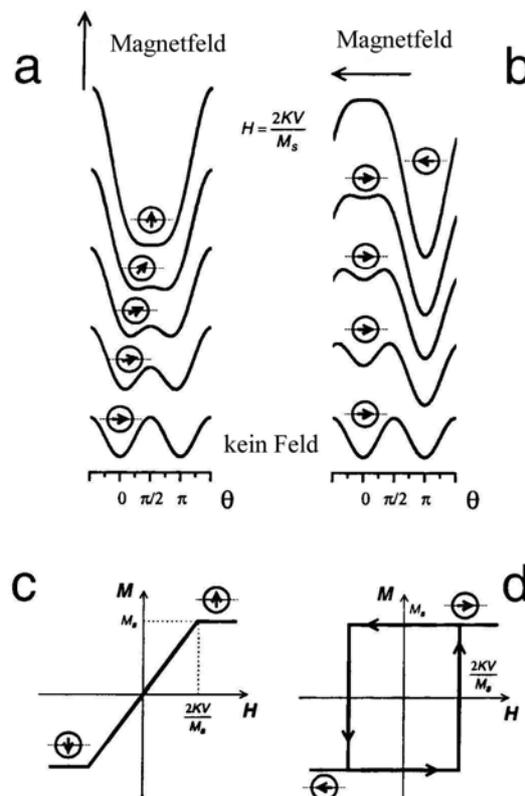


Abb. 2.16: Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Orientierung der Magnetisierung in Abwesenheit eines Magnetfeldes<sup>[17]</sup>

### 2.3.5 Magnetische Messungen

Zur Messung der magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln eignet sich das SQUID-Magnetometer (superconductive quantum interference device), das sich durch eine hohe Empfindlichkeit auszeichnet. Um die Sättigungsmagnetisierung und die Koerzitivität der Nanopartikel zu bestimmen, wird die Magnetisierung in Abhängigkeit des angelegten Feldes gemessen und man erhält im Falle eines Superparamagneten unterhalb der Blockadetemperatur eine Hysterese (s. Abb. 2.11).

Wird die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, dann lässt sich die Blockadetemperatur  $T_B$  bestimmen. Man unterscheidet hierbei zwischen zwei Methoden: „Zero-Field Cooling“ (ZFC) und „Field Cooling“ (FC). Bei der ersten Methode wird die Probe im statischen Nullfeld auf eine Temperatur, die deutlich unterhalb von  $T_B$  liegt, abgekühlt und die Magnetisierung anschließend im Feld bei steigender Temperatur gemessen<sup>[64]</sup>. Mit zunehmender Temperatur richten sich die magnetischen Momente im angelegten Magnetfeld aus und die Magnetisierung steigt, bis sie bei der Blockadetemperatur ihr Maximum erreicht (Abb. 2.17). Eine weitere Temperaturzunahme führt wieder zu einer Abnahme der Magnetisierung, da die thermische Energie zu Fluktuationen der magnetischen Momente führt.

Im Gegensatz zur ZFC-Messung wird die Probe bei der FC-Messung in einem angelegten Feld abgekühlt und dabei die Orientierung der magnetischen Momente fixiert. Zur Messung der Remanenz (hier nicht gezeigt) wird das Magnetfeld wieder entfernt und die Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Mit zunehmender Temperatur hebt die thermische Energie die Anordnung der Spins auf und die Magnetisierung sinkt<sup>[17]</sup>.

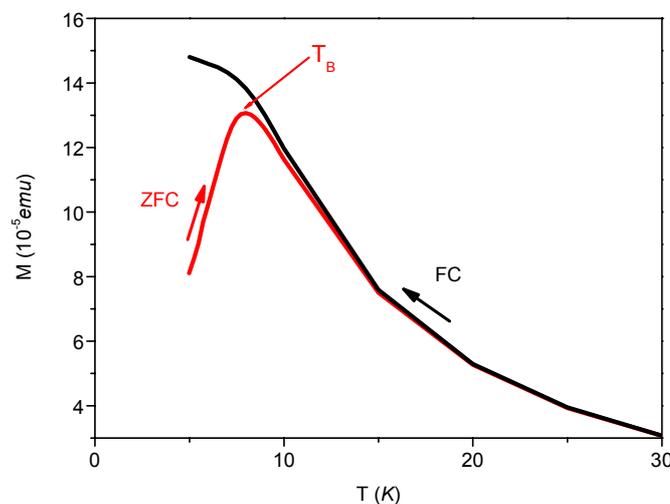


Abb. 2.17: Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Synthese von $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln

#### 3.1.1 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden ohne zusätzliche Aufreinigung für die Synthese eingesetzt. Im Anhang sind alle Chemikalien mit ihren Sicherheitshinweisen aufgeführt.

#### 3.1.2 Allgemeine Versuchsvorschrift

Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurden in einen Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Temperaturfühler und Septum 41,5 mg (0,17 mmol) Nickel(II)-acetat und 43,5 mg (0,17 mmol) 1,2-Hexadecandiol eingewogen. Anschließend wurden 0,2 mL (0,6 mmol) Ölsäure, 0,2 mL (0,6 mmol) Oleylamin und 10 mL Diphenylether hinzugegeben. Die Lösung wurde 30 min bei 80 °C im Vakuum erhitzt, um Spuren von Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Danach wurde die Reaktionslösung auf 200 °C erhitzt und 65,5 mg (0,17 mmol) Platin(II)-acetylacetonat, gelöst in 0,6 mL 1,2-Dichlorbenzol, injiziert. Nach kurzer Zeit färbte sich das Reaktionsgemisch schwarz.

Nach 1 h Reaktionszeit wurde die Reaktion beendet, indem man 5 mL Chloroform bei 180 °C vorsichtig injizierte. Die abgekühlte Probe wurde mit 30 mL Ethanol versetzt und anschließend zentrifugiert. Der gelbe Überstand wurde verworfen und den schwarzen Niederschlag nahm man in 5 mL Chloroform auf. Diese Lösung wurde anschließend erneut mit 20 mL Ethanol versetzt und zentrifugiert. Der schwarze Niederschlag wurde in wenig Chloroform aufgenommen und als kolloidale Lösung gelagert.

Da die Größe, Form und Zusammensetzung der Nanopartikel durch verschiedene Reaktionsparameter beeinflusst werden können, wurde zur Untersuchung jeweils ein Parameter aus der allgemeinen Versuchsvorschrift verändert und dabei die übrigen Parameter konstant gehalten.

### 3.1.3 Nickel-Platin-Verhältnis

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluss des eingesetzten Nickel-Platin-Verhältnisses untersucht. Hierzu wurde die Nickelmenge variiert, während das Platin-Diol-Verhältnis von 1:1 konstant gehalten wurde. Das eingesetzte Ni-Pt-Verhältnis wurde von 1:3 bis 10:1 variiert.

Ni:Pt	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1	6:1	10:1
m[Ni] (mg)	13,8	20,8	41,5	83,0	124,5	249,0	415,0

Tab. 3.1: Nickel-Platin-Verhältnis

### 3.1.4 Reaktionszeit

Die Reaktionszeit wurde zwischen 5 min und 48 h variiert. Alle anderen Reaktionsbedingungen wurden konstant gehalten.

### 3.1.5 Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 140 °C und 255 °C variiert. Unterhalb von 160 °C fand keine Reaktion statt und die Reaktionslösung blieb gelblich.

Da Nickel(II)-acetat in dem Gemisch aus Diphenylether, Ölsäure, Oleylamin und 1,2-Hexadecandiol ab ~ 230 °C reagiert, wurden die Versuche ab dieser Temperatur insofern verändert, dass beide Edukte in die heiße Lösung injiziert wurden. Hierzu wurden Nickel(II)-acetat und Platin(II)-acetylacetonat in einen zweiten Kolben eingewogen und mit Diphenylether versetzt. Da Nickel(II)-acetat schwerlöslich ist, wurden zu dieser Lösung die beiden Stabilisatoren Ölsäure und Oleylamin gegeben und das Gemisch in der Wärme (~70 °C) gelöst. Diese Reaktionslösung wurde anschließend in die heiße Lösung aus Diphenylether und 1,2-Hexadecandiol injiziert. Die Einwaagen entsprechen der allgemeinen Versuchsvorschrift.

### 3.1.6 Stabilisatorkonzentrationen

Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, wobei in einer Versuchsreihe die Ölsäurekonzentration und in der anderen Versuchsreihe die Oleylaminkonzentration variiert wurde. Alle anderen Versuchsbedingungen blieben konstant.

Das Ölsäure-Platin-Verhältnis wurde zwischen 0,6 und 15 variiert. Hierzu wurden folgende Mengen Ölsäure (OAc) eingesetzt:

<b>OAc:Pt</b>	0,6	3,6	7,2	10,8	14,4
<b>V[OAc] (mL)</b>	0,03	0,2	0,4	0,6	0,8

Tab. 3.2: *Ölsäure-Platin-Verhältnis*

Das Oleylamin-Platin-Verhältnis wurde in dem Bereich zwischen 0,6 und 38 untersucht. Hierzu wurden folgende Mengen Oleylamin (OA) verwendet:

<b>OA:Pt</b>	0,6	3,6	7,2	14,4	36
<b>V[OA] (mL)</b>	0,03	0,2	0,4	0,8	2,0

Tab. 3.3: *Oleylamin-Platin-Verhältnis*

### 3.1.7 Konzentration des Reduktionsmittels

Als Reduktionsmittel wurde für die Synthese 1,2-Hexadecandiol eingesetzt. Das Diol-Platin-Verhältnis wurde von 1 bis 11,6 variiert. Ein weiterer Versuch ohne das Reduktionsmittel wurde ebenfalls durchgeführt. Es wurden folgende Mengen des 1,2-Hexadecandiols eingesetzt:

<b>Diol:Pt</b>	1	1,9	3	11,6
<b>m[Diol] (mg)</b>	43,5	80,0	130,0	500,0

Tab. 3.4: *Diol-Platin-Verhältnis*

### 3.1.8 Kontinuierliche Injektion

Das Ziel dieser Versuchsreihe bestand darin, den Wachstumsprozess der Partikel durch kontinuierliche Zugabe der Monomere zu verlängern und somit einen größeren Partikeldurchmesser zu erhalten. Hierzu wurde folgende Lösung angesetzt:

In einen Dreihalskolben mit Temperaturfühler, Rückflusskühler und Septum wurden 166,0 mg (0,67 mmol) Nickel(II)-acetat und 262,0 mg (0,67 mmol) Platin(II)-acetylacetonat eingewogen. Anschließend wurden diese Komponenten mit 0,05 mL (0,16 mmol) Ölsäure und 0,2 mL (0,6 mmol) Oleylamin sowie 8 mL Diphenylether versetzt. Dieses Gemisch wurde in der Wärme (~ 70 °C) unter Stickstoffatmosphäre gelöst.

In einem zweiten Kolben wurde eine Synthese nach der allgemeinen Versuchsvorschrift durchgeführt. Nachdem die Reaktion durch Injektion der Platin-Lösung gestartet war, wurde anschließend die vorbereitete Monomerlösung mit einer Spritzenpumpe in die Reaktionslösung injiziert. Der Beginn der kontinuierlichen Injektion wurde zwischen 45 s und 600 s variiert. Es wurden verschiedene Injektionsraten zwischen 12 mL/h und 96 mL/h untersucht.

### 3.2 Charakterisierungsmethoden

#### 3.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

##### **(high resolution transmission electron microscopy (HRTEM bzw. TEM))**

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde entweder an einem Philips CM-300 UT Mikroskop bei 300 kV oder an einem Jeol JEM-1011 bei 100 kV durchgeführt. Die Zusammensetzung der Teilchen konnte mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) am Philips CM-300 UT Mikroskop ermittelt werden. Für die Messungen wurden wenige Tropfen der zu untersuchenden Probe in etwa 2 mL Chloroform verdünnt. Von dieser Lösung wurde ein Tropfen auf einen mit Kohlenstoff beschichteten Kupfer-Träger aufgetragen, das Lösungsmittel abgezogen und anschließend an der Luft getrocknet.

Der Aufbau des Elektronenmikroskops entspricht im Prinzip dem Aufbau eines Lichtmikroskops. Die Elektronen werden im Hochvakuum durch eine LaB<sub>6</sub>-Kathode erzeugt und durch eine angelegte Hochspannung beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird durch einen Kondensator gebündelt und durch magnetische Linsen gelenkt. Im einfachsten Fall handelt es sich bei den magnetischen Linsen um Spulen. Die wichtigste Linse des Elektronenmikroskops ist die Objektivlinse, die sich nahe bei der zu untersuchenden Probe befindet. Die Elektronen, die die Probe durchdringen, werden in der Bildebene der Objektivlinse fokussiert. Das durch die Objektivlinse erzeugte Zwischenbild wird durch nachfolgende Linsen (Zwischenlinsen) vergrößert. Eine Projektivlinse vergrößert wiederum das Bild der Zwischenlinsen. Dieses Bild kann auf einem Leuchtschirm oder mittels einer CCD-Kamera beobachtet werden. Der Leuchtschirm besteht häufig aus fluoreszierendem Zinksulfid.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, so kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe. Die Elektronen können sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut werden. Bei kristallinen Proben kann zusätzlich auch eine Beugung der Elektronen an den Netzebenen beobachtet werden. Der Grad der Beugung ist umso größer, je höher die Atommasse oder je dicker die Probe ist.

Durch Verwendung der Kontrastblende kann der durchgehende Strahl beobachtet werden, während gebeugte Strahlen ausgeblendet werden. Hierdurch entsteht ein kontrastreiches Bild und man spricht von einem Beugungskontrast. Es gibt zwei Abbildungsverfahren. Bei der

Hellfeldabbildung ist die Aperturblende auf die optische Achse zentriert, wodurch stark streuende Objektbereiche im Bild dunkler erscheinen. Im Gegensatz dazu wird die Blende bei der Dunkelfeldabbildung seitlich verschoben, wodurch eine Kontrastumkehr erfolgt.

### 3.2.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie (powder X-ray diffraction (XRD))

Die Röntgendiffraktometrie wurde an einem Philips X'Pert Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung von Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung ( $U = 45$  kV;  $I = 40$  mA) durchgeführt. Hierzu wurde die Probe auf einem Silizium-Träger aufgetragen und man ließ das Lösungsmittel (Chloroform) verdampfen.

Die Wechselwirkung zwischen der Röntgenstrahlung und einem Kristall führt zu charakteristischen Interferenzerscheinungen, da ein Kristall wie ein dreidimensionales Beugungsgitter wirkt. Trifft das elektromagnetische Wechselfeld der Röntgenstrahlung auf die Atome eines Kristalls, so werden schwingende Dipole erzeugt, die ihrerseits wieder Strahlung in Form von Kugelwellen abgeben. Hierbei spricht man auch von Sekundärwellen. Ob die Sekundärwellen verschiedener Atome konstruktiv oder destruktiv interferieren, hängt von dem Abstand der entsprechenden Atome ab. Da ein Kristall periodisch aufgebaut ist, kann man Schichten identischer Atome mathematisch zu Netzebenen zusammenfassen und man spricht vom Gangunterschied der Netzebenen. Entspricht der Gangunterschied zwischen zwei Netzebenen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge  $\lambda$ , so entsteht konstruktive Interferenz. Diese Bedingung wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls,  $d$  der Abstand der Netzebenen,  $\theta$  der Winkel des einfallenden Strahls und  $n$  eine ganze Zahl.

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie liefert Informationen über die Kristallstruktur und mittlere Größe der kristallinen Domänen der Nanopartikel. Die Teilchengrößenbestimmung beruht auf der Verbreiterung der Reflexe, die durch die endliche kohärente Streulänge der Nanokristalle entsteht. Die Teilchengröße  $d$  kann nach Debye-Scherrer<sup>[67]</sup> folgendermaßen berechnet werden:

$$d = \frac{57,3\lambda K}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, die in diesem Fall 1,54 Å betrug.  $\beta_{1/2}$  ist die Reflexbreite in halber Höhe, die in  $2\theta$  angegeben wird und  $\theta$  ist der Beugungswinkel des Reflexes. Alle  $\theta$ -Werte werden in Grad eingesetzt.  $K$  ist ein Formfaktor, der für sphärische Teilchen den Wert 0,89 besitzt. Für andere Kristallitformen ergeben sich andere Faktoren, die im allgemeinen Werte zwischen 0,8 und 1,2 haben und meist von dem (hkl)-Wert des Beugungsreflexes abhängen<sup>[68]</sup>.

#### 3.2.3 SQUID-Magnetometer (superconducting quantum interference device)

Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel wurden an dem SQUID-Magnetometer MPMS2 der Firma Quantum Design durchgeführt. Dieses Gerät erlaubt die Messung der absoluten Magnetisierung im Bereich von 10<sup>-8</sup> bis 300 emu. Der Magnet besteht aus einem supraleitenden Draht, so dass Feldstärken von ± 10000 G möglich sind. Die Messungen können in einem Temperaturbereich von 1,7 bis 350 K durchgeführt werden. Als Probenträger wurde eine Gelatinekapsel verwendet, in der die Probe eingetrocknet wurde.

Das SQUID-Magnetometer kombiniert ein induktives Messprinzip mit einem SQUID-Detektorsystem. Während der Messung wird die Probe zwischen zwei PickUp-Spulen bewegt. Die Bewegung der Probe führt zu einer Änderung des magnetischen Flusses  $\phi$ , die von den Spulen aufgenommen wird. Die Flussänderung wird durch induktive Ankopplung an den SQUID-Detektor übertragen. Dieser besteht aus einem supraleitenden Ring aus Niob und ist an einer Stelle durch ein normalleitendes oder elektrisch isolierendes Material unterbrochen (rf-SQUID). Diese Unterbrechung ist jedoch so dünn, dass die Elektronenpaare durch diese Spalte tunneln können. Die Unterbrechung des supraleitenden Rings ergibt einen sogenannten Josephson-Kontakt. In einem supraleitenden Ring können sich die Phasen aus quantenmechanischen Gründen nur um ein ganzzahliges Vielfaches des elementaren magnetischen Flussquantums ( $2,07 \cdot 10^{-5}$  Wb) ändern. Die Unterbrechung in dem supraleitenden Ring führt dazu, dass in diesem Bereich der kritische Strom geringer als im restlichen Ring ist. Werden die abschirmenden Ströme größer als der kritische Strom, so wird die Schwachstelle normalleitend und ein Flussquant kann austreten. Durch diesen

Feldausgleich wird der Ring wieder supraleitend. Die Flussänderung wird also in Spannungssprünge umgewandelt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Digitalisierung des Flusses. Die Fluss-Spannungs-Kennlinie eines SQUIDs ist periodisch und die Periode entspricht genau einem magnetischen Flussquant.

### 3.2.4 Infrarot-Spektroskopie

Die Oberflächenchemie der Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel wurde mittels ATR-FTIR-Spektroskopie (attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy) an einem Bruker Equinox 55 untersucht. Hierzu wurde die kolloidale Lösung auf die Diamantenzelle der ATR-Einheit getropft und anschließend eingetrocknet.

Die IR-Spektren mit DRIFTS-Geometrie wurden an einem Biorad FTIR-Spektrometer FTS 60 A aufgenommen. Die Messungen wurden in einer beheizbaren Reaktionszelle durchgeführt, durch die ein Gasstrom fließen konnte. Die Zelle war mit einem photometrischen Gasanalysator URAS 10 E der Firma Hartmann & Braun gekoppelt.

Für die Untersuchungen wurden die Nanopartikel auf einem Trägermaterial fixiert. Hierzu wurde entweder MgO oder  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet. Die kolloidale Lösung wurde mit dem jeweiligen Pulver vermischt und das Lösungsmittel entfernt. Aus dem getrockneten Feststoff wurde ein Pressling hergestellt.

### 3.2.5 UV-Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden in einem Cary 50 UV-Vis-Spektrometer der Firma Varian aufgenommen. Die Messungen wurden in Quarzglasküvetten mit einer optischen Weglänge von 1 cm durchgeführt. Als Referenz wurde reines Chloroform verwendet.

### 3.2.6 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die AAS-Spektroskopie wurde an einem Perkin Elmer Zeeman 3030 GF-AAS-Spektrometer (graphite furnace) durchgeführt. Für die Kalibrierung des Gerätes wurde zunächst eine Verdünnungsreihe einer Lösung aus Nickel(II)-acetat und Platin(II)-acetylacetonat angesetzt. Die Metallverbindungen wurden in einem Gemisch aus 200 mL Diphenylether, 800 mL Ethanol, 4 mL Ölsäure, 4 mL Oleylamin und 800 mg 1,2-Hexadecandiol gelöst. Es wurden folgende Konzentrationen angesetzt:

Standard	Konzentration Ni (mg/L)	Konzentration Pt (mg/L)
1	0,25	0,5
2	0,5	1,0
3	1,0	2,0

Tab. 3.5: *angesetzte Konzentrationen zur Kalibrierung*

Um die Überstände der Reaktionslösungen untersuchen zu können, wurden die Proben sorgfältig gefällt. Hierzu wurden die Proben 1 h bei 10 °C zentrifugiert (16000 Umdrehungen/min) und der Überstand von den ausgefallenen Nanopartikeln getrennt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Danach wurden 200 µL des Überstandes in 10 mL Ethanol verdünnt. Für die Messung wurden 20 µL dieser Lösung mit 20 µL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %) versetzt, um Platin und Nickel zu oxidieren

Zu Beginn der Messung muss die zu untersuchende Probe atomisiert werden. Bei der GF-AAS-Spektroskopie wird hierzu ein Graphitröhrenofen verwendet. Da Graphit elektrisch leitend ist, erhitzt sich die Röhre beim Anlegen eines Stromes. In diesen Ofen wird die zu untersuchende Probe gegeben und in mehreren Schritten erhitzt. Zunächst wurde die Probe bei 120 °C für 60 s getrocknet, dann bei 1000 °C für 10 s thermisch vorbehandelt und bei 2600 °C atomisiert. Nach der Atomisierung der Probe wurde die Absorption des Lichts durch die Atomwolke gemessen. Als Lichtquelle dient in einem AAS-Spektrometer eine Kathode, die aus dem Element des Analyten besteht (Hohlkathodenlampe). Aus der Absorption des Lichts kann man nach dem Lambert-Beer-Gesetz die Konzentration des Elements ermitteln. Nach der Messung wurde die Graphitröhre bei 2650 °C für 3 s ausgeheizt, um Reste der Probe zu entfernen.

#### **3.2.7 Thermogravimetrie (TG)**

Die Thermogravimetrie-Untersuchungen wurden an einem TG 209 F1 der Firma Netzsch durchgeführt. Vor der Messung wurden die Partikel zweimal gewaschen, um überschüssigen Stabilisator zu entfernen. Anschließend wurde die Probe in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel eingetrocknet. Um Lösungsmittelreste zu entfernen, wurde die Probe im Trockenofen bei 70 °C für mehrere Stunden getrocknet. Für die Messungen wurden etwa 5 mg Probe verwendet.

### **3.2.8 Lichtstreuung**

Mit Hilfe von Lichtstreuungsexperimenten wurde untersucht, ob die Partikel in der Lösung agglomerieren. Für diese Untersuchungen wurde ein Zetasizer Nano ZS ZEN 3600 der Firma Malvern verwendet. Das Gerät enthält einen Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm. Für die Messungen wurde eine verdünnte Lösung angesetzt (etwa 0,5 g/L), die in einer Quarzglasküvette mit einer optischen Weglänge von 1 cm vermessen wurde.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Organometallische Synthese von $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln

Nach unseren Kenntnissen basieren die bisher entwickelten Synthesen von Nickel-Platin-Nanopartikeln auf der Reduktion von verschiedenen Nickel- und Platinsalzen in wässrigem Medium. Hierzu werden unterschiedliche Reduktionsmittel und Stabilisatoren eingesetzt<sup>[7-9]</sup>. Diese Synthesen sind für die Darstellung sphärischer Nickel-Platin-Nanopartikel geeignet, aber als nachteilig erweisen sich die breite Größenverteilung der Partikel und die Neigung zur Agglomeration. Aufgrund der niedrigen Temperaturen, die bei nasschemischen Synthesen verwendet werden, besitzen die Partikel häufig eine geringe Kristallinität<sup>[14]</sup>.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine organometallische Synthese entwickelt<sup>[69]</sup>, da sich diese, wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, besonders gut für die Präparation hochkristalliner Nanopartikel mit enger Größenverteilung eignet.

Für die Synthese wurden Nickel(II)-acetat und Platin(II)-acetylacetonat als organometallische Edukte gewählt, die durch 1,2-Hexadecandiol reduziert wurden. Als hochsiedendes Lösungsmittel wurde Diphenylether eingesetzt. Um die Größe der Nanopartikel zu regulieren und Agglomerationen zu vermeiden, ist der Einsatz von Stabilisatoren nötig. Daher wurde zunächst der Einfluss verschiedener Stabilisatoren auf die Partikelgröße und Form untersucht.

#### 4.1.1 Wahl der Stabilisatoren

Für diese Versuchsreihe wurden Nickel(II)-acetat, 1,2-Hexadecandiol, Diphenylether und die entsprechenden Stabilisatoren in einem Kolben vorgelegt und Platin(II)-acetylacetonat, gelöst in 1,2-Dichlorbenzol, injiziert. Das Ni-Pt-Verhältnis betrug 1:1.

Es wurden folgende Stabilisatoren eingesetzt: Oleylamin (OA), Ölsäure (OAc), 1-Adamantancarbonsäure (ACA), Hexadecylamin (HDA), Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB), n-Tetradecylphosphonsäure (TDPA), und Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) (Abb. 4.1).

## 4.1 Organometallische Synthese von Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikeln

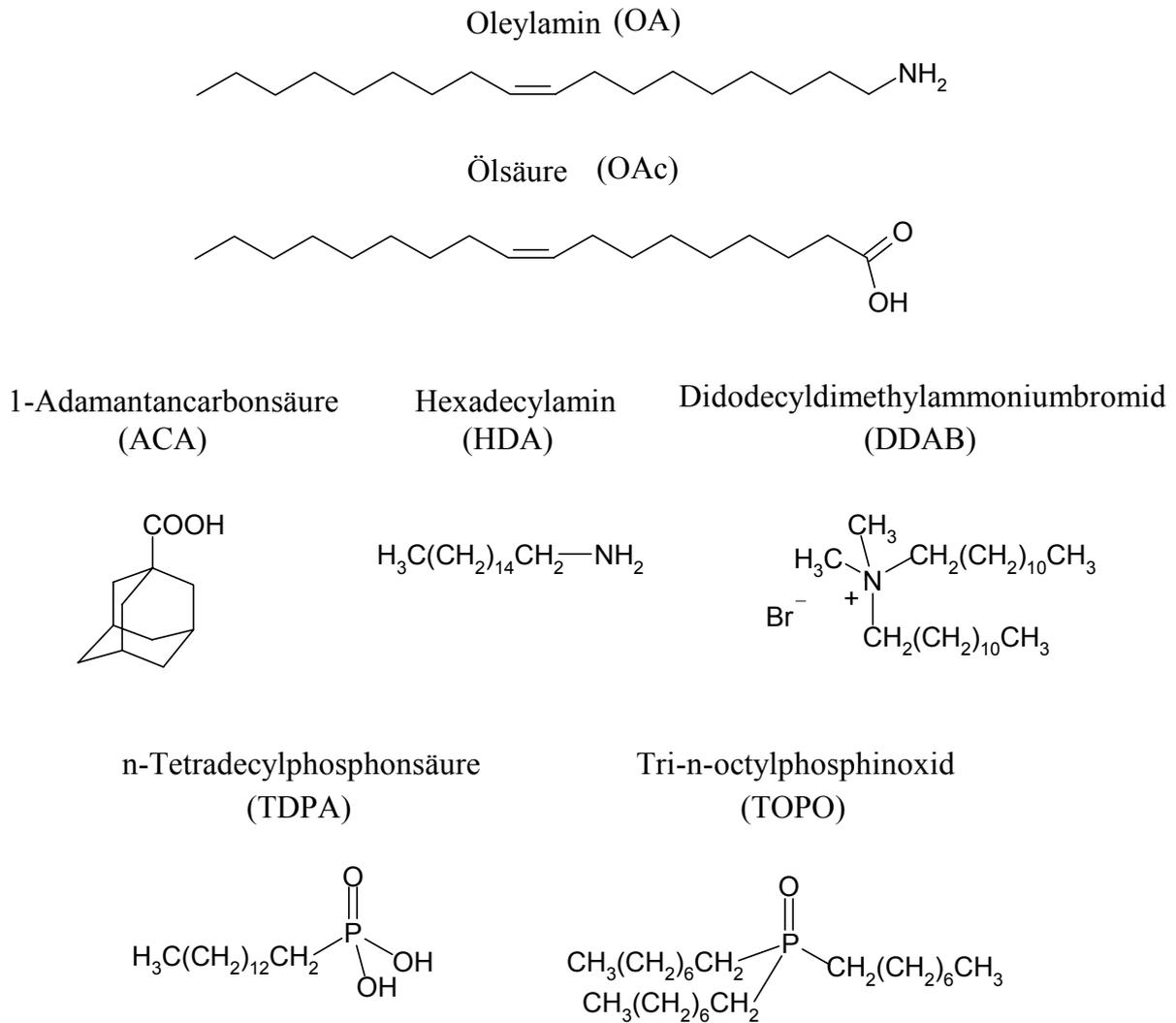


Abb. 4.1: Formeln der eingesetzten Stabilisatoren

Die verschiedenen Stabilisatoren binden unterschiedlich stark auf der Oberfläche der Nanopartikel und bilden eine organische Schutzhülle, die die Partikel vor Agglomerationen schützt. Zudem sind die Stabilisatoren meist in der Lage, die Größe und Form der Partikel zu beeinflussen. Hierzu werden häufig zwei Stabilisatoren eingesetzt, die unterschiedlich stark auf der Oberfläche binden. Durch Variation der Stabilisatorkonzentrationen können die Größe und Form der Nanopartikel reguliert werden<sup>[27]</sup>. Aus diesem Grund wurden verschiedene Kombinationen von je zwei Stabilisatoren untersucht, die in Tabelle 4.1 aufgeführt sind:

Versuchsreihe	Stabilisator 1	Stabilisator 2	Ergebnis
1	TOPO	OAc	Agglomerate
2	TOPO	ACA	Agglomerate
3	TDPA	OAc	Agglomerate
4	TDPA	ACA	Agglomerate
5	TOPO	HDA	polykristalline Partikel mit unterschiedlichen Formen
6	TOPO	OA	polykristalline Partikel mit unterschiedlichen Formen
7	TDPA	OA	zusammengewachsene Partikel
8	DDAB	OA	polykristalline Partikel mit unterschiedlichen Formen
9	ACA	OA	sphärische Partikel, hohe Polydispersität
10	ACA	HDA	sphärische Partikel, hohe Polydispersität
11	OAc	OA	sphärische Partikel, monodispers

Tab. 4.1: *Ergebnisse der verschiedenen Stabilisatorpaare*

Die untersuchten Stabilisatoren waren unterschiedlich gut geeignet für die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Synthese. Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft einige TEM-Aufnahmen von Proben mit verschiedenen Stabilisatorkombinationen.

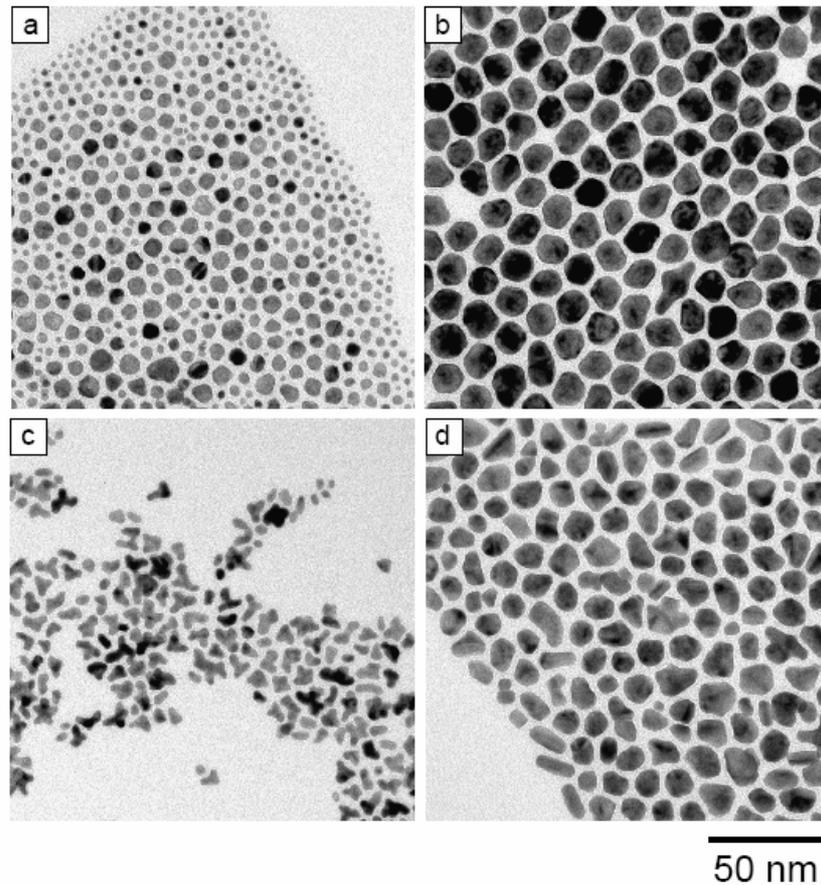


Abb. 4.2: TEM-Aufnahmen von Nickel-Platin-Nanopartikeln stabilisiert mit (a) TOPO/ACA, (b) TOPO/HDA, (c) TDPA/OA und (d) DDAB/OA

Für die Versuchsreihen 1-4 wurden jeweils ein phosphorhaltiger Ligand und eine Carbonsäure ausgewählt. Die Produkte aus diesen Versuchsreihen ließen sich zunächst nicht durch einen Filter mit einer Porengröße von 200 nm filtrieren. Dies wurde jedoch möglich, wenn man die Proben während der Aufarbeitung mit 3-4 Tropfen Oleylamin versetzte. TEM-Aufnahmen der Versuchsreihen 1 und 2 zeigen Kugeln mit einer hohen Polydispersität (Abb. 4.2 a). Die Nanopartikel der Versuchsreihen 3 und 4 sind zum Teil zusammengewachsen und besitzen unterschiedliche Formen und Größen. Dies deutet darauf hin, dass die Stabilisatorpaare der Versuchsreihen 1-4 zwar geeignet sind, das Wachstum zu begrenzen, so dass Partikel im Nanometerbereich entstehen, aber sie können anschließende Agglomerationen nicht verhindern. Durch Zugabe von Oleylamin lassen sich die Agglomerate jedoch wieder auflösen. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Versuchsreihen ein Amin als 2. Stabilisator eingesetzt.

Verwendet man die Stabilisatoren TOPO/HDA oder TOPO/OA (Versuchsreihen 5 und 6), so erhält man polykristalline Partikel mit unterschiedlichen Formen (Abb. 4.2 b). Dies konnte

auch durch Variation der Stabilisatorkonzentrationen nicht verhindert werden. Bei sehr hohen Oleylaminkonzentrationen wuchsen die Partikel zu größeren Strukturen zusammen.

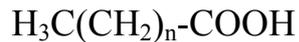
Die Stabilisatorkombination TDPA/OA (Versuchsreihe 7) führte zu Nanopartikeln, die zusammengewachsen waren (Abb. 4.2 c). Da dieser Effekt schon in Versuchsreihe 3 und 4 beobachtet wurde, kann man vermuten, dass der Einsatz von TDPA das Zusammenwachsen der Partikel begünstigt. Wahrscheinlich passiviert dieser Stabilisator die Partikeloberfläche nicht ausreichend.

Für die Versuchsreihe 8 wurde statt eines phosphorhaltigen Liganden das Ammoniumbromid DDAB verwendet. Dieser Stabilisator war für die Synthese von Eisen-Nanostäbchen erfolgreich<sup>[70]</sup>. Für die Synthese von Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikeln wurde DDAB in Kombination mit OA eingesetzt. Unter diesen Versuchsbedingungen entstanden polykristalline Partikel mit unterschiedlichen Formen, von denen ein geringer Teil die Form von Stäbchen hatte (Abb. 4.2 d). Da Stäbchen eine Formanisotropie besitzen, sind ihre magnetischen Eigenschaften äußerst interessant. Daher wurden verschiedene Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Stabilisatorkonzentration und Ni-Pt-Verhältnis) variiert, um den Anteil der Stäbchen zu erhöhen. Diese Experimente waren jedoch nicht erfolgreich. Möglicherweise bindet das DDAB beim Nickel-Platin-Kristall nicht selektiv an bestimmte Kristallflächen. Diese Voraussetzung ist aber nötig, damit das Wachstum in der Richtung, in der die Stabilisatoren binden, unterdrückt wird und ein Stäbchenwachstum erfolgt (s. Kap. 2.1).

Für die Versuchsreihen 9-11 wurde jeweils eine Kombination aus einem Amin und einer Carbonsäure gewählt. Verwendet man die Stabilisatoren ACA/OA und ACA/HDA, so erhält man sphärische Nanopartikel mit einer polydispersen Größenverteilung. Die Stabilisatorkombination ACA/HDA wird erfolgreich für die Synthese von CoPt<sub>3</sub>-Nanopartikeln<sup>[51, 71]</sup> eingesetzt und führt zu Partikeln mit einer engen Größenverteilung. Dies konnte für die Nickel-Platin-Synthese trotz Variation der Konzentrationen nicht beobachtet werden.

Sphärische Nanopartikel mit einer Größe von 3,4 nm erhält man durch den Einsatz von Ölsäure und Oleylamin (s. Abb. 4.3). Diese Stabilisatorkombination wird ebenfalls für die Synthese von FePt-Nanopartikeln<sup>[6, 72]</sup> verwendet.

Ölsäure und Oleylamin haben eine Kettenlänge von 18 C-Atomen und jeweils eine Doppelbindung an der Position C-9. Verwendet man Carbonsäuren (Myristinsäure, Palmitinsäure) oder primäre Amine (Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin) mit kürzeren Kettenlängen und ohne Doppelbindung, so erhält man ebenfalls sphärische Nanopartikel, die aber zum Teil eine breite Größenverteilung aufweisen.



n = 12 Myristinsäure

n = 14 Palmitinsäure



x = 11 Dodecylamin

x = 17 Octadecylamin

Zusätzlich lässt sich auch ein Einfluss auf die Stabilität der kolloidalen Lösungen beobachten. Mit abnehmender Kettenlänge nimmt die Stabilität der Lösungen ab und nach 1-2 Tagen fällt ein Niederschlag aus. Im Gegensatz dazu kann die Stabilisatorkombination Ölsäure/Oleylamin die Kolloide einige Tage stabilisieren, bevor sich ein Niederschlag abscheidet (s. Kap. 4.1.4). Die Stabilität der kolloidalen Lösung nimmt ab, da sich mit abnehmender Kettenlänge der Abstand zwischen den einzelnen Nanopartikeln verringert und ihre Wechselwirkungen zunehmen. Dadurch können sie sich leichter zu Agglomeraten zusammenlagern und aus der Lösung ausfallen. Es ist daher sinnvoll, Stabilisatoren mit langen organischen Ketten zu wählen.

### 4.1.2 Sphärische $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel

Für die Synthese von Nickel-Platin-Nanopartikeln ist die Stabilisator-Kombination Ölsäure/Oleylamin am besten geeignet. Die sphärischen  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel sind 3,4 nm groß und weisen eine enge Größenverteilung von 11 % auf. Die Zusammensetzung wurde mittels EDX bestimmt und lässt sich durch Variation des Ni-Pt-Verhältnisses ändern. Die Abbildung 4.3 zeigt TEM-Aufnahmen der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel bei verschiedenen Vergrößerungen. In der Hochauflösung sind die Netzebenen der Partikel deutlich zu erkennen. Dies spricht für eine hohe Kristallinität.

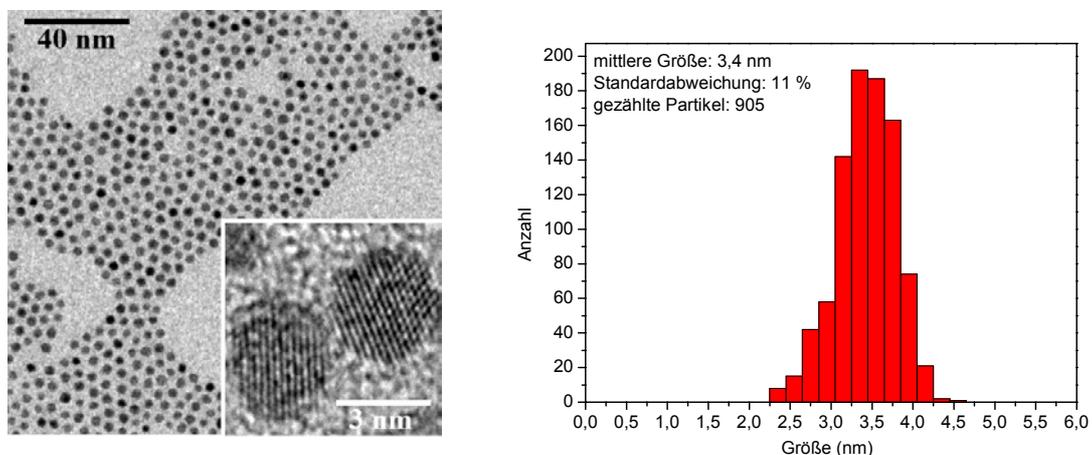


Abb. 4.3: links: TEM-Aufnahme der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel mit einer Hochauflösung von zwei Partikeln; rechts: Größenverteilung der Partikel

Die  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel neigen dazu, sich auf einem Träger hexagonal anzuordnen. Der Abstand zwischen den Partikeln variiert und beträgt zwischen 2,2 und 2,8 nm. Im Gegensatz dazu wird für 2,5 nm und 6 nm große FePt-Nanopartikel ein Abstand von etwa 4 nm beobachtet<sup>[6, 73]</sup>. Da die Länge eines Oleylamin- bzw. Ölsäure-Moleküls etwa 2 nm beträgt, kann der Abstand von 4 nm dadurch erklärt werden, dass sich um jedes Teilchen eine Stabilisatorhülle befindet und daher der doppelte Abstand auftritt. Für  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel wird jedoch ein geringerer Abstand beobachtet und man kann daher vermuten, dass die Liganden verzahnt vorliegen (Abb. 4.4).

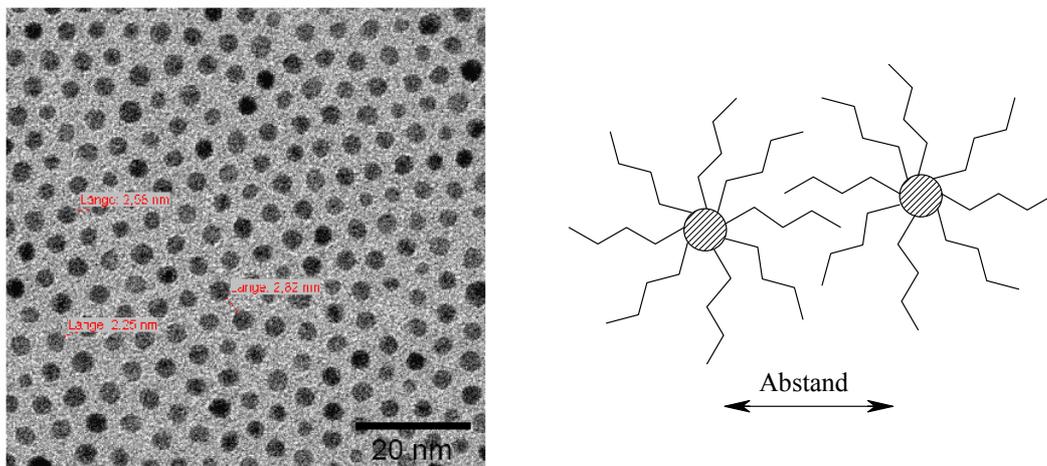


Abb. 4.4: links: TEM-Aufnahme der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel mit hexagonaler Anordnung; rechts: schematische Darstellung der Ligandenanordnung

Scheidet sich mehr als eine Partikelschicht ab, so entsteht durch Stapelung eine dichteste Kugelpackung mit einer Raumerfüllung von 74 %. Hierbei unterscheidet man zwischen einer kubisch-dichtesten und einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung (Abb. 4.5).

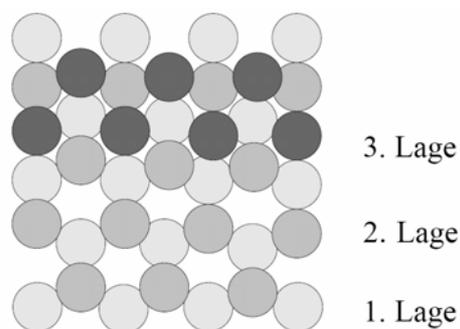


Abb. 4.5: schematische Darstellung der kubisch- und hexagonal-dichtesten Kugelpackung

## 4.1 Organometallische Synthese von $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln

In der ersten Lage bleibt zwischen je drei Partikeln eine Lücke, die durch ein Partikel der zweiten Lage besetzt wird. Die Partikel der dritten Lage können zwei verschiedene Positionen einnehmen. Liegen sie deckungsgleich über der ersten Schicht, so handelt es sich um eine hexagonal-dichteste Kugelpackung (hcp; hexagonal closed packed). Die Partikel der dritten Schicht können aber auch die Lücken besetzen, die durch je drei Kugeln der zweiten Lage entstehen. In diesem Fall liegt eine kubisch-dichteste Kugelpackung vor (ccp; cubic closed packed).

In den TEM-Aufnahmen können die  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel aufgrund der unterschiedlichen Färbungen verschiedenen Lagen zugeordnet werden. Für diese Nanopartikel konnte hauptsächlich eine hexagonal-dichteste Packung beobachtet werden, aber vereinzelt trat auch eine kubisch-dichteste Packung auf (Abb. 4.6).

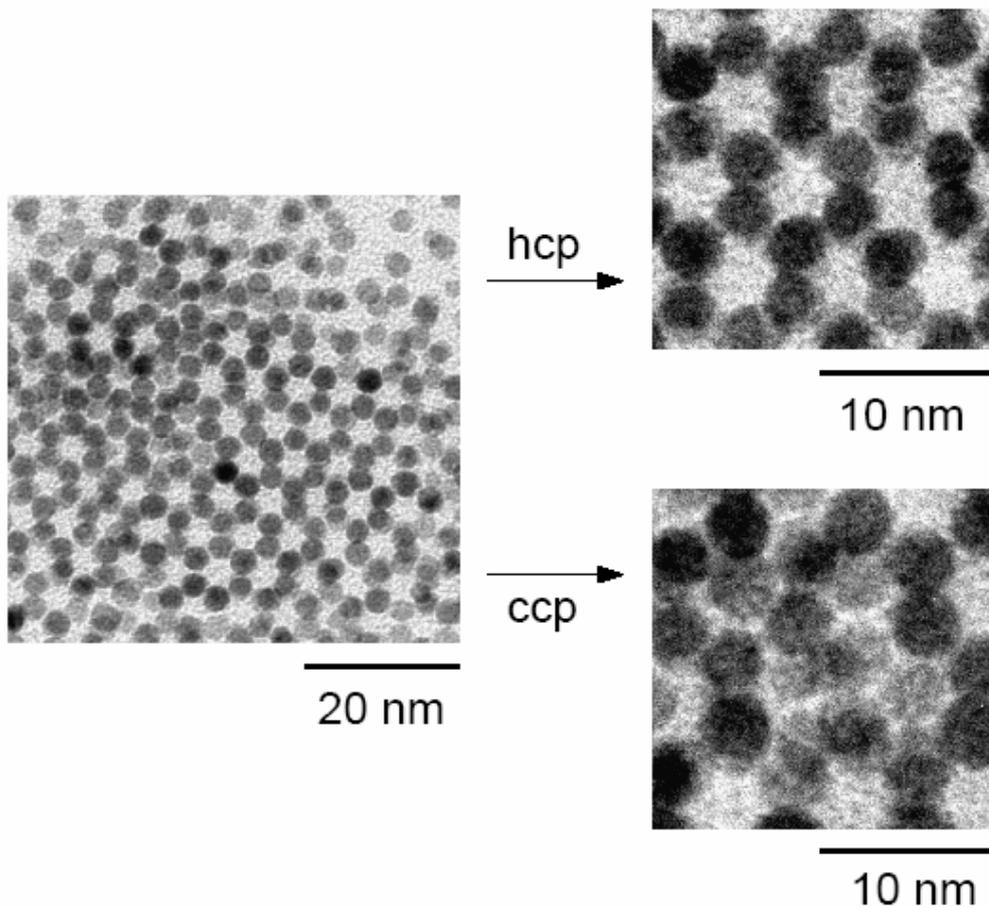


Abb. 4.6: TEM-Aufnahmen von  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikeln mit dichtester Kugelpackung

Informationen über die Kristallstruktur und mittlere Größe der Nanopartikel erhält man durch die Pulver-Röntgendiffraktometrie. Abbildung 4.7 zeigt das Röntgendiffraktogramm der 3,4 nm großen  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel. Durch Zuordnung der Reflexe kann man das Kristallsystem der Partikel bestimmen. Die  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel besitzen eine ungeordnete kubisch-flächenzentrierte Struktur (face-centered cubic; fcc).

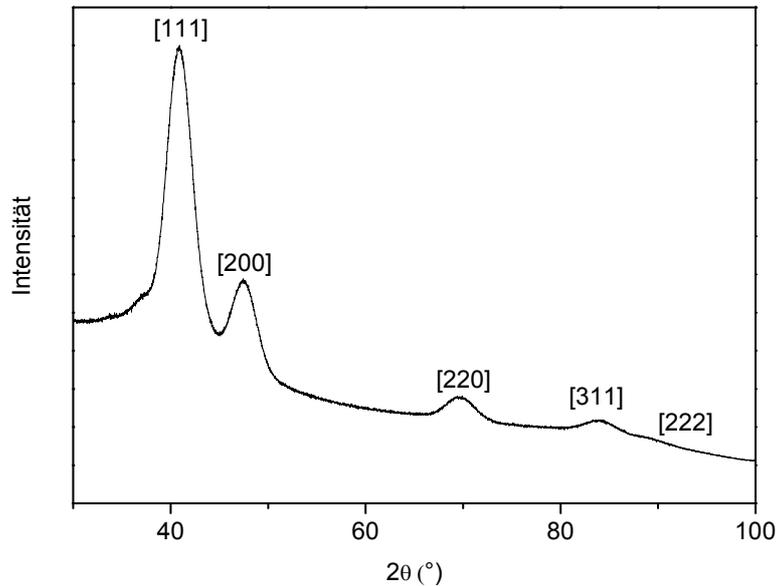


Abb. 4.7: Röntgendiffraktogramm der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel mit kubisch-flächenzentrierter Struktur

Die Reflexbreite enthält Informationen über die XRD-Kohärenzlänge, die näherungsweise der mittleren Größe einer kristallinen Domäne innerhalb eines Nanopartikels entspricht. Bestimmt man mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung (Gl. 3.2) aus den Reflexbreiten des [111]-, [200]- und [220]-Reflexes die mittlere Teilchengröße, so erhält man eine Größe von 2,7 nm. Die XRD-Größe ist somit etwas kleiner als die TEM-Größe. Dies lässt sich vermutlich auf die unterschiedlichen Analyse-Methoden zurückführen. Während bei der Transmissions-Elektronenmikroskopie das gesamte Teilchen abgebildet wird, liefert die Röntgendiffraktometrie Informationen über die kristallinen Domänen der Nanopartikel. Da Nanopartikel aber häufig nicht vollständig kristallin sind, sondern auch amorphe Bereiche und Fehlstellen besitzen, ist die XRD-Größe oft kleiner als die TEM-Größe<sup>[74]</sup>. Im Vergleich zu makroskopischen Materialien besitzen Nanopartikel eine größere Dichte an Kristallgitterdefekten. Die Ursache ist die hohe Anzahl an Oberflächenatomen, die zu veränderten Bindungslängen und Gitterkontraktionen führt<sup>[4]</sup>.

## 4.1 Organometallische Synthese von $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln

Die Kristallinität kann im Falle von  $\text{CoPt}_3$ -Nanopartikeln durch starkes Erhitzen verbessert werden<sup>[51]</sup>. Die hohen Temperaturen führen zu Atomdiffusionen, die Kristalldefekte beheben<sup>[75]</sup>. Für  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel ist jedoch eine Verbesserung der Kristallinität mit dieser Methode nicht möglich. Erhitzt man das Reaktionsgemisch nach der Synthese für 3 h unter Rückfluss ( $\sim 255\text{ }^\circ\text{C}$ ), so lässt sich keine Änderung der Partikelgröße beobachten. Die HRTEM-Aufnahmen der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Partikel unterstützen jedoch die Annahme, dass die Teilchen eine hohe Kristallinität aufweisen. Die Netzebenen sind deutlich zu erkennen (Abb. 4.3 und Abb. 4.8).

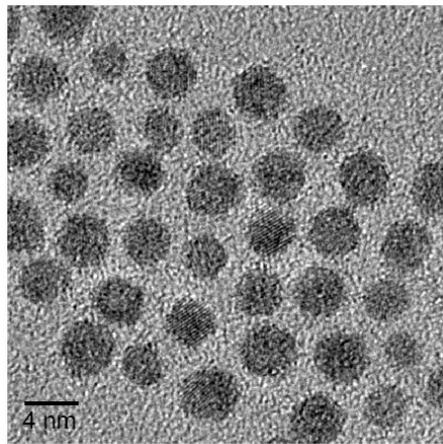


Abb. 4.8: HRTEM-Aufnahme der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel

Erhitzt man die  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel 4 h bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , so findet eine Phasenumwandlung des Kristallgitters statt. Wie Abbildung 4.9 zeigt, sind durch das lange Erhitzen neue Reflexe entstanden, die dem geordneten tetragonal-flächenzentrierten Gitter (face-centered tetragonal; fct oder  $\text{L1}_0$ ) entsprechen. Diese Phasenumwandlung wurde auch bei  $\text{FePt}$ -Nanopartikeln beobachtet<sup>[76-79]</sup>.

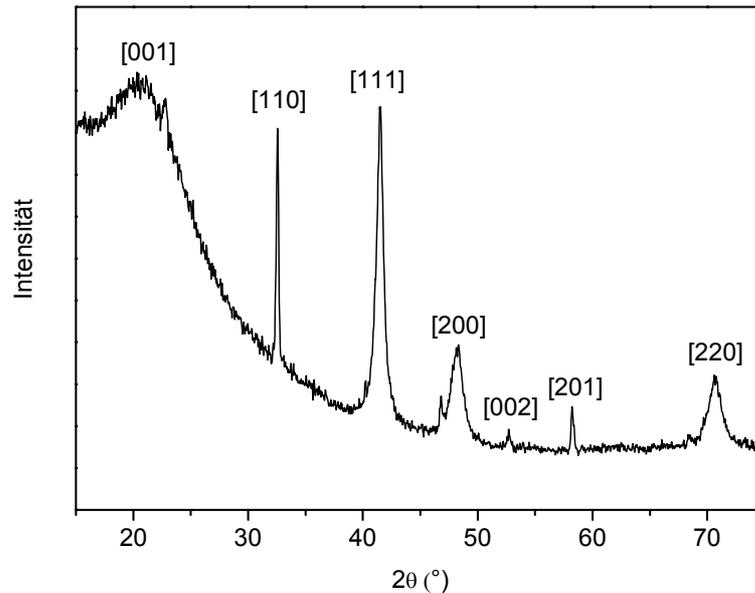


Abb. 4.9: Röntgendiffraktogramm von  $Ni_{31}Pt_{69}$ -Nanopartikeln mit tetragonal-flächenzentriertem Gitter

Bei den  $Ni_{31}Pt_{69}$ -Nanopartikeln fehlt jedoch der [112]-Reflex, der bei der Position  $2\theta = 60^\circ$  auftritt. Bei den FePt-Nanopartikeln ist dieser Reflex schwach ausgeprägt. Möglicherweise wird der Reflex aufgrund der geringen Intensität von dem Hintergrund-Signal überdeckt oder die Phasenumwandlung war noch nicht vollständig. Hierzu müsste man die Probe noch länger erhitzen oder eine höhere Temperatur wählen.

Vergleicht man die Reflexbreiten aus Abbildung 4.9 mit denen aus Abbildung 4.7, so kann man erkennen, dass die Reflexe schmaler werden. Dies deutet darauf hin, dass die Partikel durch das lange Erhitzen bei hohen Temperaturen sintern. Die Partikel ändern also ihre Größe und möglicherweise auch ihre Form. Da die organischen Stabilisatoren durch die hohen Temperaturen zersetzt werden, verringert sich folglich der Partikelabstand, was wiederum zu einer Agglomeration der Partikel führt. Die Triebkraft dieses Prozesses ist die hohe Oberflächenenergie der Partikel, die durch Wachstum reduziert werden kann<sup>[76]</sup>. Aus diesem Grund versucht man, möglichst geringe Temperaturen für die Phasenumwandlung zu verwenden.

### 4.1.3 Stabilität der $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel

Die Langzeitstabilität ist ein entscheidendes Kriterium für die Anwendung von Nanopartikeln, da sich Veränderungen der Partikel negativ auf ihre Eigenschaften auswirken können. Da Nickel ein Metall ist, das zur Oxidation neigt, kann man vermuten, dass die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel mit der Zeit eine Oxidschicht bilden. Aus diesem Grund wurden Proben, die 3 Monate gealtert waren, erneut untersucht.

Zunächst wurden die Proben im Elektronenmikroskop analysiert. In TEM-Aufnahmen lassen sich die Metalloxide meist gut von den reinen Metallen unterscheiden, da sie einen geringeren Kontrast besitzen. Die TEM-Aufnahmen der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel geben jedoch keinen Hinweis darauf, dass die Partikel mit der Zeit oxidiert sind. Die Bildung einer Oxidschicht lässt sich jedoch nicht vollständig ausschließen. Besteht die Oxidschicht aus nur wenigen Lagen, so lässt sie sich nicht mit Hilfe der Elektronenmikroskopie beobachten.

Da die Nickeloxide andere Reflexpositionen als reines Nickel besitzen, wurden die Proben anschließend mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Röntgendiffraktogramme der gealterten Proben zeigen im Vergleich zu den frischen Proben keine neuen Reflexe. Es ist aber nicht auszuschließen, dass die Oxidschicht amorph ist, so dass keine Reflexe entstehen<sup>[8]</sup>.

### 4.1.4 Stabilität der kolloidalen Lösungen

Die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel werden nach dem Waschen als kolloidale Lösungen gelagert. Hierbei handelt es sich um Lösungen, in denen Stoffe mit einer Teilchengröße bis maximal 100 nm in sehr feinverteiltem Zustand vorliegen. Die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel lassen sich in verschiedenen organischen Lösungsmitteln dispergieren. Meist wurde Chloroform als Dispersionsmittel verwendet.

Die Stabilität dieser kolloidalen Lösungen hängt von der Zusammensetzung der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel ab. Bei einem Ni-Pt-Verhältnis  $> 1$  sind die kolloidalen Lösungen über Monate stabil. Ist das Ni-Pt-Verhältnis  $< 1$ , so sind die kolloidalen Lösungen mehrere Tage stabil, bis sich ein braunschwarzer Niederschlag an der Glaswand des Präparategläschens abscheidet. Untersuchungen mittels dynamischer Lichtstreuung zeigen, dass sich die Nanopartikel in der Lösung zu Agglomeraten zusammenlagern. Diese fallen zum Teil aus der Lösung aus und bilden den braunschwarzen Niederschlag. Durch Zugabe von 1-2 Tropfen Oleylamin lassen sich die Agglomerate wieder auflösen und die ausgefallenen Nanopartikel in Lösung bringen. Dies lässt darauf schließen, dass Oleylamin reversibel auf den Partikeloberflächen bindet und

die gebundene Oleylaminmenge im zeitlichen Verlauf abnimmt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen gebundener und freier Form in der kolloidalen Lösung einstellt. Die reversible Bindung von Aminen an Platin-Nanopartikeln konnte Ramirez<sup>[80]</sup> mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie beobachten.

Durch Zugabe von Oleylamin wird das Gleichgewicht verschoben und es bindet wieder mehr Oleylamin auf der Oberfläche. Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Nanopartikeln geschwächt und die Agglomerate aufgelöst. Außerdem erhöht sich die Löslichkeit der Teilchen in der Lösung, so dass die ausgefallenen Partikel wieder in Lösung gehen. Diese kolloidalen Lösungen sind mehrere Monate stabil, ohne dass weitere Mengen an Oleylamin zugegeben werden müssen. TEM-Aufnahmen der Partikel nach drei Monaten belegen, dass keine Agglomerate vorhanden sind.

Gibt man Ölsäure statt Oleylamin hinzu, so kann der Niederschlag nicht aufgelöst werden. Da Oleylamin bevorzugt an Platin bindet<sup>[72]</sup>, werden die Nanopartikel bei einem Ni-Pt-Verhältnis < 1 wahrscheinlich hauptsächlich durch Oleylamin stabilisiert und Ölsäure hat kaum einen Einfluss auf die Stabilität der Partikel. Vermutlich bindet Ölsäure dagegen bevorzugt an Nickel, so dass sie bei einem Ni-Pt-Verhältnis > 1 der ausschlaggebende Stabilisator ist. Da diese Nanopartikel über Monate stabil sind, ohne dass man weiteren Stabilisator zugeben muss, kann man annehmen, dass Ölsäure stärker als Oleylamin auf der Oberfläche bindet. Um detaillierte Informationen über die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche zu erhalten, wurden Infrarot- und Thermogravimetrieuntersuchungen durchgeführt.

### 4.1.5 Untersuchung der Stabilisator-Oberflächen-Bindung

Die Bindungen von Oleylamin und Ölsäure an der Oberfläche der Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel wurden mit Hilfe der ATR-FTIR-Spektroskopie (attenuated total reflectance Fourier transform infrared) untersucht. Hierzu wurden die Teilchen zweimal gewaschen, um überschüssige Stabilisatormoleküle zu entfernen. Weiteres Waschen führt dazu, dass zu viel Stabilisator von der Oberfläche entfernt wird und die Partikel nicht mehr in Lösung gehen. Dies kann nur durch erneute Zugabe der Stabilisatoren rückgängig gemacht werden. Daher wird ein zu häufiges Waschen der Partikel vermieden.

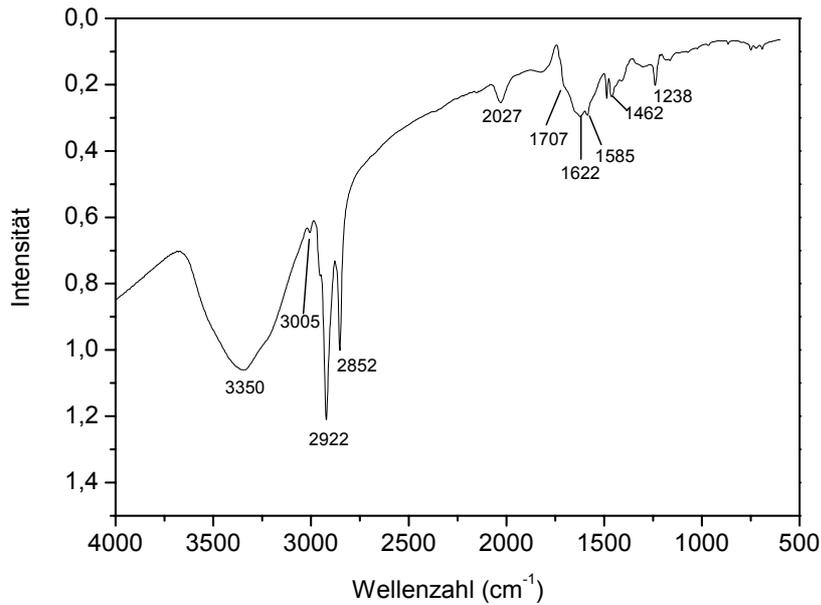


Abb. 4.10: IR-Spektrum von  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikeln stabilisiert mit Ölsäure und Oleylamin

Ölsäure und Oleylamin besitzen beide eine Oleylgruppe als organischen Rest. Das ATR-FTIR-Spektrum der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel (Abb. 4.10) zeigt die charakteristischen Peaks dieser Gruppe bei 2852 und 2922  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Peaks entstehen durch die symmetrische und asymmetrische  $\nu(\text{CH}_2)$ -Streckschwingung der Oleylgruppe. Zusätzlich sind noch zwei weitere Banden für die Oleylgruppe charakteristisch, deren Intensität jedoch deutlich geringer ist. Der Peak bei 3005  $\text{cm}^{-1}$  resultiert aus der  $\nu(\text{C-H})$ -Schwingung der C-H-Bindungen der Doppelbindung und der Peak bei 1620  $\text{cm}^{-1}$  entspricht der  $\nu(\text{C=C})$ -Streckschwingung der Doppelbindung<sup>[81]</sup>. Das Spektrum zeigt außerdem einen breiten Peak bei 3350  $\text{cm}^{-1}$ , der entweder durch die  $\nu(\text{N-H})$ -Streckschwingung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe<sup>[82]</sup> des Oleylamins oder durch die  $\nu(\text{O-H})$ -Streckschwingung von Wasser entsteht. Die Bande bei 1585  $\text{cm}^{-1}$  resultiert aus der  $\nu(\text{N-H})$ -Deformationsschwingung und deutet darauf hin, dass die N-H-Bindungen intakt sind und das Oleylamin molekular an der Oberfläche der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel bindet<sup>[81, 83]</sup>. Der schwach ausgeprägte Peak bei 1707  $\text{cm}^{-1}$  entspricht vermutlich der  $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung der Carboxylgruppe und deutet darauf hin, dass die Ölsäure entweder als Säure oder als einzähniger Ligand ( $\text{RC(=O)-O-M}$ ) bindet. Außerdem kann Ölsäure als zweizähniger Ligand ( $\text{RCO}_2\text{-M}$ ) binden. Während Shukla et al.<sup>[81]</sup> diesen Peak für FePt-Nanopartikel bei 1512  $\text{cm}^{-1}$  beobachten konnten, liegt er nach Salgueirino-Maceira et al.<sup>[84]</sup> bei 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Nach Luo et al.<sup>[85]</sup> können zwei Banden für die zweizählige Bindung von Ölsäure an  $\text{Pt}_{30}\text{Ni}_{29}\text{Fe}_{41}$ -Nanopartikeln beobachtet werden. Der Peak bei 1560  $\text{cm}^{-1}$  resultiert aus der asymmetrischen  $\nu(\text{CO}_2^-)$ -Schwingung und der Peak bei 1465  $\text{cm}^{-1}$  aus der symmetrischen  $\nu(\text{CO}_2^-)$ -

Schwingung. Das Spektrum der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel enthält zwar keinen der Peaks bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  oder  $1512\text{ cm}^{-1}$ , aber einen Peak bei  $1462\text{ cm}^{-1}$ . Man kann daher vermuten, dass auch im Falle der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel eine zweizählige Bindung der Ölsäure auftritt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beide Stabilisatoren auf der Oberfläche der Partikel binden. Man kann davon ausgehen, dass sich aus der Ölsäure und dem Oleylamin keine Amide gebildet haben, da entsprechende Peaks im Spektrum fehlen.

Um die Stabilität der Liganden-Oberflächen-Bindung zu untersuchen, wurden die  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel mit Hilfe der Thermogravimetrie untersucht. Für diese Messung wurde die Probe zweimal gewaschen und anschließend 6 h bei  $70\text{ °C}$  im Trockenofen erwärmt, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Während der Messung wurde die Probe mit einer Geschwindigkeit von  $5\text{ K/min}$  auf  $600\text{ °C}$  unter Stickstoffatmosphäre erhitzt und der Massenverlust beobachtet (Abb. 4.11).

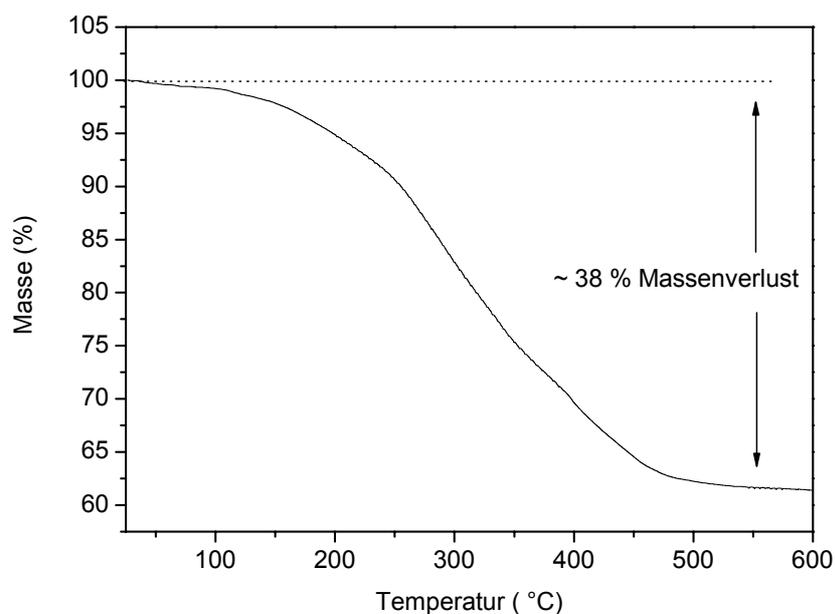


Abb. 4.11: *thermogravimetrische Untersuchung der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel*

Ein Stabilisator lässt sich umso leichter von der Oberfläche der Nanopartikel entfernen, je schwächer die Bindung ist. Aus diesem Grund lassen sich häufig Stufen in den Thermogravimetriemessungen beobachten, die den unterschiedlichen Stabilisatoren zugeordnet werden können.

Die TG-Messung der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel lässt jedoch keine Aussage über verschiedene Bindungsstärken von Ölsäure und Oleylamin zu, obwohl sie wahrscheinlich unterschiedlich

stark auf der Partikeloberfläche binden. Es ist aber möglich, dass sich die Zersetzungsbereiche der beiden Stabilisatoren überschneiden und daher keine Trennung möglich ist. Der Zersetzungsprozess beginnt bei  $\sim 200\text{ °C}$  und endet bei  $\sim 500\text{ °C}$ . Der Massenverlust beträgt  $\sim 38\%$ .

### 4.1.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die unterschiedlichen Stabilisatoren einen großen Einfluss auf die Partikelgröße, Form und Größenverteilung besitzen. Für die Synthese von  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln eignen sich die Stabilisatoren Ölsäure und Oleylamin besonders gut. Hierbei entstehen sphärische  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung und einer hohen Kristallinität. Die Partikel neigen dazu, sich auf einem TEM-Grid hexagonal anzulagern und sich bei mehreren Lagen in einer dichtesten Kugelpackung anzuordnen. Hierbei trat hauptsächlich die hexagonal-dichteste Packung auf.

Die Nanopartikel besitzen eine ungeordnete kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc). Erhitzt man die Partikel mehrere Stunden bei  $500\text{ °C}$ , so tritt eine Phasenumwandlung zum geordneten tetragonal-flächenzentrierten Gitter (fct) auf. Bei diesen Temperaturen beginnen die Nanopartikel jedoch zu sintern.

ATR-FTIR-Untersuchungen zeigen, dass beide Stabilisatoren auf der Oberfläche der Nanopartikel binden. Das IR-Spektrum enthält keine Bande, die auf die Anwesenheit von Amiden deutet. Man kann daher annehmen, dass die beiden Stabilisatoren keine Reaktion miteinander eingehen. Obwohl die Stabilitätsuntersuchungen der kolloidalen Lösungen auf unterschiedliche Bindungsstärken von Oleylamin und Ölsäure hindeuten, konnte keine eindeutige Trennung in den Thermogravimetriemessungen beobachtet werden. Dies lässt sich vermutlich auf überschneidende Zersetzungsbereiche zurückführen.

## 4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

Wie in Kapitel 2.2.3 ausführlich diskutiert wurde, können Reaktionsparameter wie z. B. die Zeit, Temperatur und Stabilisatorkonzentration einen Einfluss auf die Größe und Form der Nanopartikel haben. Hieraus können Schlüsse auf den Nukleations- und Wachstumsmechanismus gezogen werden. Im Folgenden werden daher die einzelnen Reaktionsparameter untersucht und diskutiert.

Für die folgenden Versuchsreihen wurde der zu untersuchende Parameter variiert, während die übrigen Reaktionsbedingungen konstant gehalten wurden. Die Größen der Nanopartikel wurden sowohl mittels XRD als auch teilweise aus TEM-Aufnahmen bestimmt.

### 4.2.1 Nickel-Platin-Verhältnis

Eine Mischkristallbildung zwischen zwei Metallen erfolgt, wenn sie im gleichen Gittertyp kristallisieren (Isotypie) und ähnliche Atomradien besitzen<sup>[86]</sup>. Diese Bedingungen erfüllt das Ni-Pt-System. Beide Metalle kristallisieren kubisch-flächenzentriert und der Unterschied zwischen ihren Atomradien beträgt nur 11 %<sup>[63]</sup>. Aus diesem Grund kann bei der makroskopischen Ni-Pt-Legierung eine lückenlose Mischkristallbildung beobachtet werden<sup>[87]</sup>.

In dieser Versuchsreihe wurde überprüft, ob dieses Verhalten auch bei  $Ni_xPt_{1-x}$ -Nanopartikeln auftritt. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der Versuchsreihe aufgeführt.

Eingesetztes Ni-Pt-Verhältnis	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1	6:1	10:1
<b>Zusammensetzung EDX</b>	14 % Ni 86 % Pt	17 % Ni 83 % Pt	31 % Ni 69 % Pt	43 % Ni 57 % Pt	55 % Ni 45 % Pt	72 % Ni 28 % Pt	82 % Ni 18 % Pt
<b>Zusammensetzung nach Vegard</b>	9 % Ni 91 % Pt	13 % Ni 87 % Pt	20 % Ni 80 % Pt	30 % Ni 70 % Pt	37 % Ni 63 % Pt	51 % Ni 49 % Pt	53 % Ni 47 % Pt
<b>XRD-Größe (nm)</b>	1,9	2,0	2,7	2,9	3,7	4,3	4,3
<b>TEM-Größe (nm)</b>	2,4 (± 0,3)	2,7 (± 0,4)	3,4 (± 0,4)	4,0 (± 0,5)	4,8 (± 0,6)	6,7 (± 1,1)	7,3 (± 1,4)

Tab. 4.2: Abhängigkeit der Zusammensetzung und Größe der  $Ni_xPt_{1-x}$ -Nanopartikel von dem eingesetzten Ni-Pt-Verhältnis

## 4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

Für diese Versuchsreihe wurde die Nickelmenge variiert, während alle übrigen Reaktionsbedingungen konstant gehalten wurden. Wie man aus Tabelle 4.2 entnehmen kann, hängt die Zusammensetzung der  $Ni_xPt_{1-x}$ -Nanopartikel von dem eingesetzten Ni-Pt-Verhältnis ab. Erhöht man die Nickelmenge, so nimmt auch das Ni-Pt-Verhältnis zu. Die durch EDX ermittelte Zusammensetzung weicht jedoch von den eingesetzten Mengen der Metalledukte stark ab. Der Nickelgehalt in den Partikeln ist deutlich geringer als die eingesetzte Nickelmenge. Dies lässt darauf schließen, dass Nickel(II)-acetat weniger reaktiv ist als Platin(II)-acetylacetonat.

Aus Tabelle 4.2 und den TEM-Bildern in Abbildung 4.12 lässt sich außerdem eine Zunahme der Partikelgröße mit steigender Nickelmenge feststellen. Die XRD-Größen und TEM-Größen zeigen Abweichungen, die man gewöhnlich auf Kristalldefekte und amorphe Bereiche zurückführt. Längeres Erhitzen der Partikel bei hohen Temperaturen führte jedoch nicht zu einer Verbesserung der Kristallinität.

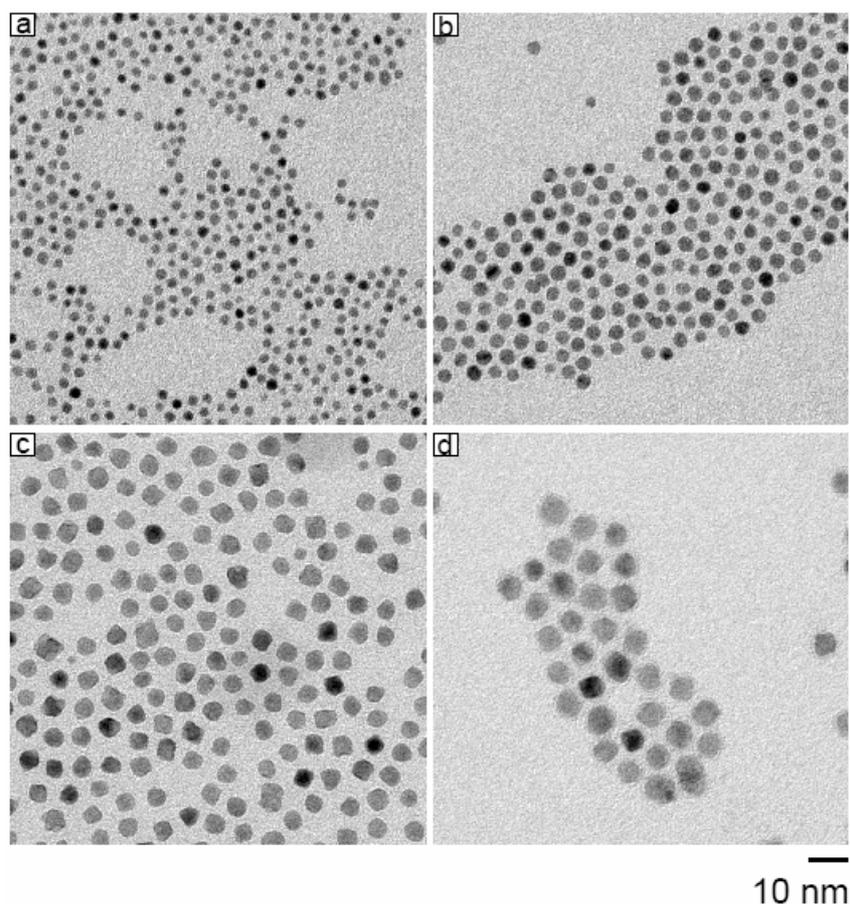


Abb. 4.12:  $Ni_xPt_{1-x}$ -Nanopartikel mit einem eingesetzten Ni-Pt-Verhältnis von (a) 1:3, (b) 1:1, (c) 3:1 und (d) 6:1

Da die Nanopartikel mit steigender Nickelmenge wachsen, kann man vermuten, dass die Nukleationskeime hauptsächlich aus Platin bestehen. In diesem Fall kann man eine gleich bleibende Anzahl an Nukleationskeimen annehmen, da die Platinmenge in dieser Versuchsreihe konstant gehalten wurde. Wird die eingesetzte Nickelmenge erhöht, so stehen mehr Monomere für das Wachstum zur Verfügung und die Partikelgröße nimmt zu. Gleichzeitig erhöht sich auch der Nickelanteil der Partikel.

Setzt man Nickel in einem hohen Überschuss (Ni:Pt = 6:1) ein, so deuten die TEM-Aufnahmen der Partikel darauf hin, dass sich eine Hülle bildet (s. Abb. 4.12 d). Dieser Effekt kann besonders deutlich beobachtet werden, wenn man die Proben nicht mit Chloroform abschreckt, sondern langsam abkühlt (Abb. 4.13). In diesem Fall lassen sich auch bei geringeren Nickelüberschüssen (Ni:Pt = 3:1) Hüllen erkennen.

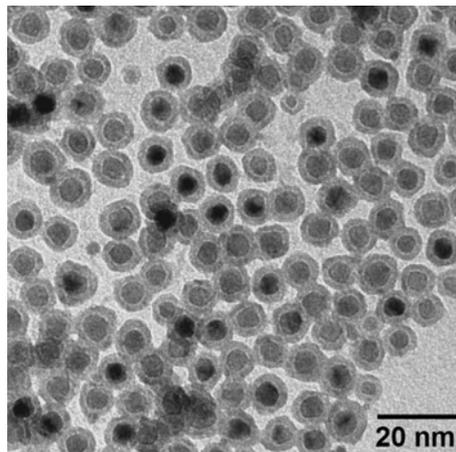


Abb. 4.13: Kern-Schale-Partikel bei einem eingesetzten Ni-Pt-Verhältnis von 6:1; die Probe wurde langsam abgekühlt

Die Hüllen besitzen einen schwächeren Kontrast als die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Kerne und bestehen vermutlich aus Nickeloxid. Das entsprechende Röntgendiffraktogramm zeigt jedoch keine neuen Reflexe, die Hinweise auf das Material der Hülle geben. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Schale amorph ist. Obwohl die Kristallinität in vielen Fällen durch Erhitzen bei hohen Temperaturen verbessert werden kann, war das im Falle der Hüllen der Kern-Schale-Partikel nicht möglich. Die Partikel wurden nach der Aufarbeitung 2 Tage in Squalen bei 300 °C erhitzt.

## 4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

---

Das Auftreten der Hülle lässt sich nicht eindeutig erklären und bedarf weiterer Untersuchungen. Man kann aber vermuten, dass die Bildung der Hülle von der Temperatur abhängig ist. Setzt man für die Synthese Nickel im Überschuss ein, so liegt nach Beendigung der Wachstumsphase noch unreaktiertes Nickel vor. Ist die Temperatur jedoch zu hoch, so ist die Abscheidung des Nickels möglicherweise thermodynamisch gehindert. Bei niedrigen Temperaturen könnte die Abscheidung dagegen kinetisch gehindert sein. Wird die Probe durch Zugabe von Chloroform bei 180 °C oder durch ein Eisbad schnell abgekühlt, so würde man danach schnell von der thermodynamischen Hemmung in eine kinetische übergehen. Kühlt man die Probe jedoch langsam ab, so kommt man vermutlich in einen Temperaturbereich, indem die Abscheidung thermodynamisch möglich ist und die Temperatur noch so hoch ist, dass die kinetische Hemmung noch nicht zum Tragen kommt. Untersucht man die Zusammensetzungen der Proben mittels EDX, so erhält man entsprechend der Beobachtungen ein höheres Ni-Pt-Verhältnis bei den Proben, die langsam abgekühlt wurden. Dies gilt auch für ein eingesetztes Ni-Pt-Verhältnis von 1:1. Kühlt man diese Probe langsam ab, so lässt sich zwar keine Hülle beobachten, aber der Nickelanteil beträgt in diesem Fall 40 %. Im Vergleich dazu liegt der Nickelanteil bei schnell abgekühlten Proben bei 31 %. Man kann daher annehmen, dass auch in diesem Fall eine Abscheidung von Nickel stattfindet. Die Hülle ist jedoch vermutlich so dünn, dass sie in den TEM-Aufnahmen nicht zu erkennen ist.

### **Vegardsche Regel**

Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel lassen sich auch aus den jeweiligen Röntgendiffraktogrammen entnehmen. Die Vegardsche Regel<sup>[86, 88]</sup> besagt, dass sich die Gitterkonstanten und somit auch die Reflexpositionen  $2\theta$  linear mit der Zusammensetzung der Mischkristalle ändern. Daher erhält man nicht die Reflexe der reinen Metalle, sondern die beiden Reflexe einer kristallographischen Ebene bilden einen neuen Reflex, der von der Zusammensetzung abhängig ist. In Tabelle 4.3 sind die Reflexpositionen von reinem Nickel und Platin angegeben.

Reflex	[111]	[200]	[220]	[311]	[222]
Pt (fcc): $2\theta$ (°)	39,9	46,2	67,9	81,0	86,1
Ni (fcc): $2\theta$ (°)	44,5	51,8	76,4	93,3	98,1

Tabelle 4.3: Reflexpositionen für Nickel und Platin <sup>[8, 89]</sup>

Die jeweiligen Reflexe der Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel liegen zwischen den Werten der reinen Metalle. Abbildung 4.14 zeigt die Verschiebung der Reflexe in Abhängigkeit der Zusammensetzung. Mit zunehmendem Nickelgehalt verschieben sich die Reflexe zu höheren Positionen  $2\theta$ , wie es nach der Vegardschen Regel zu erwarten ist.

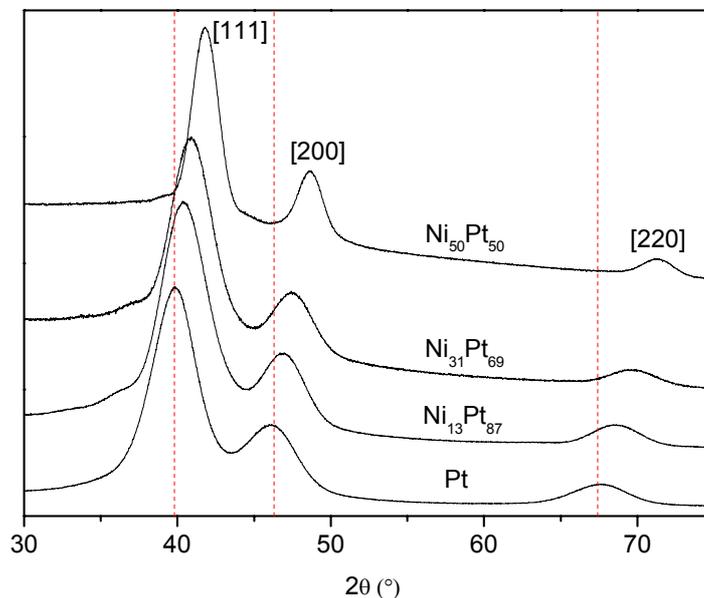


Abb. 4.14: Verschiebung der Reflexpositionen in Abhängigkeit der Zusammensetzung

In Abbildung 4.15 ist die Position des [111]-Reflexes in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Wie man erkennen kann, verhalten sich die Reflexpositionen bei hohen Platinmengen ( $\geq 50\%$ ) annähernd linear. Unterhalb von 50% Pt kann man jedoch starke Abweichungen erkennen. Obwohl auch bei der makroskopischen Ni-Pt-Legierung kleine Abweichungen von der Linearität beobachtet wurden, lassen sich diese Abweichungen wohl eher durch die Ausbildung einer nickelhaltigen Hülle erklären, die bei hohen Nickelüberschüssen auftritt.

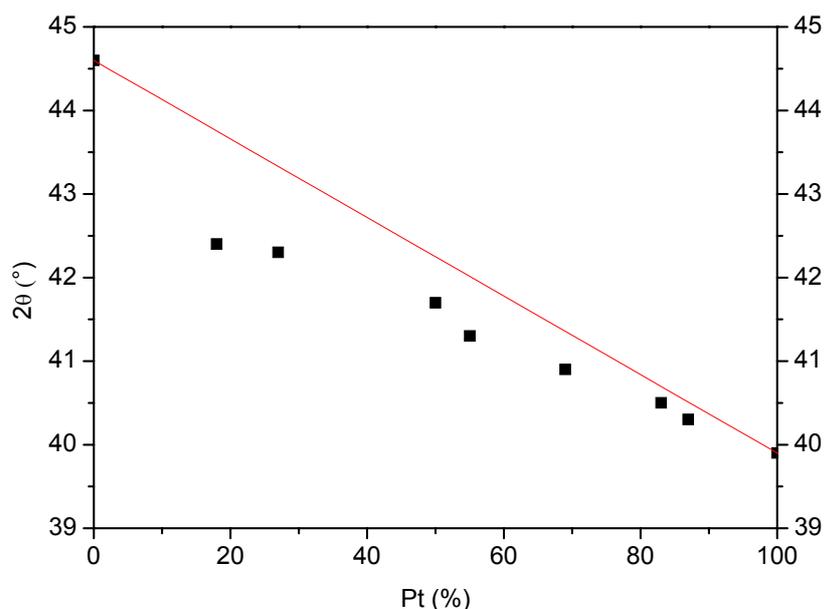


Abb. 4.15: Anwendung der Vegardschen Regel für den [111]-Reflex

### Ni- und Pt-Nanopartikel

Im Rahmen dieser Experimente wurde der Versuch unternommen, reine Platin- bzw. Nickel-Nanopartikel herzustellen. Die Synthese von Pt-Nanopartikeln ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen möglich. Es entstehen kristalline Partikel, die jedoch größtenteils zusammengewachsen sind (Abb. 4.16). Dies lässt sich nicht durch Variation der Stabilisatorverhältnisse verhindern.

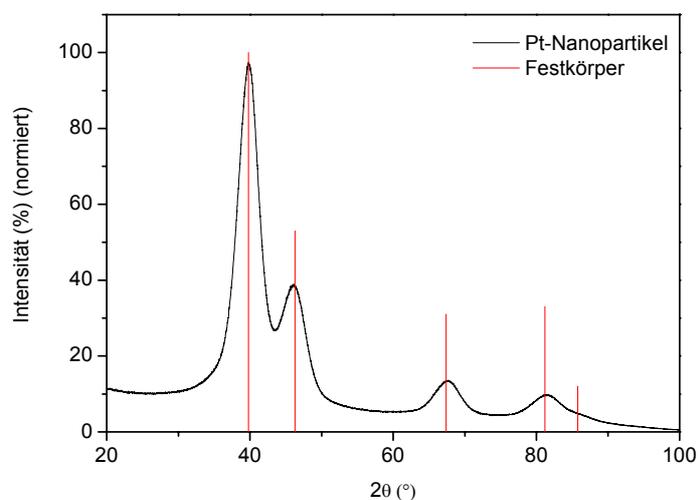
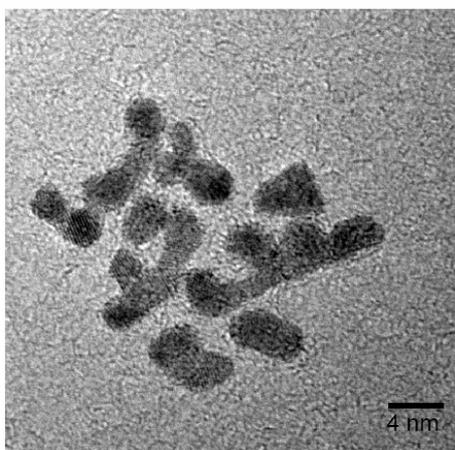


Abb. 4.16: links: TEM-Aufnahme der Pt-Nanopartikel stabilisiert mit OA und OAc; rechts: Röntgendiffraktogramm der Pt-Partikel

Reine Ni-Nanopartikel lassen sich dagegen nicht mit der Stabilisatorkombination Ölsäure/Oleylamin herstellen. Diese Synthese führt zu makroskopischem Nickel, das mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie untersucht wurde (Abb. 4.17).

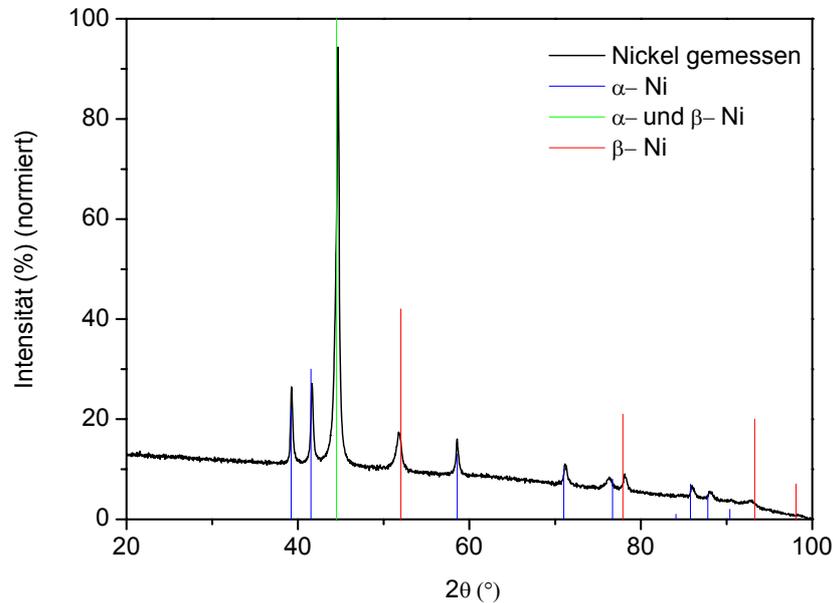


Abb. 4.17 Röntgendiffraktogramm der Nickel-Probe

Obwohl Nickel fast ausschließlich in der kubisch-flächenzentrierten Modifikation ( $\beta$ -Nickel) auftritt, zeigt das Röntgendiffraktogramm der Probe nicht nur die Reflexe des kubischen sondern auch des hexagonalen Nickels ( $\alpha$ -Nickel). Hexagonales Nickel konnte bisher nur in sehr dünnen Filmen, in Anwesenheit von Verunreinigungen ( $\text{Ni}_3\text{C}$  und  $\text{Ni}_3\text{N}$ ) oder bei Ni-Nanopartikeln mit einer Größe von 3-4 nm nachgewiesen werden<sup>[87, 90, 91]</sup>. Die Reflexpositionen von  $\text{Ni}_3\text{C}$  und  $\text{Ni}_3\text{N}$  sind den Positionen des hexagonalen Nickels sehr ähnlich, aber die Intensitätsverhältnisse ihrer Reflexe weichen stark ab. Daher ist die Anwesenheit von  $\text{Ni}_3\text{C}$  und  $\text{Ni}_3\text{N}$  unwahrscheinlich. Der Grund für das Auftreten des Gemisches aus kubischem und hexagonalem Nickel ist unklar und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

### 4.2.2 Reaktionszeit

Die Reaktionszeit wurde zwischen 5 min und 48 h variiert. Etwa 20-30 s nach der Injektion des Platin(II)-acetylacetonats trat eine Schwarzfärbung auf, die auf die Reduktion der Metallionen hindeutet.

Die XRD-Größen der Partikel sind in Abhängigkeit von der Reaktionszeit in Tabelle 4.4 aufgeführt.

<b>Zeit (min)</b>	5	60	180	2880
<b>XRD-Größe (nm)</b>	2,7	2,7	2,6	2,6

Tab. 4.4: XRD-Größen der  $Ni_{31}Pt_{69}$ -Nanopartikel in Abhängigkeit der Zeit

Der untersuchte Zeitraum hat keinen Einfluss auf die Partikelgröße. Man kann daher annehmen, dass die Reaktion schon nach wenigen Minuten beendet ist. Längere Reaktionszeiten verbessern die Kristallinität der Nanopartikel nicht. Auch eine Ostwald-Reifung kann ausgeschlossen werden, da bei diesem Mechanismus größere Partikel auf Kosten von kleineren Partikeln wachsen<sup>[49]</sup>. Eine längere Reaktionszeit hätte daher eine Zunahme der Partikelgröße zufolge.

Da die Reflexpositionen keine erkennbare Verschiebung aufweisen, lässt sich vermuten, dass die Zusammensetzung ebenfalls von der Zeit unabhängig ist. Dies lässt sich durch EDX-Messungen bestätigen.

Die Beobachtungen führen zu der Annahme, dass das Wachstum der Partikel ausschließlich durch den Verbrauch der metallischen Edukte erfolgt.

### 4.2.3 Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde in dem Bereich von 140 °C bis 255 °C untersucht. Hierbei entsprach die Reaktionstemperatur der Injektionstemperatur des in 1,2-Dichlorbenzol gelösten Platin(II)-acetylacetonats.

Da sich das Nickel(II)-acetat bei einer Temperatur von  $\sim 230$  °C zersetzt, wurden die Versuche ab entsprechender Temperatur insofern verändert, dass Platin(II)-acetylacetonat und Nickel(II)-acetat gemeinsam in die heiße Lösung injiziert wurden. Um das schwerlösliche Nickel(II)-acetat in Lösung zu bringen, wurden die Stabilisatoren in die Injektionslösung gegeben. Unterhalb von 160 °C konnten keine Nanopartikel hergestellt werden.

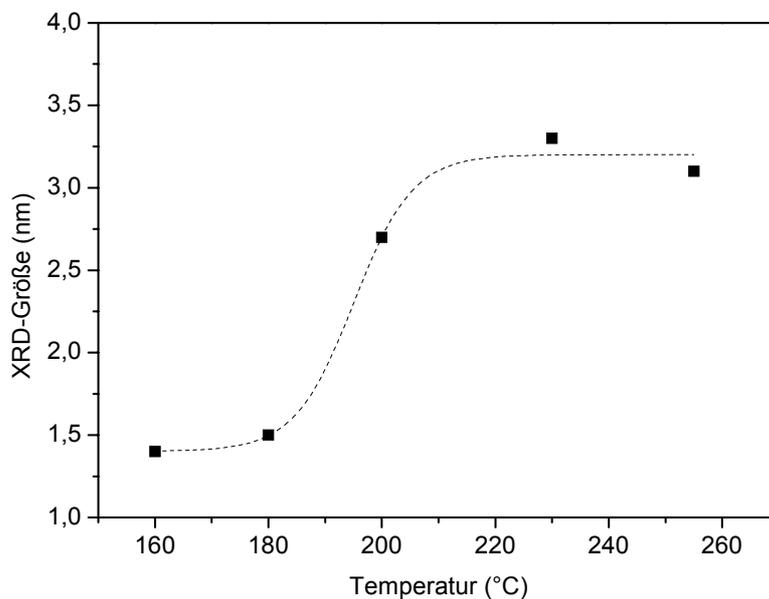


Abb. 4.18: *Abhängigkeit der Partikelgröße von der Temperatur*

Es lässt sich erkennen, dass die Partikelgröße mit steigender Temperatur zunimmt (Abb. 4.18). Da die Zunahme der XRD-Größe auch eine Verbesserung der Kristallinität bedeuten kann, wurde die Partikelgröße zusätzlich durch Auszählung der TEM-Aufnahmen bestimmt. Diese Ergebnisse bestätigen die Zunahme der Partikelgröße. Im Gegensatz dazu wurde bei CoPt<sub>3</sub>-Nanopartikeln der umgekehrte Effekt beobachtet<sup>[51]</sup>. Die Partikelgröße sank mit zunehmender Temperatur.

## 4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

Zusätzlich zum Wachstum kann eine Verschiebung der Reflexpositionen mit steigender Temperatur zu höheren Werten beobachtet werden (Tab. 4.5). Hieraus kann man schließen, dass die Temperatur nicht nur einen Einfluss auf die Partikelgröße sondern auch auf die Zusammensetzung hat.

Temperatur (°C)	140	160	180	200	230	255
[111]-Reflex (°)	-	40,5	40,9	41,0	41,4	41,3

Tab. 4.5: *Abhängigkeit der Reflexposition von der Reaktionstemperatur*

Vermutlich steigt die Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur, da die Reaktivität des Nickel(II)-acetats zunimmt. Aus diesem Grund werden die Partikel größer und der Nickelgehalt der Partikel steigt. EDX-Messungen bestätigen diese Beobachtung.

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurde außerdem die Aufheizrate untersucht. Nach Sun et al. hat die Aufheizrate einen großen Einfluss auf die Partikelgröße von FePt-Nanopartikeln<sup>[92]</sup>. Bei einer Heizrate von  $\sim 15$  °C/min wurden FePt-Partikel mit einer Größe von 6 nm erhalten, während eine Aufheizrate von  $\sim 5$  °C/min zu Partikeln mit einer Größe von 9 nm führte.

Um den Einfluss der Aufheizrate für  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel zu untersuchen, wurden alle Edukte in einen Kolben eingewogen und gemeinsam unter Rühren auf die Reaktionstemperatur von 230 °C erhitzt. Es wurden verschiedene Heizraten untersucht, jedoch wurde bei allen Versuchen eine XRD-Größe von 1,5 nm beobachtet. Diese Größe entspricht einer Reaktionstemperatur von 180 °C. Bei dieser Temperatur trat unabhängig von der Heizgeschwindigkeit eine Schwarzfärbung auf, die den Beginn der Reaktion signalisiert. Da die Reaktion nach wenigen Minuten abgeschlossen ist, fanden alle Reaktionen in einem sehr ähnlichen Temperaturbereich statt. Daher war keine Größenänderung der Partikel möglich.

#### 4.2.4 Stabilisatorkonzentration

Für die Nanopartikel-Synthese spielen Stabilisatoren eine entscheidende Rolle, da sie nicht nur die Größe und Form der Partikel regulieren, sondern auch einen Einfluss auf den Nukleations- und Wachstumsprozess haben. Außerdem bestimmen sie die Oberflächeneigenschaften und die Löslichkeit der Nanopartikel in verschiedenen Lösungsmitteln.

Für die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Synthese eignen sich die Stabilisatoren Ölsäure und Oleylamin besonders gut. Wie in Kapitel 4.1.5 gezeigt wurde, binden beide Stabilisatoren auf der Oberfläche der Nanopartikel. In den folgenden Versuchsreihen wurde der Einfluss der Stabilisatorkonzentration auf die Partikelgröße, Form und Zusammensetzung untersucht. Hierzu wurde die Konzentration eines Stabilisators verändert, während die übrigen Reaktionsparameter konstant gehalten wurden.

##### a) Ölsäure

Das Ölsäure-Platin-Verhältnis wurde zwischen 0,6 und 14,4 variiert. Wie man in Abbildung 4.19 erkennen kann, hat die Ölsäure einen großen Einfluss auf die Partikelgröße. Bei den angegebenen Größen handelt es sich um die jeweiligen TEM-Größen. Die Röntgendiffraktogramme der 2 nm großen Partikel und kleiner waren so stark verbreitert, dass eine Auswertung nicht möglich war.

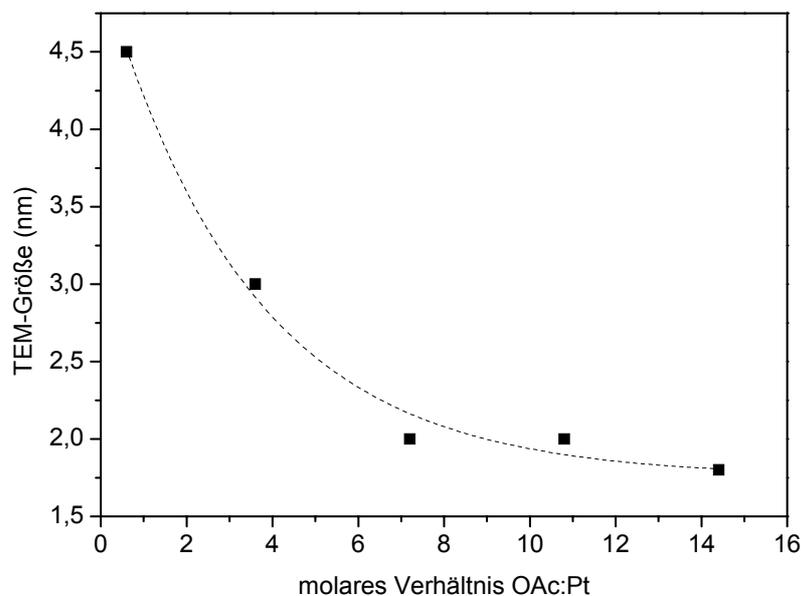


Abb. 4.19: Einfluss der Ölsäurekonzentration auf die Partikelgröße

## 4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

---

Mit steigendem Ölsäure-Platin-Verhältnis nimmt die Partikelgröße ab. Gleichzeitig verändert sich auch die Zusammensetzung der Partikel. Die 4,5 nm großen Teilchen besitzen eine Zusammensetzung von 31 % Ni und 69 % Pt. Im Gegensatz dazu bestehen die 1,8 nm großen Partikel aus 12 % Ni und 88 % Pt. Verwendet man Ölsäure als alleinigen Stabilisator, so erhält man ein makroskopisches Material, das sich nicht durch einen Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,2 µm filtrieren lässt.

Diese Beobachtungen führen zu der Annahme, dass Ölsäure sehr stabile Komplexverbindungen mit Nickel eingeht. Auch für Fe und Co konnten nach Samia et al. starke Komplexverbindungen mit Ölsäure beobachtet werden, während Pt weniger stabile Komplexe bildet<sup>[22]</sup>. Nach dieser Veröffentlichung ist die Existenz stabiler Ölsäurekomplexe in Lösung durch die hohe Solvatationsenergie begünstigt. Diese Reaktion steht in Konkurrenz zur Partikelbildung und verringert die Reaktivität der Monomere.

Je höher die Ölsäurekonzentration in der Reaktionslösung ist, desto stärker werden die Nickelmonomere komplexiert und desto geringer ist der Nickelanteil in der Partikelzusammensetzung. Aus diesem Grund wird für eine Ni-Pt-Zusammensetzung von 1:1 ein Überschuss an Nickel benötigt. Mit sinkendem Nickelgehalt nimmt gleichzeitig die Teilchengröße ab. Dies kann entweder durch die verringerte Reaktivität des Nickels erklärt werden oder dadurch, dass die Ölsäuremoleküle, die auf der Partikeloberfläche binden, das Wachstum stark begrenzen.

Die Ölsäure hat also einen starken Einfluss auf die Partikelgröße. Auf den Einsatz von Oleylamin kann jedoch nicht verzichtet werden, da Ölsäure als alleiniger Stabilisator eine Agglomeration der Partikel nicht verhindern kann.

**b) Oleylamin**

Das Oleylamin-Platin-Verhältnis wurde von 0,6 bis 36 variiert und die mittlere Teilchengröße aus dem jeweiligen Röntgendiffraktogramm bestimmt.

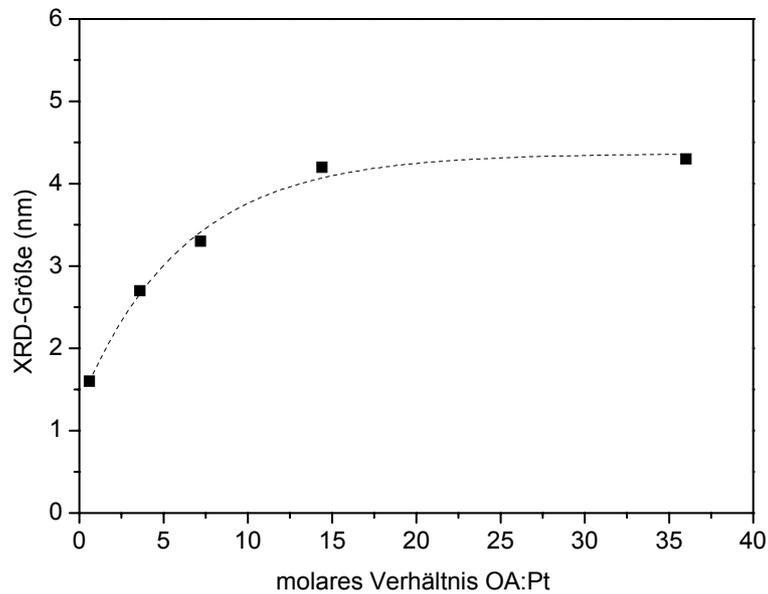


Abb. 4.20: Einfluss der Oleylaminkonzentration auf die Partikelgröße

Abbildung 4.20 zeigt, dass die Partikelgröße mit steigender Oleylaminkonzentration zunimmt. Diese Partikel sind jedoch unregelmäßig geformt und polykristallin (Abb. 4.21). Dieses Ergebnis lässt sich auch beobachten, wenn das Ölsäure-Oleylamin-Verhältnis von 1:1 konstant gehalten wird und die Stabilisatorkonzentration insgesamt erhöht wird.

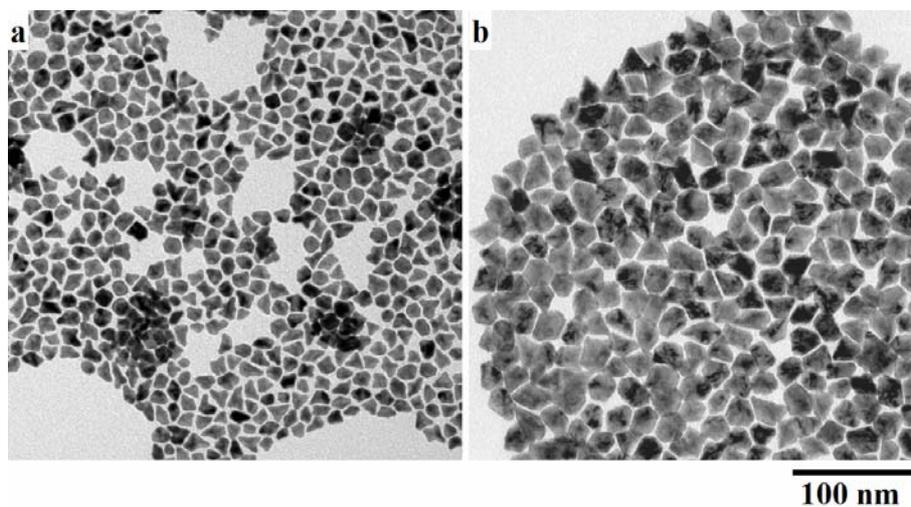


Abb. 4.21: TEM-Aufnahmen der  $Ni_xPt_{1-x}$ -Nanopartikel mit einem Oleylamin-Platin-Verhältnis von (a) 15 und (b) 36

## 4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

---

Da die Partikel polykristallin sind, ist die XRD-Größe deutlich geringer als die TEM-Größe. Während die TEM-Größe das gesamte Teilchen erfasst, erhält man aus dem Röntgendiffraktogramm die mittlere Größe der kristallinen Domänen.

Die Konzentration des Oleylamins hat nicht nur einen Einfluss auf die Partikelgröße und Form, sondern auch auf die Zusammensetzung. Mit steigender Oleylaminkonzentration nimmt der Nickelgehalt der Teilchen zu. Während die 1,9 nm großen Partikel eine Zusammensetzung von 31 % Ni und 69 % Pt besitzen, haben die 3,6 nm großen Teilchen eine Zusammensetzung von 59 % Ni und 41 % Pt.

Man kann aus diesen Beobachtungen schließen, dass Oleylamin hauptsächlich die Form der Partikel bestimmt. Je höher die Oleylaminkonzentration ist, desto stärker neigen die Partikel dazu ihr hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis durch Wachstum zu verringern. Dieses Verhalten von Aminen konnten auch Pan et al.<sup>[93]</sup> für Ruthenium-Nanopartikel und Ramirez<sup>[80]</sup> für Platin-Nanopartikel beobachten. Beide Autoren haben die Bindung der Amine an den entsprechenden Nanopartikeln mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie untersucht und konnten eine reversible Bindung beobachten. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass auch das Oleylamin reversibel an den Oberflächen der Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel bindet. Aus diesem Grund sind die Partikeloberflächen nicht ausreichend geschützt und Agglomerationen werden begünstigt.

Da der Nickelgehalt der Partikel mit zunehmender Oleylaminkonzentration steigt, kann man vermuten, dass Oleylamin stabile Komplexe mit den Platin-Monomeren eingeht und somit die Reaktivität des Platins verringert. Die bevorzugte Bindung des Oleylamins an Platin wurde auch beim FePt-System beobachtet<sup>[72]</sup>.

Es ist möglich, Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel herzustellen, die nur durch Oleylamin stabilisiert werden. Setzt man ein Oleylamin-Platin-Verhältnis von 7,2 ein, so erhält man Nanopartikel mit einer mittleren Größe von 6,1 nm, die zum Teil nicht mehr sphärisch sind (Abb. 4.22). Die Zusammensetzung der Partikel beträgt 35 % Ni und 65 % Pt.

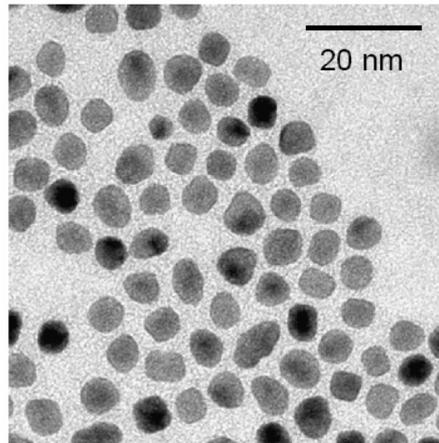


Abb. 4.22: TEM-Aufnahme der  $Ni_{35}Pt_{65}$ -Nanopartikel, die nur mit Oleylamin stabilisiert wurden

#### 4.2.5 Reduktionsmittel

Als Reduktionsmittel wurde 1,2-Hexadecandiol eingesetzt und das Diol-Platin-Verhältnis von 1 bis 11,6 variiert. Alle übrigen Reaktionsbedingungen wurden konstant gehalten.

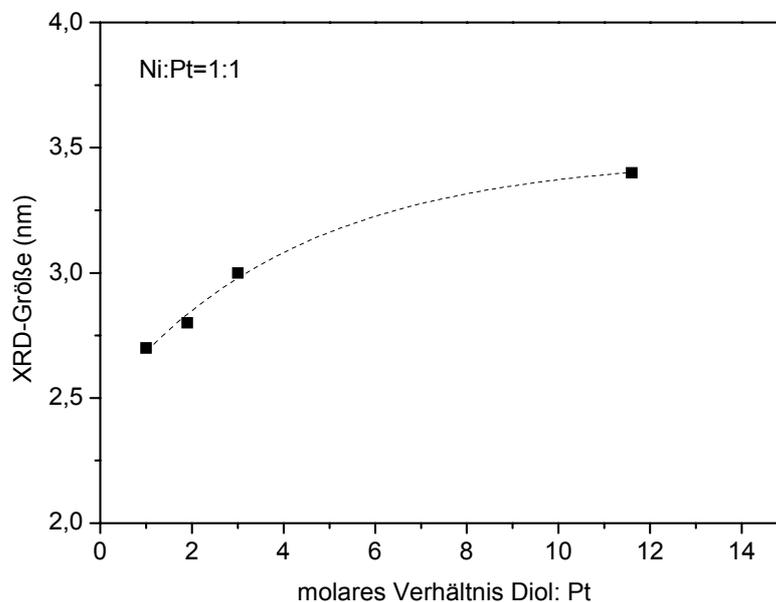


Abb. 4.23: Einfluss der 1,2-Hexadecandiol-Konzentration auf die Partikelgröße

Wie man in Abbildung 4.23 erkennen kann, steigt die Partikelgröße mit zunehmender Diol-konzentration. Diese Proben sind jedoch sehr polydispers.

## 4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

Bei einem Diol-Platin-Verhältnis von 3:1 entstehen zusätzliche Reflexe im Röntgendiffraktogramm, die auf zwei Partikelarten mit unterschiedlicher Zusammensetzung hindeuten. Eine TEM-Aufnahme bestätigt diese Beobachtung (Abb. 4.24).

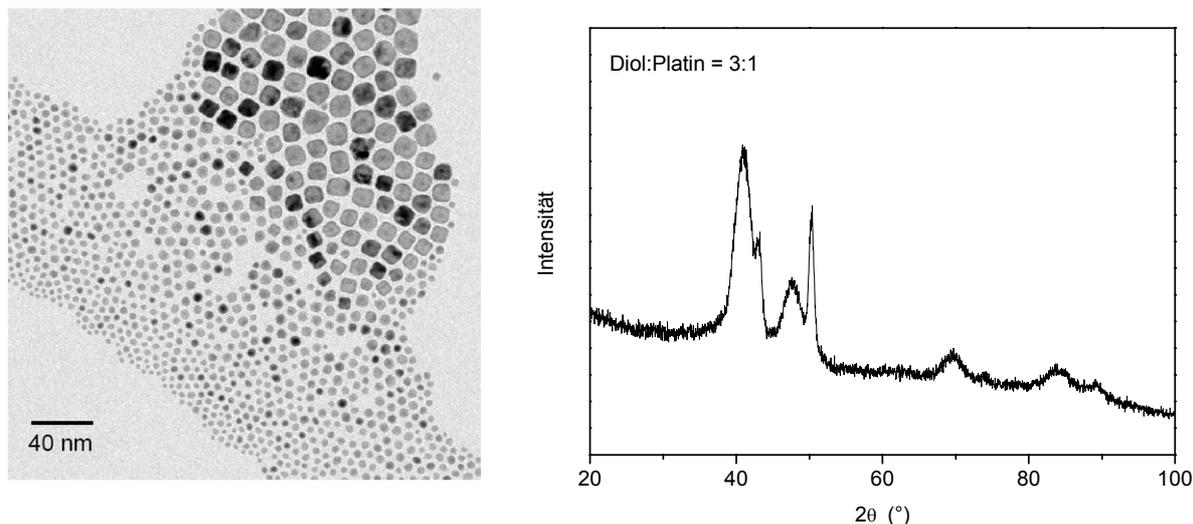


Abb. 4.24: links: TEM-Aufnahme der  $Ni_xPt_{1-x}$ -Nanopartikel mit einem Diol-Platin-Verhältnis von 3:1; rechts: Röntgendiffraktogramm der Probe

Die Probe enthält sowohl kleine Kugeln von 2-6 nm mit einer Zusammensetzung von etwa 35 % Nickel und 65 % Platin als auch große Partikel von 10-16 nm mit einer Zusammensetzung von 72 % Nickel und 28 % Platin. Diese beiden Partikelarten deuten darauf hin, dass während der Reaktion zwei unterschiedliche Prozesse ablaufen.

Das Redoxpotential von Clustern und Teilchen im Nanometerbereich hängt häufig von der Agglomerationszahl  $n$  und der Art der Liganden ab und verändert sich während des Wachstums kontinuierlich<sup>[44, 45]</sup>. Je kleiner die Agglomerationszahl, desto negativer das Redoxpotential. Mit zunehmender Größe der Agglomerate steigt das Potential, bis es schließlich den Wert für den makroskopischen Festkörper annimmt ( $n \rightarrow \infty$ ). Das Redoxpotential von einem Silberatom ( $n = 1$ ) in Wasser liegt zum Beispiel bei -1,8 V, während das Potential von makroskopischem Silber 0,799 V beträgt<sup>[44, 45]</sup>. Diese Abhängigkeit des Redoxpotentials wird auch von Mandal et al. für Platin bei der Synthese von Ni-Pt-Nanopartikeln in Wasser angenommen<sup>[7]</sup>. Es wird vermutet, dass zuerst  $Pt^{2+}$  zu  $Pt^0$  reduziert und die Nukleationskeime bildet. Die weitere Reduktion der beiden Metalle verläuft autokatalytisch.

Dieser Mechanismus ist auch für die in dieser Arbeit entwickelte Synthese von Ni-Pt-Nanopartikeln wahrscheinlich. Ob  $\text{Pt}^{2+}$  direkt zu  $\text{Pt}^0$  reagiert oder eine zweistufige Reduktion über  $\text{Pt}^{1+}$  stattfindet, wie es für  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ <sup>[42]</sup> angenommen wird, ist nicht bekannt. Vermutlich entstehen die Partikel mit dem geringen Nickelanteil nach diesem Mechanismus. Da aber das 1,2-Hexadecandiol im Überschuss vorliegt, sind wahrscheinlich so viele Elektronen vorhanden, dass in Konkurrenz zu dieser Reaktion die Nickelionen reduziert werden und ebenfalls Nukleationskeime bilden. Aus diesen Keimen entstehen die Partikel mit einem hohen Nickelgehalt. Um einheitliche Partikel zu erhalten, sollte daher ein hoher Überschuss an 1,2-Hexadecandiol vermieden werden.

Da die Synthese auch ohne 1,2-Hexadecandiol möglich ist, muss eine zusätzliche Elektronenquelle während der Reaktion vorhanden sein. Eine Ursache könnte die Pyrolyse der Liganden sein.

Die Synthese ist zwar ohne 1,2-Hexadecandiol möglich, aber die Ausbeute ist nach der Filtration mit einem Spritzenfilter (Porengröße: 0,2  $\mu\text{m}$ ) gering. Möglicherweise wirkt das 1,2-Hexadecandiol nicht nur als Reduktionsmittel sondern auch als Stabilisator. Vermutlich agglomerieren die Nanopartikel durch das fehlende Diol und können daher den Filter nicht passieren.

### 4.2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Reaktionsparameter die Größe, Form und Zusammensetzung der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel beeinflussen. Diese Ergebnisse liefern erste Hinweise auf den Nukleations- und Wachstumsprozess der Partikel:

Das eingesetzte Nickel-Platin-Verhältnis hat einen Einfluss auf die Partikelgröße und die Zusammensetzung. Mit steigendem Nickelanteil nimmt der Nickelgehalt der Teilchen zu und gleichzeitig erhält man größere Partikel. Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, dass die Nukleationskeime hauptsächlich aus Platin bestehen, da die Platinkonzentration in dieser Versuchsreihe konstant gehalten wurde, während die Nickelkonzentration variiert wurde. Diese Nukleationskeime wachsen anschließend durch den Verbrauch der Monomere.

Aus den Untersuchungen der Reaktionszeit kann man schließen, dass die vollständige Reaktion nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Weder eine Ostwald-Reifung noch eine orientierte Anlagerung konnte beobachtet werden.

## 4.2 Untersuchung verschiedener Reaktionsparameter

---

Die Wachstumsrate ist von der Reaktionstemperatur abhängig. Erhöht man die Reaktionstemperatur, so nimmt die Partikelgröße zu und der Nickelgehalt steigt. Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, dass die Reaktionstemperatur besonders die Wachstumsrate des Nickels beeinflusst.

Auch die Ölsäurekonzentration hat einen Einfluss auf die Partikelgröße und Zusammensetzung. Mit steigender Ölsäurekonzentration nimmt die Größe der Partikel ab und der Nickelgehalt sinkt. Für diese Beobachtungen sind mehrere Gründe möglich. Zum einen könnten die Ölsäuremoleküle starke Komplexverbindungen mit den Nickelmonomeren eingehen, so dass ihre Reaktivität verringert wird. Zum anderen ist es aber auch möglich, dass eine hohe Ölsäurekonzentration das Wachstum der Partikel begrenzt.

Die Oleylaminkonzentration hat hauptsächlich einen Einfluss auf die Partikelform. Mit steigender Konzentration neigen die Teilchen dazu, Agglomerate zu bilden. Dies ist auf eine reversible Bindung des Oleylamins auf der Partikeloberfläche zurückzuführen, die zur Folge hat, dass die Oberfläche ungenügend geschützt ist.

Während der Reaktion werden die Nickel- und Platinionen durch 1,2-Hexadecandiol reduziert. Mit steigender Konzentration des 1,2-Hexadecandiols nimmt die Partikelgröße zu, aber die Proben werden zunehmend polydisperser und man erhält für hohe Diolüberschüsse eine bimodale Größenverteilung. Hieraus kann man schließen, dass eine hohe Konzentration des 1,2-Hexadecandiols eine Konkurrenzreaktion begünstigt.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Um weitere Informationen über den Nukleations- und Wachstumsmechanismus der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel zu erhalten, wurden die ersten 10 Minuten der Reaktion mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie, AAS-Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden Kapitel diskutiert.

### 4.3 Untersuchung des Nukleations- und Wachstumsmechanismus

Um die Größe, Form und Zusammensetzung von Nanopartikeln während der Reaktion gezielt steuern zu können, ist die Kenntnis des Nukleations- und Wachstumsmechanismus eine wichtige Voraussetzung. Doch gerade auf diesem Gebiet fehlen viele Informationen, so dass die Änderung der Teilchengröße bei vielen Reaktionen in Lösung nur durch empirische Variation des Edukt-Stabilisator-Verhältnisses erreicht wird<sup>[34, 94]</sup>. Die größte Schwierigkeit liegt darin, den Nukleationsprozess zu untersuchen, da die Nukleationskeime einem Übergangszustand entsprechen und daher das höchste chemische Potential besitzen. Aufgrund ihrer geringen Lebensdauer lassen sie sich nicht mit den üblichen Charakterisierungsmethoden untersuchen, so dass zahlreiche Spekulationen über die Struktur der Keime vorliegen<sup>[3]</sup>.

Auch für die magnetischen Platinlegierungen werden unterschiedliche Nukleationsmechanismen diskutiert. Während man annimmt, dass die Nukleationskeime der CoPt<sub>3</sub>-Nanopartikel hauptsächlich aus Co bestehen<sup>[51]</sup>, werden für FePt-Nanopartikel Keime mit hohem Platingehalt vermutet<sup>[92, 95]</sup>. Eine Begründung liegt möglicherweise in den unterschiedlichen Reaktivitäten der metallischen Edukte. Für die in dieser Arbeit entwickelten Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel lassen sich ebenfalls platinreiche Keime vermuten. Dies ergaben die Untersuchungen des Ni-Pt-Verhältnis in Kapitel 4.2.1.

Um detaillierte Informationen über den Nukleations- und Wachstumsmechanismus zu erhalten, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt, die in diesem Kapitel diskutiert werden. Die Untersuchungen konzentrieren sich hauptsächlich auf die ersten 10 Minuten der Reaktion, da nach längeren Reaktionszeiten kein Wachstum mehr beobachtet werden konnte (s. Kap. 4.2.2).

#### 4.3.1 Untersuchung des Partikelwachstums

Zunächst wurde der Wachstumsprozess mittels TEM-Analyse untersucht. Hierzu wurden der Reaktionslösung nach bestimmten Zeitabständen Proben entnommen und im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Durch Auszählen der Partikel konnte eine mittlere Größe bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 dargestellt.

### 4.3 Untersuchung des Nukleations- und Wachstumsmechanismus

Zeit (s)	30	60	90	120	240	600
TEM-Größe (nm)	2,2	2,6	2,8	3,1	3,2	3,3

Tab. 4.6: mittlere Partikelgrößen in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Nachdem die Reaktion durch Injektion der Platinlösung gestartet wurde, folgte nach etwa 20-25 s eine Braunfärbung der Reaktionslösung. Nach etwa 60 s Reaktionszeit war die Lösung tief schwarz. Die Untersuchungen der Proben im Elektronenmikroskop zeigen, dass bereits nach 30 s kleine Partikel mit einer Größe von 2,2 nm entstanden sind. Diese Partikel wachsen in den folgenden Minuten, bis sie schließlich eine Größe von 3,3 nm erreicht haben (Abb. 4.25). Der Wachstumsprozess dauert also nur wenige Minuten, bis er abgeschlossen ist. Längere Reaktionszeiten haben keinen Einfluss auf die Partikelgröße oder Form. Man kann daher vermuten, dass das Wachstum durch den Verbrauch der Monomere erfolgt. Eine Ostwald-Reifung oder eine orientierte Anlagerung kann für diese Synthese ausgeschlossen werden.

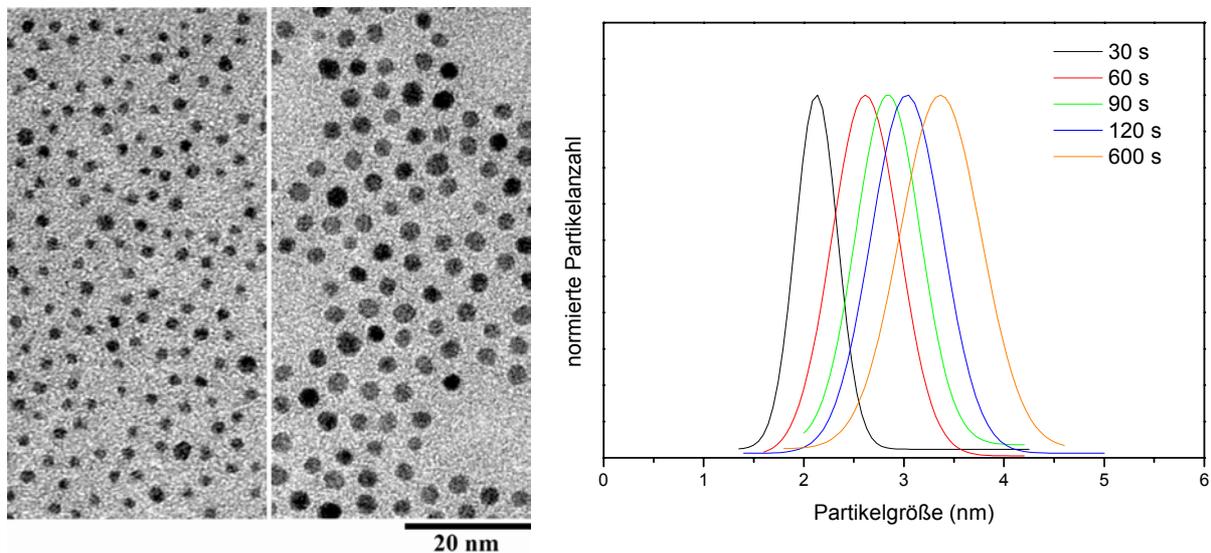


Abb. 4.25: Untersuchungen des Partikelwachstums: links: TEM-Aufnahmen der  $Ni_{31}Pt_{69}$ -Nanopartikel nach 30 s und 600 s; rechts: Größenverteilungen der Partikel

Während des untersuchten Reaktionszeitraumes konnte weder eine Fokussierung noch eine Defokussierung der Partikelgröße beobachtet werden. Schon nach 30 s Reaktionszeit war die Größenverteilung der Partikel sehr schmal (14 %) und änderte sich im Verlauf der Reaktion nicht wesentlich. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass der Nukleationsprozess vermutlich nur wenige Sekunden dauerte und spätestens nach 30 s Reaktionszeit abgeschlossen war. Weiterhin kann man vermuten, dass nicht mehrere Nukleationsphasen während der Reaktion auftraten. Dieser Fall würde zu verschiedenen Partikelgrößen führen.

Die zu unterschiedlichen Zeiten entnommenen Proben wurden auch mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

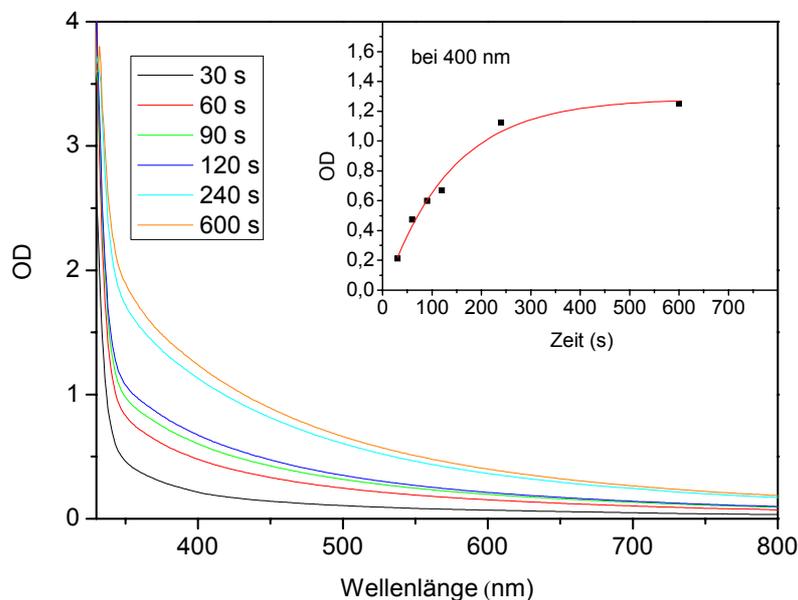


Abb. 4.26: UV-Vis-Spektren der  $Ni_{31}Pt_{69}$ -Partikel zu unterschiedlichen Zeitpunkten; Innenbild: optische Dichte in Abhängigkeit der Zeit

Wie man in Abbildung 4.26 erkennen kann, zeigen die einzelnen Kurvenverläufe keine Absorptionsmaxima. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass ein angeregtes Elektron ausschließlich durch strahlungslose Übergänge in den Grundzustand zurückkehren kann. Die Energiedifferenz wird dabei als Schwingung ans Gitter übertragen. Außerdem tritt die Plasmonenresonanz von Metallen im Allgemeinen nicht im sichtbaren Bereich auf.

### 4.3 Untersuchung des Nukleations- und Wachstumsmechanismus

Nimmt man an, dass die optische Dichte unabhängig von der Partikelgröße ist und dass Nukleation und Wachstum in zwei getrennten Schritten erfolgen, so kann man die Änderung der optischen Dichte als Maß für den Umsatz betrachten. Dies gilt unter der Bedingung, dass keine Ostwald-Reifung auftritt. Das Innenbild in Abbildung 4.26 zeigt die optische Dichte bei einer Wellenlänge von 400 nm in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Wie man erkennen kann, steigt die optische Dichte und somit auch der Umsatz. Dieser Kurvenverlauf spiegelt also das Wachstum der Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel wider.

Anschließend wurde die Partikelgröße berechnet und mit den erhaltenen TEM-Größen verglichen (Abb. 4.27). Für die Berechnungen wurde angenommen, dass nur eine Nukleation auftritt und daher die Anzahl der Keime während des Wachstums konstant bleibt. Das Partikelvolumen konnte nun aus dem Umsatz berechnet werden, der aus den optischen Spektren in Abbildung 4.26 ermittelt wurde.

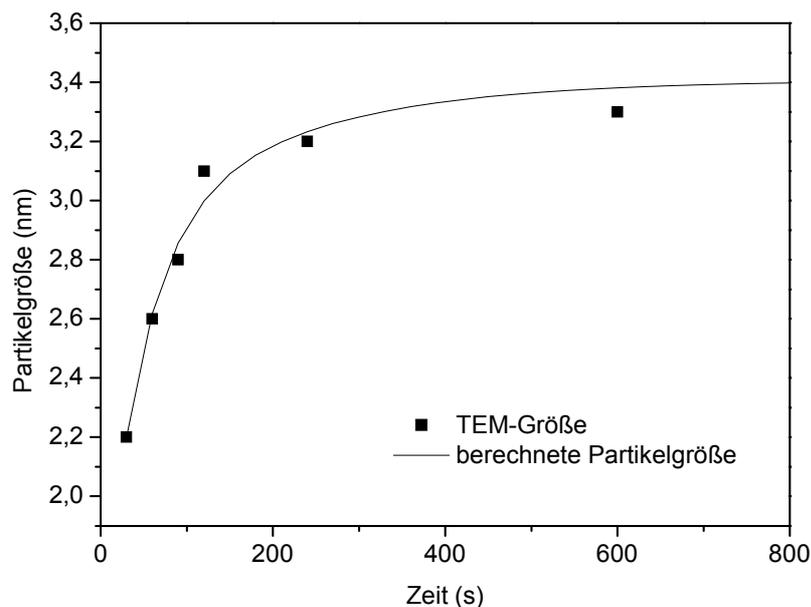


Abb. 4.27: Vergleich der berechneten Partikelgrößen mit den ermittelten TEM-Größen

Die berechneten Partikelgrößen und die TEM-Größen stimmen gut überein. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, dass nicht mehrere Nukleationsschritte auftreten. Die in der Nukleationsphase gebildeten Keime wachsen durch Verbrauch der Monomere.

### 4.3.2 Reaktionsordnung

In einem weiteren Experiment wurde der Umsatz der Platin- und Nickelmonomere mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) untersucht. Hierzu wurden zu bestimmten Reaktionszeiten Proben entnommen und die Partikel durch mehrfaches Zentrifugieren bei 10 °C (16000 U/min) von dem Überstand getrennt. Der Vorgang wurde beendet, sobald kein Niederschlag mehr auftrat. Anschließend wurden die Überstände mittels AAS-Analyse untersucht (Abb. 4.28), um die nicht umgesetzten Mengen an Nickel und Platin zu bestimmen.

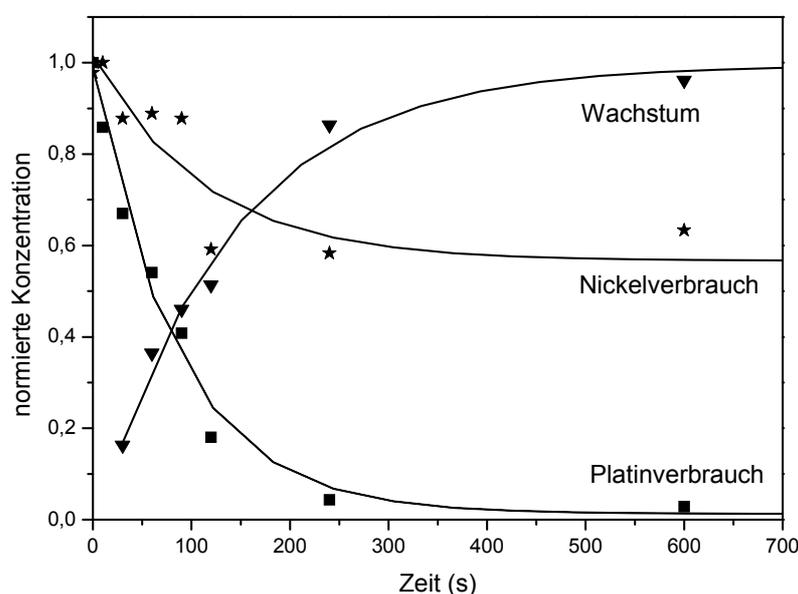


Abb. 4.28: Nickel- und Platinverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit

Abbildung 4.28 zeigt die Konzentrationsverläufe von Nickel und Platin sowie das experimentell ermittelte Wachstum aus Abbildung 4.26. Die Platinkonzentration nimmt zu Beginn der Reaktion stark ab und nach etwa 5 Minuten ist das Platin nahezu vollständig umgesetzt. Im Gegensatz dazu beträgt der Umsatz von Nickel etwa 40 %. Man kann daraus schließen, dass das eingesetzte Nickelmonomer weniger reaktiv ist als das Platinmonomer und das Wachstum hauptsächlich durch den Verbrauch an Platinmonomeren bestimmt wird. Die Vermutung, dass die Nukleationskeime platinreich sind, kann durch die deutlich höhere Reaktivität des Platins im Vergleich zum Nickel verstärkt werden. Die ermittelten Konzentrationen von Nickel und Platin am Ende der Reaktion stimmen mit der Partikelzusammensetzung der  $\text{Ni}_{31}\text{Pt}_{69}$ -Nanopartikel gut überein.

### 4.3 Untersuchung des Nukleations- und Wachstumsmechanismus

Die geringe Reaktivität des Nickels ist insofern verwunderlich, da das Ni-Pt-Verhältnis der Partikel in einem sehr großen Bereich variiert werden kann ( $0,1 < X < 0,8$ ). Jedoch kann eine Partikelzusammensetzung mit einem hohen Nickelgehalt nur dann erreicht werden, wenn man einen hohen Nickelüberschuss zu Beginn der Reaktion einsetzt. Wie in Kapitel 4.2.4 ausführlich diskutiert wurde, könnte der Grund für die verringerte Reaktivität des Nickels in einer sehr stabilen Komplexverbindung mit Ölsäure liegen.

Um weitere Informationen über die Kinetik der Reaktion zu erhalten, wurde anschließend die Reaktionsordnung ermittelt (Abb. 4.29). Da bei der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration gegen die Zeit eine Gerade erhalten wurde, kann man vermuten, dass es sich bei dem Umsatz von Nickel und Platin näherungsweise um eine Reaktion 1. Ordnung handelt. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k$  beträgt  $0,01 \text{ s}^{-1}$  und liegt in der Größenordnung einer reaktionskontrollierten Reaktion.

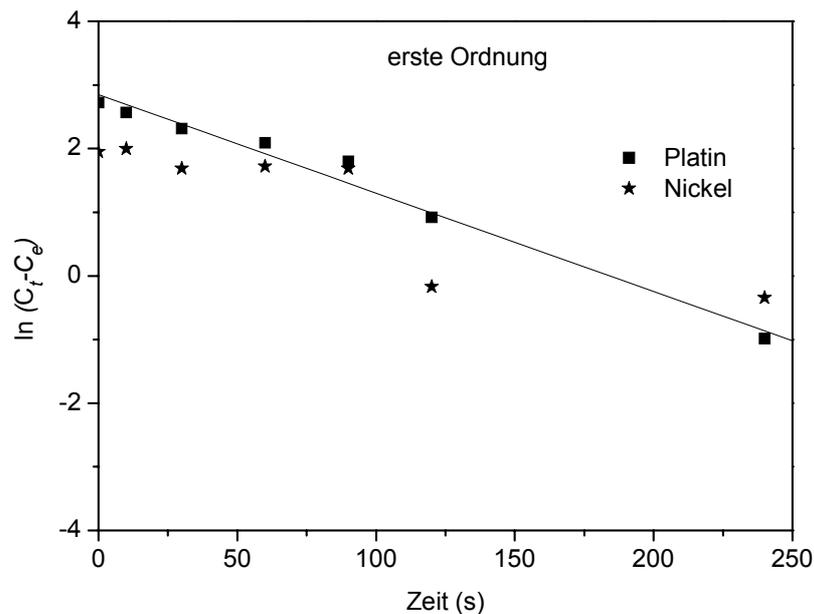


Abb. 4.29: Reaktion erster Ordnung; mit  $C_t$  = Konzentration zum Zeitpunkt  $t$  und  $C_e$  = Konzentration am Ende der Reaktion

### 4.3.3 Zusammenfassung

Aus den Ergebnissen lässt sich folgender Reaktionsmechanismus ableiten: Durch die Injektion der Platinlösung steigt die Monomerkonzentration rapide an. Die Lösung ist so stark übersättigt, dass die kritische Nukleationskonzentration überschritten ist. Daher setzt eine spontane Nukleation ein. Die Nukleationskeime bestehen hauptsächlich aus Platin, da die Platinmonomere deutlich reaktiver als die Nickelmonomere sind. Eine Begründung für die unterschiedlichen Reaktivitäten könnte darin liegen, dass die Monomere zu Beginn der Reaktion verschieden stark komplexiert sind. Vermutlich bildet Ölsäure sehr stabile Komplexe mit Nickel, so dass die Reaktivität der Nickelmonomere stark vermindert ist. Durch den Nukleationsprozess sinkt die Monomerkonzentration. Befindet sie sich unterhalb der kritischen Nukleationskonzentration, so entstehen keine weiteren Nukleationskeime. Je schneller der Nukleationsprozess abgeschlossen ist, desto enger ist die Größenverteilung der Nanopartikel. Finden mehrere Nukleationsphasen statt, so entstehen Partikel mit unterschiedlichen Größen. Die Untersuchungen des Nukleations- und Wachstumsmechanismus der Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel deuten darauf hin, dass nur eine Nukleation auftritt. Nach der Nukleation folgt das Partikelwachstum. Die Untersuchungen des Wachstums haben ergeben, dass das Wachstum ausschließlich über den Verbrauch der Monomere erfolgt. Es konnte keine Ostwald-Reifung beobachtet werden. Der Verbrauch an Nickel- und Platinmonomeren konnte mittels AAS-Analyse verfolgt werden. In erster Näherung handelt es sich hierbei um eine Reaktion erster Ordnung. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante lässt auf ein reaktionskontrolliertes Wachstum schließen.

## 4.4 Kontinuierliche Injektion

Die Untersuchungen aus dem vorherigen Kapitel führen zu der Annahme, dass der Reaktionsmechanismus der in dieser Arbeit entwickelten Synthese auf einem einzelnen Nukleationsschritt mit anschließendem Wachstum beruht und das Wachstum ausschließlich durch den Verbrauch der Monomere erfolgt. Daher kann man vermuten, dass man den Wachstumsprozess durch kontinuierliche Zugabe der Monomere verlängern kann. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde eine Monomerlösung angesetzt, die während der Reaktion mit Hilfe einer Spritzenpumpe kontinuierlich injiziert wurde (Abb. 4.30). Diese Lösung enthielt die vierfache Menge an Nickel(II)-acetat und Platin(II)-acetylacetonat im Vergleich zur Standardsynthese. Die Edukte wurden in einem Gemisch aus Diphenylether, Ölsäure und Oleylamin in der Wärme gelöst. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Kapitel 3.1.8. beschrieben.

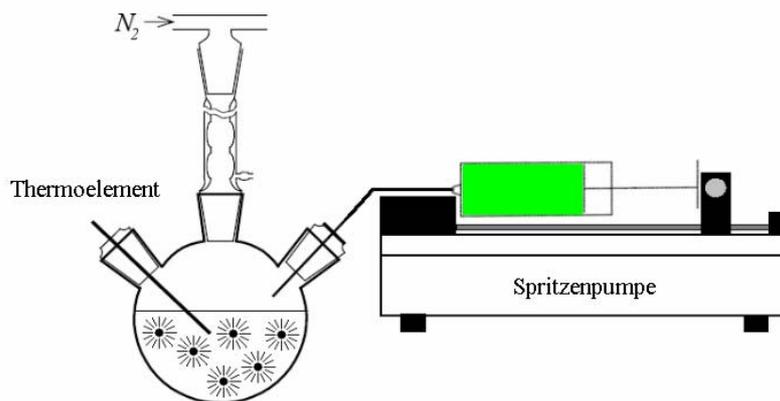


Abb. 4.30: schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der kontinuierlichen Injektion

Die kontinuierliche Injektion der Monomerlösung besitzt gegenüber der mehrfachen Injektion den Vorteil, dass die Monomerkonzentration nicht sprunghaft geändert wird. Injiziert man die Monomerlösung in schnellen Schritten, so steigt die Konzentration bei jeder Injektion rapide an und es resultiert häufig eine neue Nukleationsphase. Aus diesem Grund erhält man für mehrfache Injektionen meist verschiedene Partikelgrößen. Bei der kontinuierlichen Injektion müssen zwei Faktoren beachtet werden, damit die Konzentration unterhalb der kritischen Nukleationskonzentration bleibt. Zum einen hat die Injektionsrate einen wesentlichen Einfluss auf die Monomerkonzentration, zum anderen spielt aber auch der Beginn der kontinuierlichen Injektion eine große Rolle. Diese beiden Faktoren müssen auf die jeweilige Synthese genau abgestimmt werden, damit keine weitere Nukleation auftritt und verschiedene Partikelgrößen verhindert werden können.

In Abbildung 4.31 ist schematisch der Konzentrationsverlauf der Monomere für unterschiedliche Injektionsbedingungen aufgeführt. Die schwarze Kurve entspricht dem Konzentrationsverlauf einer Synthese ohne kontinuierliche Injektion. Die Synthese wird durch die Injektion des Platins gestartet. Aus diesem Grund steigt die Monomerkonzentration rapide an und die Lösung ist sehr stark übersättigt. Durch Bildung der Nukleationskeime sinkt die Konzentration wieder und unterhalb der kritischen Konzentration beginnen die Keime zu wachsen.

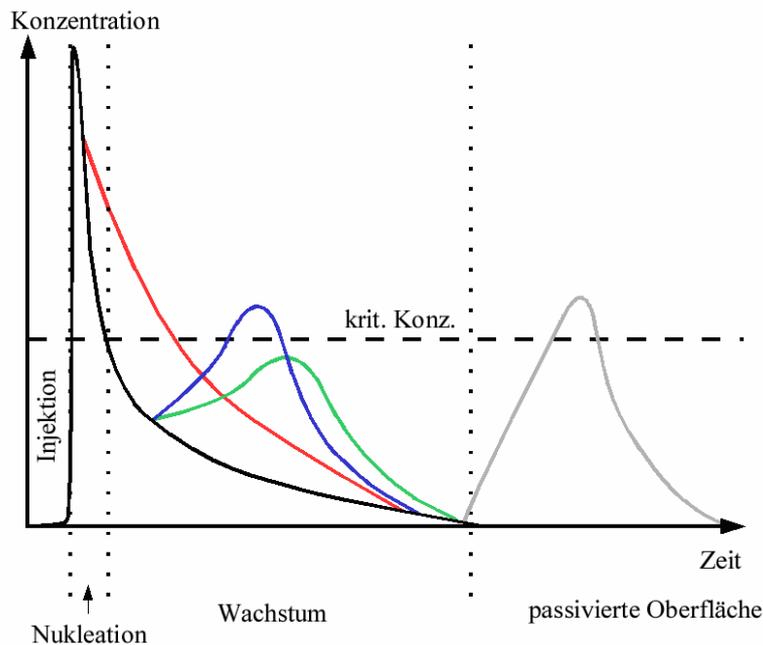


Abb. 4.31: schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs für unterschiedliche Injektionsbedingungen: Reaktion ohne kontinuierliche Injektion (schwarz); verfrühter Beginn der Injektion (rot); zu hohe Injektionsrate (blau); optimale Bedingungen (grün); verspäteter Beginn (grau)

Die kontinuierliche Injektion der Monomerlösung während der Wachstumsphase führt dazu, dass auf jeden Keim eine größere Anzahl an Monomeren wachsen kann. Es ist jedoch zu beachten, dass in Konkurrenz zum Wachstum eine erneute Nukleation bei Überschreitung der kritischen Konzentration auftreten kann. Aus diesem Grund müssen die im Folgenden diskutierten Parameter so eingestellt werden, dass die Monomerkonzentration stets unterhalb der kritischen Konzentration bleibt.

### 4.4.1 Beginn der kontinuierlichen Injektion

In dieser Versuchsreihe wurde der Beginn der kontinuierlichen Injektion zwischen 45 s und 10 min untersucht. Die Reaktion wurde durch die Injektion des Platins gestartet. Nach einer bestimmten Zeit wurde dann die angesetzte Monomerlösung (s. o.) mit einer Geschwindigkeit von 24 mL/h kontinuierlich injiziert. Diese Injektionsrate entsprach einer Dauer von 20 min.

Wird die kontinuierliche Injektion zu früh gestartet, so befindet sich die Monomerkonzentration noch oberhalb der kritischen Konzentration. Dieser Fall ist durch die rote Kurve in Abbildung 4.31 dargestellt. Der verfrühte Beginn der kontinuierlichen Injektion hat zur Folge, dass die Dauer der Nukleation verlängert wird. Hierdurch erhält man eine breite Größenverteilung der Partikel. Aus diesem Grund darf die kontinuierliche Injektion erst dann beginnen, wenn sich die Monomerkonzentration unterhalb der kritischen Konzentration befindet.

Im ersten Experiment dieser Versuchsreihe wurde die kontinuierliche Injektion nach 45 s Reaktionszeit gestartet, da die bisherigen Ergebnisse zu der Vermutung führten, dass die Nukleation nach dieser Zeit abgeschlossen ist (s. o.). Wie in Abbildung 4.32 b zu erkennen ist, erhält man für diesen Beginn eine bimodale Größenverteilung. Zum Vergleich ist ebenfalls die Größenverteilung der Partikel aufgeführt, wenn keine kontinuierliche Injektion durchgeführt wird (Abb. 4.32 a). Wie man erkennen kann, wächst der große Teil der Partikel entweder zu einer mittleren Größe von 5,2 nm oder 6,7 nm. Lediglich ein geringer Anteil der Partikel besitzt eine Größe von etwa 2-3 nm. Aus dieser Größenverteilung kann man schließen, dass eine zweite Nukleation stattgefunden hat. Vermutlich war die Injektionsrate zu hoch (blaue Kurve, Abb. 4.31). Hierdurch wurde die Monomerkonzentration so stark erhöht, dass sie die kritische Konzentration erreichte und eine zweite Nukleation auslöste. Die Keime, die in der zweiten Nukleationsphase gebildet wurden, erreichten eine Größe von 5,2 nm, während die Keime aus der ersten Nukleationsphase zu einer Größe von 6,7 nm wuchsen.

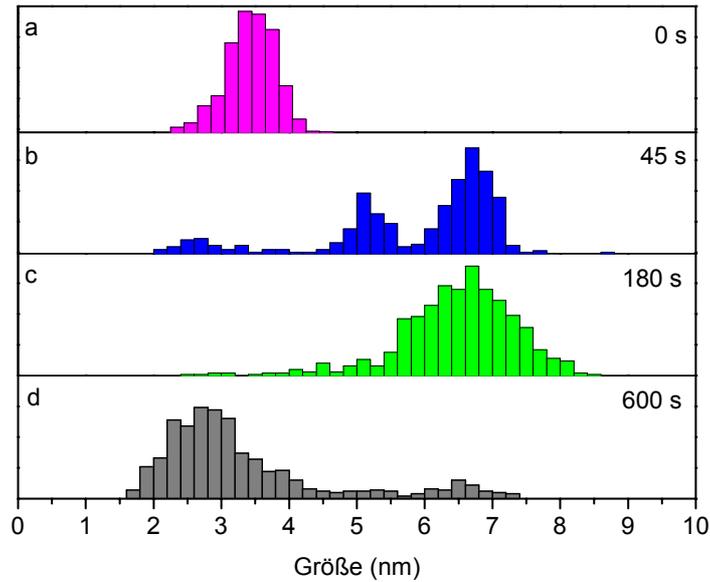


Abb. 4.32: *Vergleich der Größenverteilungen für unterschiedliche Startpunkte der kontinuierlichen Injektion*

Startet man die kontinuierliche Injektion nach 60 s oder 80 s, so erhält man ebenfalls eine bimodale Größenverteilung ähnlich zu Abbildung 4.32 b. Obwohl die Monomerkonzentration mit fortlaufender Reaktionsdauer sinkt, führen die gewählten Startzeiten der kontinuierlichen Injektion immer noch zu einer zweiten Nukleation. Hieraus kann man schließen, dass entweder die Startzeiten zu früh sind oder die Injektionsrate von 24 mL/h zu hoch ist. Aus diesem Grund wurde für das nächste Experiment ein deutlich späterer Zeitpunkt ausgewählt.

Wird die kontinuierliche Injektion nach einer Reaktionszeit von 180 s begonnen, so erhält man eine monomodale Größenverteilung mit einer Standardabweichung von 15 % (Abb. 4.32 c). Die Partikel besitzen eine durchschnittliche Größe von 6,4 nm und setzen sich aus 46 % Ni und 54 % Pt zusammen. Abbildung 4.33 zeigt eine TEM-Aufnahme der Partikel.

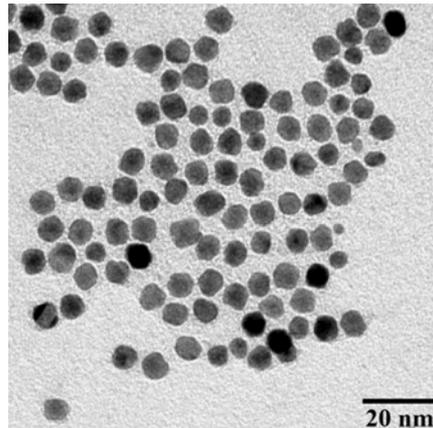


Abb. 4.33: TEM-Aufnahme der Ni<sub>46</sub>Pt<sub>54</sub>-Nanopartikel mit einer Größe von 6,4 nm

Da unter diesen Versuchsbedingungen eine monomodale Größenverteilung erhalten wurde, kann man folgern, dass der späte Start der kontinuierlichen Injektion eine zweite Nukleation verhindert hat. Dies bedeutet, dass alle Partikel aus den Keimen der ersten Nukleationsphase entstanden sind. Diese optimalen Injektionsbedingungen sind in Abbildung 4.31 durch die grüne Kurve dargestellt.

Die Wachstumsphase konnte durch die kontinuierliche Injektion verlängert werden, so dass eine mittlere Partikelgröße von 6,4 nm erreicht wurde. Diese Partikelgröße ist jedoch etwas größer als der kalkulierte Wert von  $\sim 5,6$  nm. Für die Berechnungen wurde eine konstante Anzahl an Keimen während der Wachstumsphase angenommen und das Partikelvolumen entsprechend der höheren Monomermenge kalkuliert. Eine Begründung für den etwas größeren Partikeldurchmesser könnte die niedrige Stabilisatormenge sein. Für die Injektionslösung wurde die vierfache Menge an Nickel(II)-acetat und Platin(II)-acetylacetonat im Vergleich zur Standardsynthese verwendet. Die Stabilisatormengen wurden jedoch nicht erhöht, um das Agglomerieren der Partikel zu verhindern. Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben wurde, führt eine verringerte Menge an Ölsäure zu größeren Partikeln, die einen höheren Nickelgehalt besitzen, so dass hier zwei Phänomene das Wachstum beeinflussen. Dennoch zeigt dieses Experiment deutlich, dass das Konzept der kontinuierlichen Injektion geeignet ist, um größere Partikel zu erzeugen.

In einem weiteren Versuch wurde die kontinuierliche Injektion nach 600 s gestartet. Nach den bisherigen Erkenntnissen sollten alle Partikel nach dieser Reaktionszeit ihr Wachstum beendet haben. Wie Abbildung 4.32 d zeigt, besitzen die meisten Partikel eine Größe von 2-3 nm. Daraus kann man schließen, dass die Partikel trotz kontinuierlicher Zugabe der Monomerlösung offensichtlich nicht weiter wachsen. Es liegt daher der Schluss nahe, dass nach 600 s eine passivierte Oberfläche entstanden ist (Oberflächenrekonstruktion, Facettierung), die nicht mehr als Keim für die weitere Abscheidung der Monomere geeignet ist. Die kontinuierliche Injektion löst dann folglich eine neue Nukleation aus, wobei ebenfalls Partikel mit einer Größe von etwa 3 nm entstehen (Abb. 4.31, graue Kurve).

Startet man die kontinuierliche Injektion in einem Bereich zwischen 180 s und 600 s, so erhält man eine multimodale Größenverteilung, die man dadurch erklären kann, dass ein Teil der Partikel bereits eine passivierte Oberfläche besitzt und eine zweite Nukleation auftritt.

Diese Versuchsreihe zeigt, dass die kontinuierliche Injektion nach etwa 3 min Reaktionszeit gestartet werden sollte. Für die nächste Versuchsreihe wurde dieser Startpunkt gewählt und die Injektionsrate variiert.

### 4.4.2 Injektionsrate

In dieser Versuchsreihe wurde die Injektionsrate von 12 mL/h bis 96 mL/h variiert. Zunächst wurden hohe Injektionsraten von 96 mL/h und 48 mL/h gewählt. Diese Injektionsraten führten dazu, dass bimodale Größenverteilungen gebildet wurden. In Abbildung 4.34 a ist die Größenverteilung für den Versuch mit einer Injektionsrate von 96 mL/h dargestellt. Der Anteil an Partikeln mit einer Partikelgröße von etwa 2,5 nm ist sehr hoch. Hier wurde offenbar besonders die Nukleationsrate erhöht. Wählt man dagegen eine Injektionsrate von 48 mL/h, so erhält man im Wesentlichen zwei Partikelgrößen von 2,5 nm und 6,5 nm (Abb. 4.32 b). Aus diesen beiden Größenverteilungen kann man schließen, dass die untersuchten Injektionsraten zu hoch waren und zu einer zweiten Nukleation führten. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.34 c noch einmal die Größenverteilung für den Versuch mit den optimalen Reaktionsbedingungen dargestellt (s. Abb. 4.32 c).

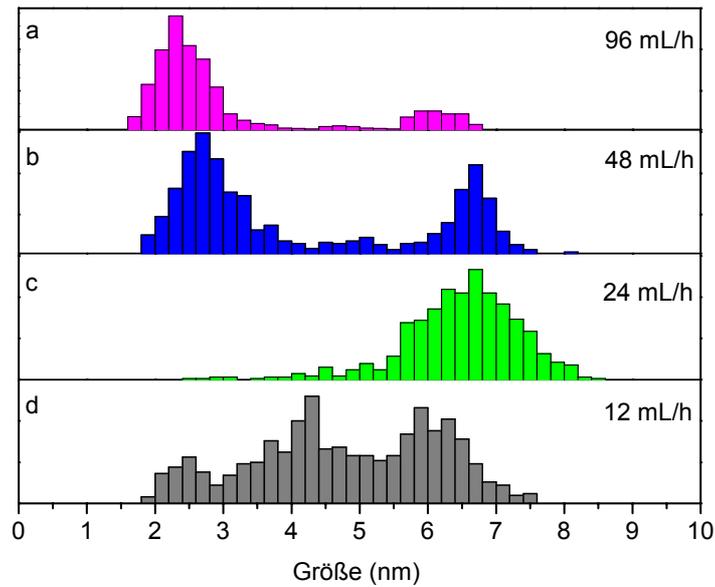


Abb. 4.34: *Vergleich der Größenverteilungen für unterschiedliche Injektionsraten*

Wählt man dagegen eine Injektionsrate von 18 mL/h oder 12 mL/h, so erhält man eine multimodale Größenverteilung (Abb. 4.34 d). Man kann daher vermuten, dass diese Injektionsraten zu niedrig sind und die Partikel nach einer bestimmten Reaktionszeit passivierte Oberflächen besitzen. Weitere Injektion der Monomerlösung führt zu einer Erhöhung der Konzentration. Erreicht die Monomerkonzentration schließlich die kritische Konzentration, so setzt eine neue Nukleation ein (graue Kurve, Abb. 4.31).

Diese Versuchsreihe zeigt, dass eine Injektionsrate von 24 mL/h am besten für die Synthese von  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln mit einheitlicher Größe geeignet ist.

### 4.4.3 Zusammenfassung

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Wachstumsprozess durch kontinuierliche Injektion einer Monomerlösung verlängert werden kann. Dadurch ist es möglich, die Partikelgröße zu kontrollieren. Diese Methode ist vermutlich auf andere Systeme übertragbar, wenn das Wachstum ausschließlich über den Verbrauch der Monomere erfolgt. Da sowohl die Injektionsrate als auch der Injektionsbeginn einen starken Einfluss auf die Partikelgröße und Größenverteilung haben, müssen diese Parameter für das jeweilige System genau eingestellt werden. Die besten Injektionsbedingungen für die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Synthese waren eine Injektionsrate von 24 mL/h und ein Injektionsbeginn von 3 min.

### 4.5 Magnetische Eigenschaften der $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel

Infolge der technologischen Miniaturisierung ist die Nachfrage nach magnetischen Nanopartikeln in den letzten Jahren stark gestiegen. Diese Partikel werden in ganz unterschiedlichen Bereichen eingesetzt, wie z. B. in der Datenspeicherung, Medizin oder für Sensoren. Je nach Anwendungsgebiet werden entweder hart- oder weichmagnetische Materialien verwendet. Hartmagnetische Materialien zeichnen sich durch eine hohe Koerzitivität aus, so dass ihr magnetischer Zustand lange erhalten bleibt. Sie eignen sich daher als Permanentmagnet<sup>[57]</sup>. Im Gegensatz dazu besitzen weichmagnetische Materialien eine geringe Koerzitivität, so dass der magnetische Zustand durch kleine Felder verändert werden kann. Weichmagnetische Materialien werden daher für Sensoren verwendet<sup>[60]</sup>.

In diesem Kapitel werden die magnetischen Eigenschaften der in dieser Arbeit entwickelten  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel untersucht. Die Messungen wurden von Ole Albrecht aus dem Institut für Angewandte Physik und Zentrum für Mikrostrukturforschung der Universität Hamburg mit dem SQUID-Magnetometer MPMS2 der Firma Quantum Design durchgeführt. Dieses Gerät erlaubt eine feld- und temperaturabhängige Bestimmung der absoluten Magnetisierung im Bereich von  $10^{-8}$  bis 300 emu.

Da die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln im Allgemeinen größenabhängig sind, kann man vermuten, dass die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Partikel nur unterhalb der Blockadetemperatur ein ferromagnetisches Verhalten zeigen. Mit zunehmender Temperatur steigt die thermische Energie  $k_B T$  und verhindert eine stabile Magnetisierung. Ist die thermische Energie schließlich größer als die Anisotropieenergie, so fluktuiert die Magnetisierung und es tritt ein superparamagnetisches Verhalten auf (s. Kap. 2.3.4).

In den folgenden Kapiteln wird untersucht, ob dieses Verhalten auf die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel zutrifft und welche Faktoren die magnetischen Eigenschaften beeinflussen.

### 4.5.1 Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel

Zunächst wurden sphärische Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel mit einer mittleren Größe von 3,4 nm und einer Standardabweichung von 12 % untersucht (Abb. 4.35). Die Partikel besitzen eine ungeordnete kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur.

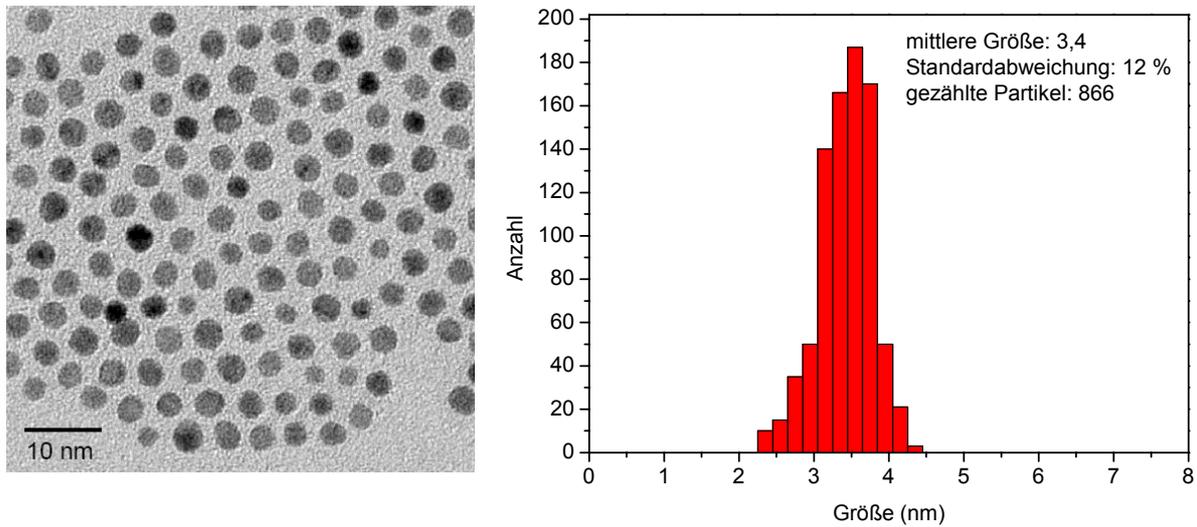


Abb. 4.35: links: TEM-Aufnahme der Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel; rechts: Größenverteilung der Partikel

Das magnetische Moment  $m$  der Probe wurde in Abhängigkeit eines Magnetfeldes  $H$  bei 5 K gemessen (Abb. 4.36).

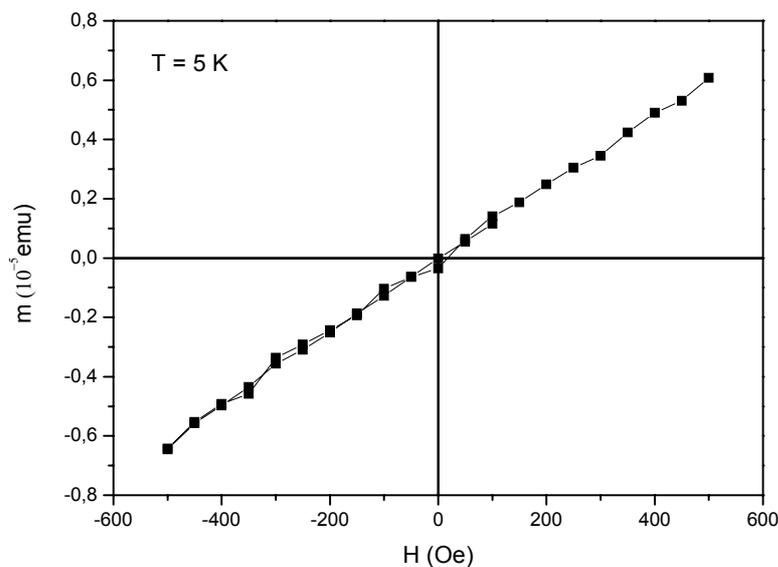


Abb. 4.36: Magnetisierungsisotherme für Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel bei 5 K

Im Gegensatz zu den Erwartungen zeigt die Messung keine Hysterese, sondern eine lineare Abhängigkeit. Daraus kann man schließen, dass die Nanopartikel bei 5 K paramagnetisch sind. Vermutlich ist der Nickelgehalt der Partikel zu gering. Dies würde dem Verhalten einer makroskopischen Nickel-Platin-Legierung entsprechen, die erst ab einem Nickelanteil von 42 % und höher ferromagnetisch ist<sup>[96]</sup>. Aus diesem Grund wurden für weitere Untersuchungen Partikel mit einem höheren Nickelanteil ausgewählt.

### 4.5.2 Ni<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub>-Nanopartikel

Die Ni<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub>-Nanopartikel besitzen einen Nickelgehalt, der vermutlich im Grenzbereich zwischen einer paramagnetischen und ferromagnetischen Nickel-Platin-Legierung liegt. Es wurden zwei Proben untersucht, die sich in der Partikelgröße unterscheiden (Abb. 4.37).

Zunächst wurden die magnetischen Eigenschaften von Ni<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub>-Nanopartikeln mit einer Größe von 4,5 nm und einer Standardabweichung von 12 % bestimmt. Anschließend wurden Ni<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub>-Nanopartikel mit einer Größe von 6,4 nm und einer Standardabweichung von 15 % untersucht und ihre magnetischen Eigenschaften mit denen der kleineren Partikel verglichen. Beide Partikelsorten besitzen eine ungeordnete kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur.

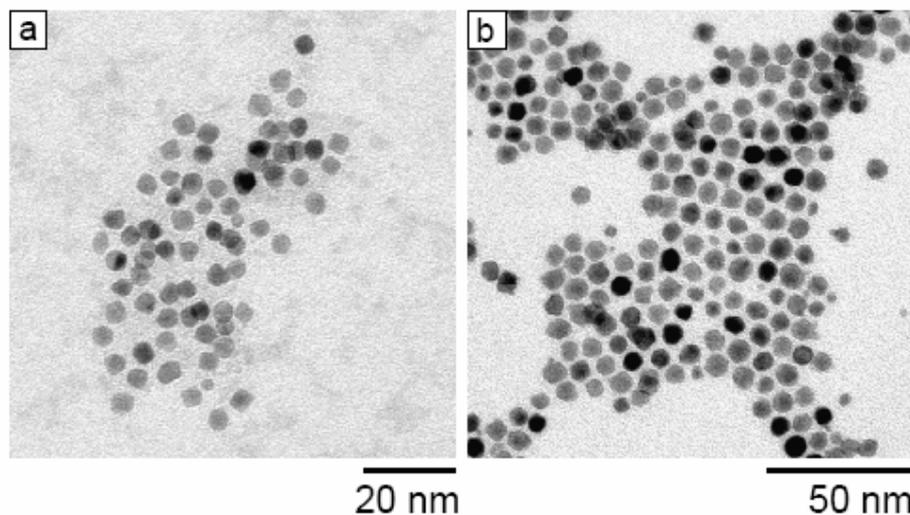


Abb. 4.37: TEM-Aufnahmen von 4,5 nm großen (a) und 6,4 nm großen (b) Ni<sub>45</sub>Pt<sub>55</sub>-Nanopartikeln

Das magnetische Verhalten der 4,5 nm großen Partikel in Abhängigkeit eines angelegten Feldes ist in Abbildung 4.38 dargestellt.

## 4.5 Magnetische Eigenschaften

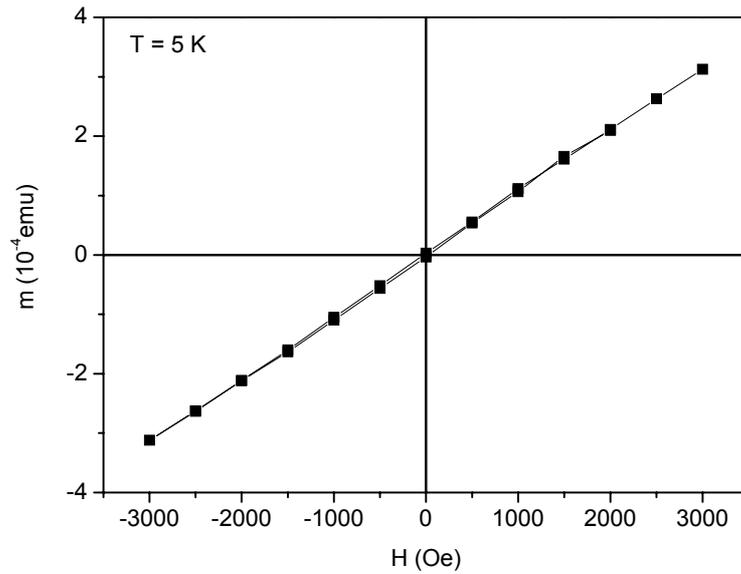


Abb. 4.38: Magnetisierungsisotherme für 4,5 nm große  $Ni_{45}Pt_{55}$ -Nanopartikel bei 5 K

Wie man dem linearen Verlauf in Abbildung 4.38 entnehmen kann, verhalten sich die 4,5 nm großen Nanopartikel bei 5 K paramagnetisch. Diese Annahme wird durch eine ZFC-Messung (Zero-Field Cooling) bestätigt (Abb. 4.39). Sind die Partikel superparamagnetisch, so tritt bei der ZFC-Messung ein Maximum auf, das der Blockadetemperatur entspricht (s. Kap. 2.3.5). Da für die  $Ni_{45}Pt_{55}$ -Partikel jedoch kein Maximum beobachtet werden konnte, kann man daraus schließen, dass sie in dem untersuchten Temperaturbereich paramagnetisch sind.

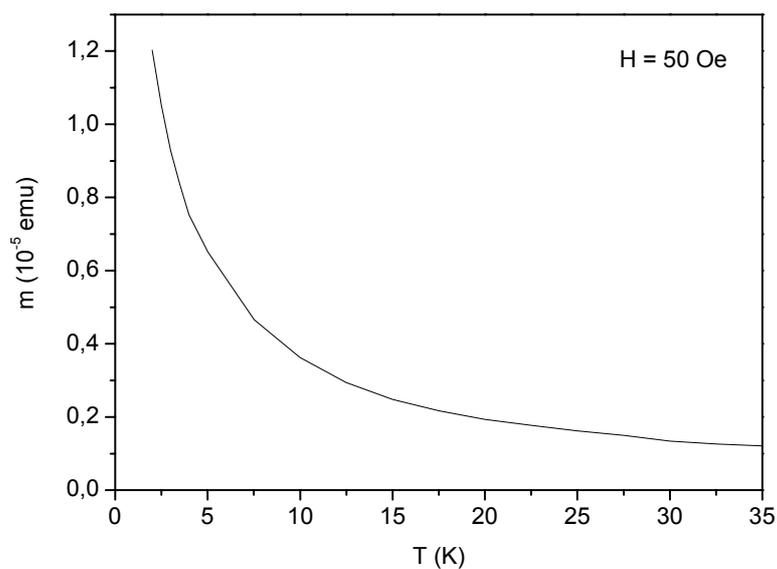


Abb. 4.39: ZFC-Messung der 4,5 nm großen  $Ni_{45}Pt_{55}$ -Nanopartikel

Im Gegensatz dazu sind die 6,4 nm großen Partikel bei 5 K ferromagnetisch (Abb. 4.40). Es lässt sich jedoch keine Sättigungsmagnetisierung ablesen, da ein stark paramagnetischer Untergrund vorhanden ist. Die Koerzitivität  $H_C$  beträgt etwa 235 Oe.

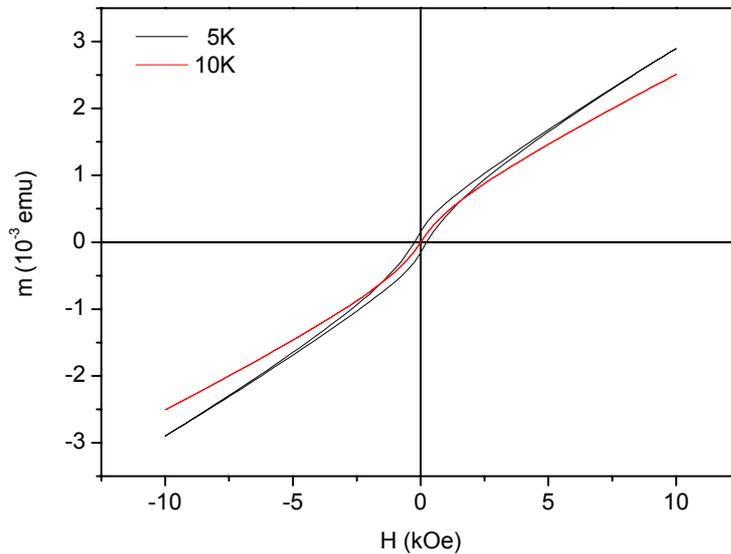


Abb. 4.40: Magnetisierungsisotherme für  $Ni_{45}Pt_{55}$ -Nanopartikel bei 5 K und 10 K

Erhöht man die Temperatur auf 10 K, so verhalten sich die Partikel superparamagnetisch. Die Blockadetemperatur der 6,4 nm großen  $Ni_{45}Pt_{55}$ -Nanopartikel liegt also in dem Temperaturbereich zwischen 5 K und 10 K. Bestimmt man die Blockadetemperatur durch eine ZFC-Messung, so erhält man einen Wert von 6,4 K (Abb. 4.41).

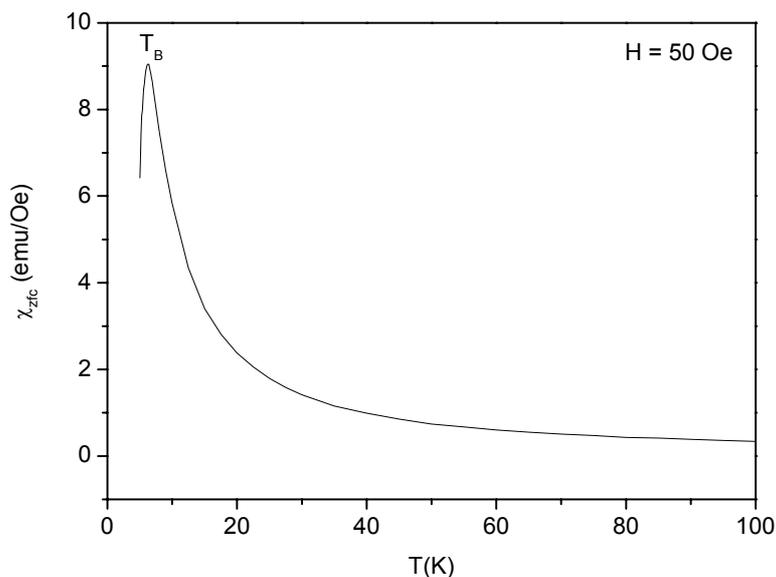


Abb. 4.41: Bestimmung der Blockadetemperatur für die 6,4 nm großen  $Ni_{45}Pt_{55}$ -Nanopartikel

Das unterschiedliche magnetische Verhalten der beiden Partikelsorten ist vermutlich auf einen Größeneffekt zurückzuführen. Da die Zusammensetzung der Partikel wahrscheinlich in dem Grenzbereich zwischen einer paramagnetischen und ferromagnetischen Legierung liegt, war zu erwarten, dass die ferromagnetischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt sind. Die 4,5 nm großen  $\text{Ni}_{45}\text{Pt}_{55}$ -Nanopartikel waren jedoch zu klein, um sich in einem geblockten Zustand zu befinden. Dagegen besitzen die 6,4 nm großen Partikel ein schwach ferromagnetisches Verhalten bei 5 K.

### 4.5.3 $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel

Die  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel besitzen eine mittlere Größe von 4,8 nm mit einer Standardabweichung von 13 % und haben eine ungeordnete kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (Abb. 4.42). Die Probe besteht sowohl aus sphärischen als auch aus kubischen Nanopartikeln.

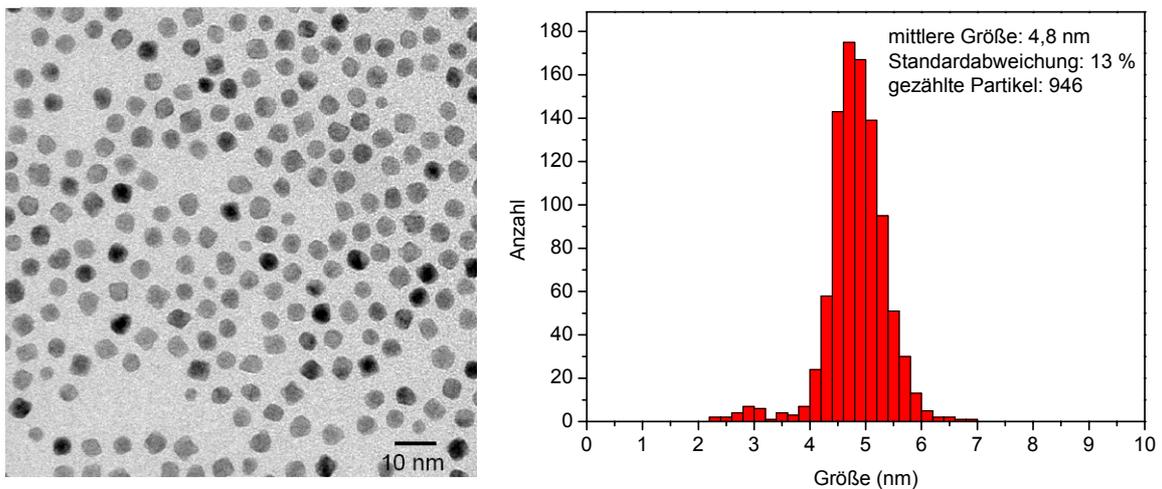


Abb. 4.42: links: TEM-Aufnahme der  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel; rechts: Größenverteilung der Partikel

Nach Dahmani et al.<sup>[97]</sup> tritt bei  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Legierungen ein ferromagnetisches Verhalten nur bei einem ungeordneten kubisch-flächenzentrierten Gitter auf, jedoch nicht bei der geordneten  $L_{10}$ -Phase.

Für die  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel erhält man bei 5 K eine Magnetisierungsisotherme, die einem hysteretischen Verhalten entspricht (Abb. 4.43).

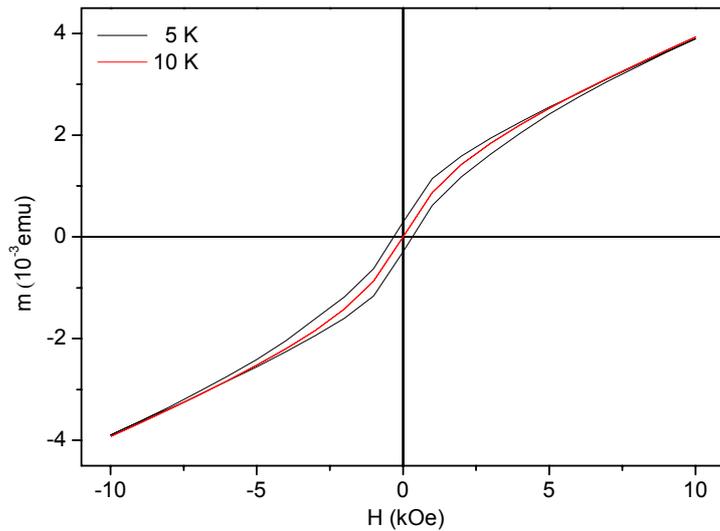


Abb. 4.43: Magnetisierungsisothermen für  $Ni_{50}Pt_{50}$ -Nanopartikel bei 5 K und 10 K

Die 4,8 nm großen  $Ni_{50}Pt_{50}$ -Nanopartikel sind bei 5 K ferromagnetisch. Es kann jedoch keine Sättigungsmagnetisierung abgelesen werden, da ein stark paramagnetischer Untergrund vorhanden ist.

Die spezifische Remanenzmagnetisierung  $\sigma_{rem}$  beträgt 0,293 emu/g ( $T = 5$  K) und die Koerzitivfeldstärke  $H_C$  hat einen Wert von 320 Oe. Erhöht man die Temperatur auf 10 K, so erhält man keine Hysterese, sondern die Partikel verhalten sich superparamagnetisch.

Die ZFC-Suszeptibilität wurde für drei verschiedene Feldstärken in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.44 dargestellt.

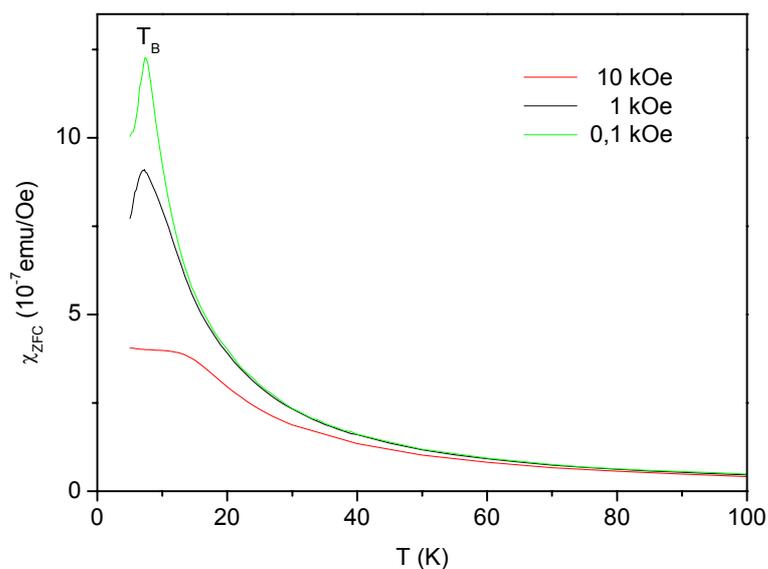


Abb. 4.44: Bestimmung der ZFC-Suszeptibilität der  $Ni_{50}Pt_{50}$ -Nanopartikel bei verschiedenen Magnetfeldern  $H$

## 4.5 Magnetische Eigenschaften

Für die  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel konnte eine Blockadetemperatur von 7,4 K ermittelt werden. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der 4,3 nm großen  $\text{CoPt}_3$ -Nanopartikel, die eine Blockadetemperatur von 10 K besitzen<sup>[51]</sup>.

Die magnetischen Eigenschaften der 4,8 nm großen  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel und der 6,4 nm großen  $\text{Ni}_{45}\text{Pt}_{55}$ -Nanopartikel sind sehr ähnlich, obwohl eine Größendifferenz von 1,6 nm vorhanden ist. Möglicherweise hat jedoch die Zusammensetzung der Partikel einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften.

Im Gegensatz zur ZFC-Messung wird bei der FC-Messung (Field Cooling) die Probe in einem angelegten Feld abgekühlt und dabei die Orientierung der magnetischen Momente „eingefroren“. Abbildung 4.45 zeigt eine ZFC- und FC-Messung für die  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Partikel. Es ist zu erkennen, dass die beiden Kurven bei der Blockadetemperatur zusammenlaufen.

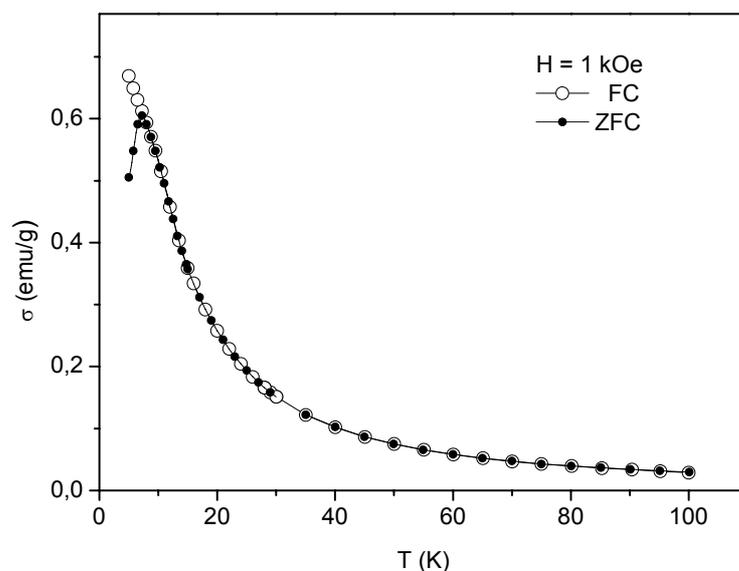


Abb. 4.45: FC- und ZFC-Messungen für  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel

Durch Bestimmung der dynamischen Magnetisierung kann näherungsweise die Anisotropieenergie ermittelt werden. Dividiert man diese durch das Partikelvolumen  $V$ , so erhält man die Anisotropiekonstante  $K$ . Die 4,8 nm großen  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel besitzen eine Anisotropiekonstante von  $5,5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$ .

Probe	Durchmesser (nm)	T <sub>B</sub> (K)	K (J/m <sup>3</sup> )
NiPt	4,8	7,4	5,5·10 <sup>4</sup>
CoPt <sub>3</sub> [98]	3,3	8,3	1,1·10 <sup>5</sup>
FePt [73]	4,5	14	1,1·10 <sup>8</sup>

Tab. 4.7: Vergleich verschiedener Messgrößen der NiPt-Nanopartikel mit CoPt<sub>3</sub> und FePt

Ein Vergleich der NiPt-, CoPt<sub>3</sub>- und FePt-Nanopartikel zeigt, dass die NiPt-Partikel die geringste Anisotropiekonstante besitzen. Die etwa gleichgroßen FePt-Partikel besitzen eine Anisotropiekonstante, die fast 4 Größenordnungen höher ist. Dagegen liegen die Blockadetemperaturen T<sub>B</sub> für alle drei Systeme in derselben Größenordnung.

#### 4.5.4 Ni<sub>71</sub>Pt<sub>29</sub>-Nanopartikel

Da die Zusammensetzung der Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel wahrscheinlich einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat, wurden für die folgenden Untersuchungen Partikel ausgewählt, die einen höheren Nickel- als Platinanteil besitzen.

Die Ni<sub>71</sub>Pt<sub>29</sub>-Nanopartikel besitzen eine Zusammensetzung von 71 % Ni und 29 % Pt. Diese mittels EDX-Analyse bestimmte Zusammensetzung bezieht sich auf das gesamte Partikelvolumen. Es ist jedoch anzunehmen, dass jedes Teilchen aus einem Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Kern und einer nickelreichen Hülle besteht. Diese Vermutung kann aus den TEM-Aufnahmen der Partikel entnommen werden (Abb. 4.46). Es lassen sich hellgraue Ränder mit einer Breite von bis zu 1,5 nm um die Partikel beobachten. Der Kontrast ist jedoch sehr schwach ausgeprägt. Wie schon in Kapitel 4.2.1 ausführlich diskutiert wurde, führen hohe Nickelüberschüsse in der Synthese vermutlich dazu, dass sich eine Nickeloxidhülle um den Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Kern bildet. Da jedoch keine entsprechenden Reflexe im Röntgendiffraktogramm beobachtet werden können, handelt es sich wahrscheinlich um eine amorphe Hülle. Die mittlere Größe des Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Kerns beträgt 6,0 nm mit einer Standardabweichung von 14 %. Die Partikel besitzen eine ungeordnete kubisch-flächenzentrierte Struktur.

## 4.5 Magnetische Eigenschaften

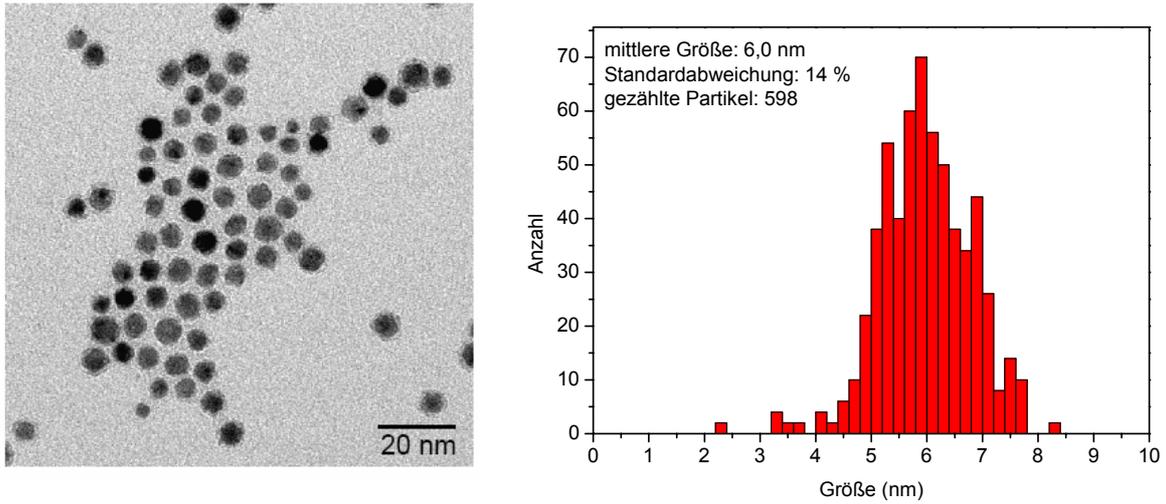


Abb. 4.46: links: TEM-Aufnahme der  $Ni_{71}Pt_{29}$ -Nanopartikel; rechts: Größenverteilung der Partikel

Zunächst wurde die Magnetisierungsisotherme bei 5 K in einem Bereich von  $\pm 10$  kOe untersucht. Die Hysterese ist in Abbildung 4.47 dargestellt.

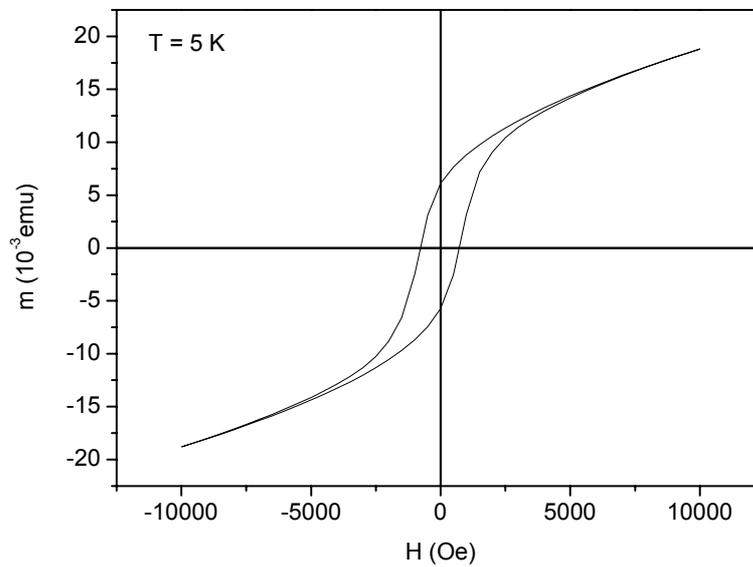


Abb. 4.47: Magnetisierungsisotherme für  $Ni_{71}Pt_{29}$ -Nanopartikel bei 5 K

Die  $Ni_{71}Pt_{29}$ -Nanopartikel verhalten sich bei 5 K ferromagnetisch. Die Koerzitivität beträgt 751 Oe. Erhöht man die Temperatur auf 10 K, so bleibt der Ferromagnetismus zunächst erhalten. Höhere Temperaturen führen jedoch zum Verlust des ferromagnetischen Verhaltens und die Partikel werden superparamagnetisch (Abb. 4.48).

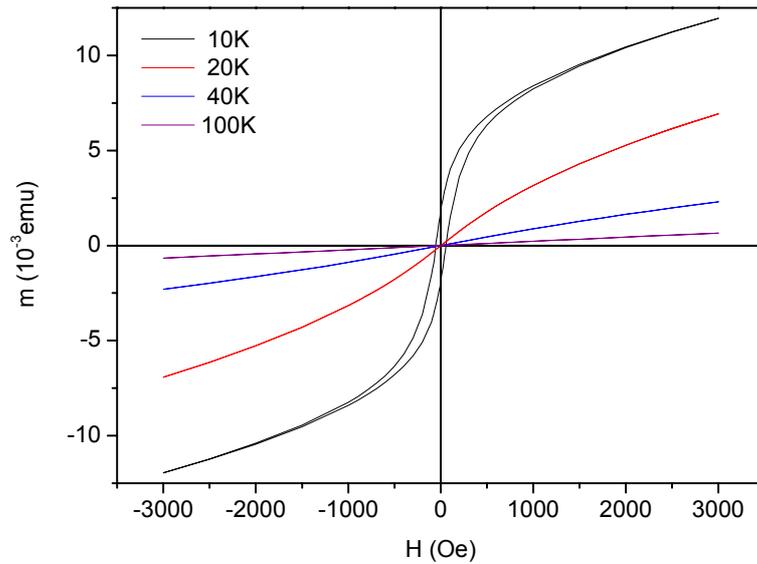


Abb. 4.48: *Magnetisierungsisothermen in Abhängigkeit von der Temperatur*

Um die Blockadetemperatur zu bestimmen, wurden FC- und ZFC-Messungen durchgeführt (Abb. 4.49). Aus diesen beiden Messungen kann durch Subtraktion die Remanenz bestimmt werden. Die  $\text{Ni}_{71}\text{Pt}_{29}$ -Nanopartikel besitzen eine Blockadetemperatur von 11 K.

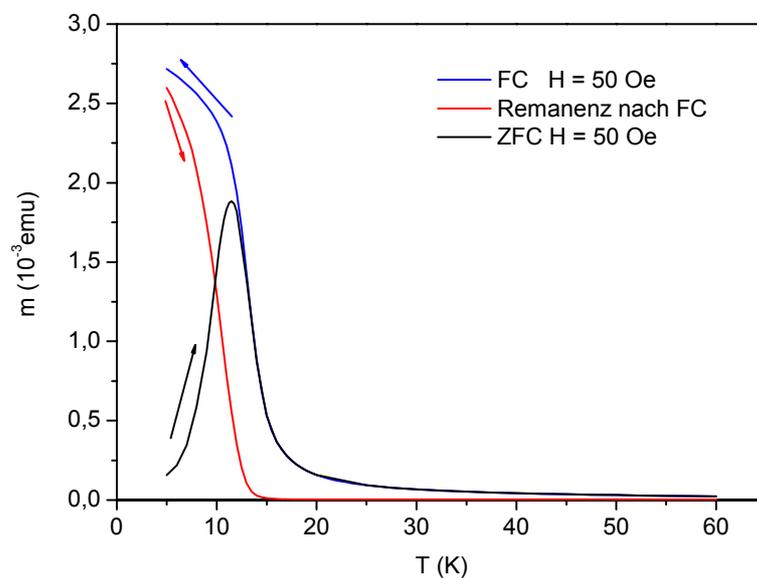


Abb. 4.49: *ZFC- und FC-Messungen bei 50 Oe*

### 4.5.5 Zusammenfassung

Die magnetischen Untersuchungen der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel haben gezeigt, dass sowohl die Größe als auch die Zusammensetzung der Partikel die magnetischen Eigenschaften beeinflussen. Liegt der Nickelgehalt der Partikel unterhalb von etwa 42 %, so kann kein ferromagnetisches Verhalten beobachtet werden. Diese Nanopartikel sind paramagnetisch. Die untersuchten  $\text{Ni}_{45}\text{Pt}_{55}$ -Nanopartikel besitzen eine Zusammensetzung, die im Grenzbereich zwischen einer paramagnetischen und ferromagnetischen Legierung liegt. Während die 4,5 nm großen Partikel paramagnetisch sind, kann für die 6,4 nm großen Partikel ein ferromagnetisches Verhalten bei 5 K beobachtet werden. Oberhalb der Blockadetemperatur sind sie superparamagnetisch. Dieses Verhalten kann auch für Partikel beobachtet werden, die einen Nickelgehalt von 50 % und höher besitzen.

## 4.6 Katalytische Eigenschaften der Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel

Ein Katalysator ist in der Lage, die Aktivierungsenergie einer Reaktion herabzusetzen und somit die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschleunigen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Er zeichnet sich durch eine große reaktive Oberfläche aus, auf der die Reaktion stattfindet. Da Nanopartikel im Vergleich zu ihrem Volumen eine große Oberfläche besitzen, sind sie potentielle Kandidaten für den Einsatz in der Katalyse. Besonders kleine Partikel sind für die Katalyse interessant, da mit abnehmender Partikelgröße die reaktive Oberfläche zunimmt. So hat z. B. ein 1,7 nm großes Pt-Nanopartikel einen doppelt so hohen Anteil an Oberflächenatomen wie ein 3,4 nm großes Pt-Partikel<sup>[99]</sup>. Bei vielen Nanopartikeln liegt die Oberfläche jedoch nicht frei vor, da sie durch Stabilisatoren geschützt wird. Diese verhindern zwar Agglomerationen der Partikel, verringern aber auch häufig ihre katalytische Aktivität<sup>[39]</sup>. Aus diesem Grund werden Nanopartikel mit einer Ligandenhülle bisher hauptsächlich für die homogene Katalyse eingesetzt<sup>[100]</sup>. Für die heterogene Katalyse wird die Ligandenhülle meist durch thermische Behandlung der Nanopartikel entfernt<sup>[101, 102]</sup>. Dieses Verfahren kann jedoch den Nachteil haben, dass die Partikel aufgrund der hohen Temperaturen Sinterungsprozessen unterliegen, so dass sie ihre Form und Größe verändern.

Untersuchungen an Pt-Nanopartikeln haben jedoch gezeigt, dass diese Partikel auch mit einer teilweise intakten Ligandenhülle katalytisch aktiv sind<sup>[103]</sup>. Dieses Beispiel zeigt, dass das Entfernen der Ligandenhülle nicht immer notwendig ist. Möglicherweise hat die Ligandenhülle sogar einen positiven Einfluss auf die Selektivität.

In den letzten Jahren wurden die katalytischen Eigenschaften verschiedener Platinlegierungen für die Methanolelektrooxidation untersucht. Reine Pt-Nanopartikel besitzen zwar eine sehr hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen<sup>[9]</sup>, aber sie werden schnell durch gebildetes CO vergiftet<sup>[104]</sup>. NiPt-Nanopartikel zeigen für diese Reaktion ebenfalls eine hohe Aktivität und sind relativ beständig gegenüber einer CO-Vergiftung<sup>[9, 99]</sup>. Bei diesen Partikeln wird CO zu CO<sub>2</sub> oxidiert, da Nickel zum Teil in oxidiertem Zustand vorliegt und somit als Sauerstofflieferant wirkt. Aus diesem Grund kann eine schnelle Katalysatorvergiftung verhindert werden. Ähnlich gute Aktivitäten für die Methanoloxidation konnten für NiPt-Stäbchen<sup>[104]</sup> beobachtet werden. Auch Elektroden, die mit einem dünnen NiPt-Film<sup>[11]</sup> beschichtet waren, zeigten eine hohe katalytische Aktivität. Die Methanoloxidation wird in DMFCs (direct methanol fuel

cell) genutzt. Diese Kraftstoffzellen sollen zukünftig als Energiequelle für tragbare Geräte dienen.

Auch für die Reduktion von Sauerstoff zeigen NiPt-Nanopartikel im Vergleich zu reinen Pt-Nanopartikeln eine erhöhte Aktivität<sup>[12, 13]</sup>. Der Grund ist noch unklar, aber möglicherweise hat die verkürzte Pt-Pt-Bindung, die bei der NiPt-Legierung nachgewiesen werden konnte, einen Einfluss. Die Sauerstoffreduktion ist ein wichtiger Bestandteil von PEMFCs (polymer electrolyte membrane fuel cell). Diese Kraftstoffzellen reduzieren an der Kathode O<sub>2</sub> und oxidieren an der Anode H<sub>2</sub>, so dass als Produkt Wasser entsteht. Aufgrund ihrer umweltschonenden Eigenschaften werden PEM-Kraftstoffzellen in der Automobilindustrie eingesetzt.

Die katalytischen Eigenschaften der in dieser Arbeit entwickelten Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>-Nanopartikel wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Marcus Bäumer aus Bremen untersucht. Es wurden die katalytischen Eigenschaften der Partikel bei der Oxidationsreaktion von CO zu CO<sub>2</sub> ermittelt.

### 4.6.1 Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel auf Trägermaterialien

Da die Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden sollten, wurden sie zunächst auf einen Träger aufgebracht. Hierzu wurde die kolloidale Lösung der 3,3 nm großen Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel mit dem Trägermaterial vermischt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Material mit geringem Druck gepresst. Für die IR-Untersuchungen in DRIFTS-Geometrie wurde dieselbe Probe zum einen auf MgO und zum anderen auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> präpariert. Wie in Abbildung 4.50 zu erkennen ist, haften die Partikel auf der Oberfläche der Trägermaterialien.

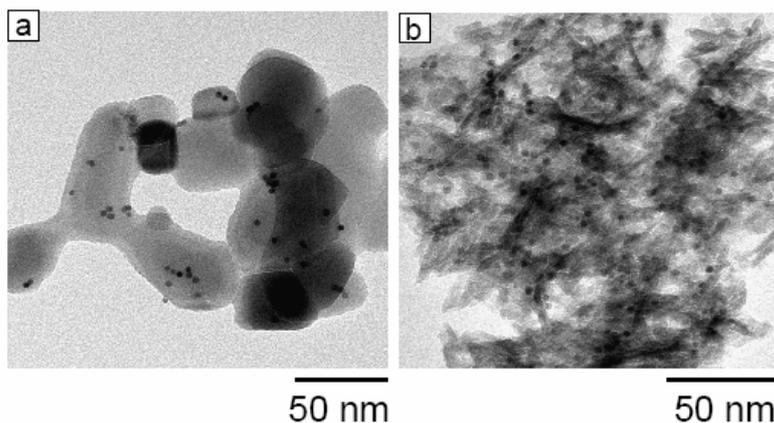


Abb. 4.50: TEM-Aufnahmen der  $Ni_{31}Pt_{69}$ -Nanopartikel auf  $MgO$  (a) und  $Al_2O_3$  (b)

Die IR-Untersuchungen wurden in einer beheizbaren Reaktionszelle durchgeführt, durch die ein kontinuierlicher Gasfluss strömen konnte. Die Reaktionszelle war mit einem photometrischen Gasanalysator verbunden. Für die Untersuchungen wurden verschiedene Gasgemische verwendet und eine Strömungsgeschwindigkeit von 8 L/h gewählt.

#### 4.6.2 $Ni_{31}Pt_{69}$ -Nanopartikel auf MgO-Träger

In der ersten Untersuchung wurden verschiedene Gasgemische über die Probe geleitet, um die Adsorption von CO und  $CO_2$  an den Nanopartikeln zu ermitteln (Abb. 4.51). Die zeitliche Abfolge der Messungen beginnt beim untersten Spektrum. Enthält der Gasstrom CO, so kann das charakteristische Rotationsschwingungsspektrum von gasförmigem CO im Bereich von 2250 bis  $2050\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Zunächst wurde ein Gasstrom aus 98 vol% Ar und 2 vol% CO verwendet. In dem entsprechenden IR-Spektrum kann ein Peak bei einer Wellenzahl von  $2022\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, der sich bei Anwesenheit von 2 vol%  $O_2$  zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Der Peak bei einer Wellenzahl von  $2022\text{ cm}^{-1}$  kann der linearen Bindung von CO an Pt zugeordnet werden. Bei Koadsorption von  $O_2$  verschiebt sich die Bande zu leicht höheren Wellenzahlen ( $2050\text{ cm}^{-1}$ ). Die Verschiebung der Bande wurde auch bei reinen Pt-Nanopartikeln beobachtet<sup>[103]</sup>. Wird anschließend ein reiner Ar-Gasstrom verwendet, so tritt ein Peak bei  $2190\text{ cm}^{-1}$  auf. Vermutlich kann dieser Peak der Adsorption von CO an  $Ni^{2+}$  zugeordnet werden<sup>[105]</sup>. Wird der Sauerstoffanteil des Gasgemisches auf 18 vol% erhöht, so steigt die Intensität der Peaks. In den Spektren tritt außerdem ein Peak bei  $1674\text{ cm}^{-1}$  auf, der auf die Bildung von Carbonaten schließen lässt.

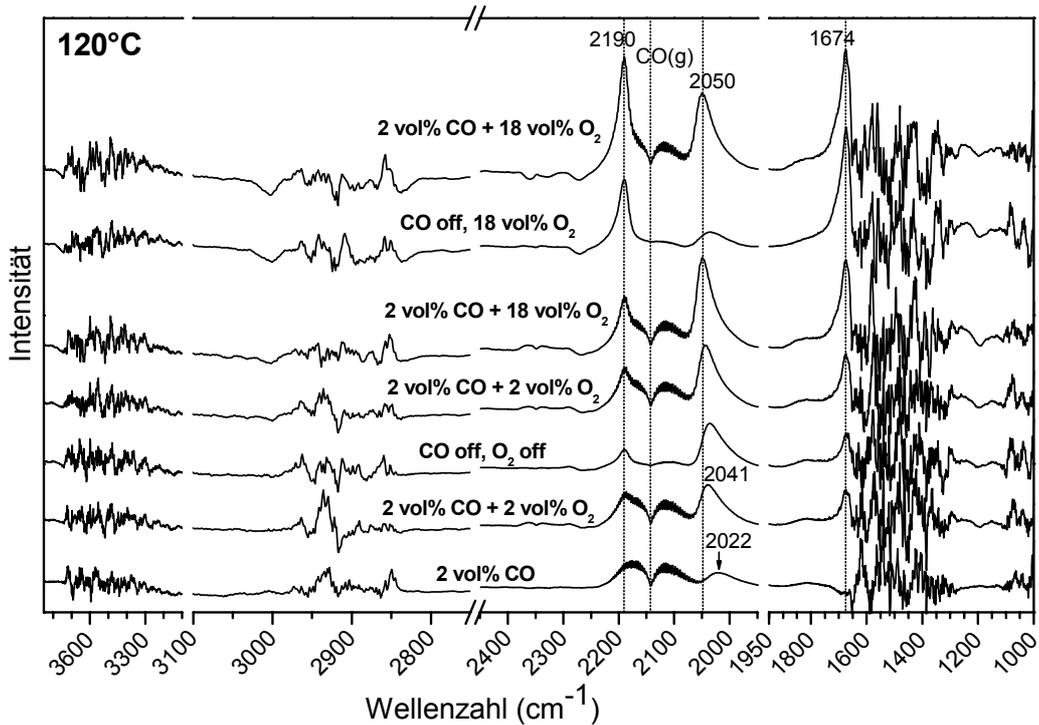


Abb. 4.51: Untersuchung der CO-Adsorption bei 120 °C für unterschiedliche Gasgemische

Aus diesen Spektren kann man schließen, dass CO an den Partikeln adsorbiert. Der Peak bei einer Wellenzahl von 2022  $\text{cm}^{-1}$ , der der Adsorption von CO auf Platin entspricht, tritt auch auf, wenn man eine IR-Messung ohne Gasstrom durchführt. Das in Abb. 4.10 gezeigte IR-Spektrum wurde bei Raumtemperatur an der Luft aufgenommen. Auch hier lässt sich ein Peak bei 2027  $\text{cm}^{-1}$  erkennen. Die Herkunft dieser Bande konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden.

Die Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden, da die Temperatur von 120 °C zu gering war. Aus diesem Grund wurde die Probe anschließend bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Hierzu wurde ein Gasstrom aus 2 vol% CO, 18 vol%  $\text{O}_2$  und 80 vol% Ar verwendet (Abb. 4.52).

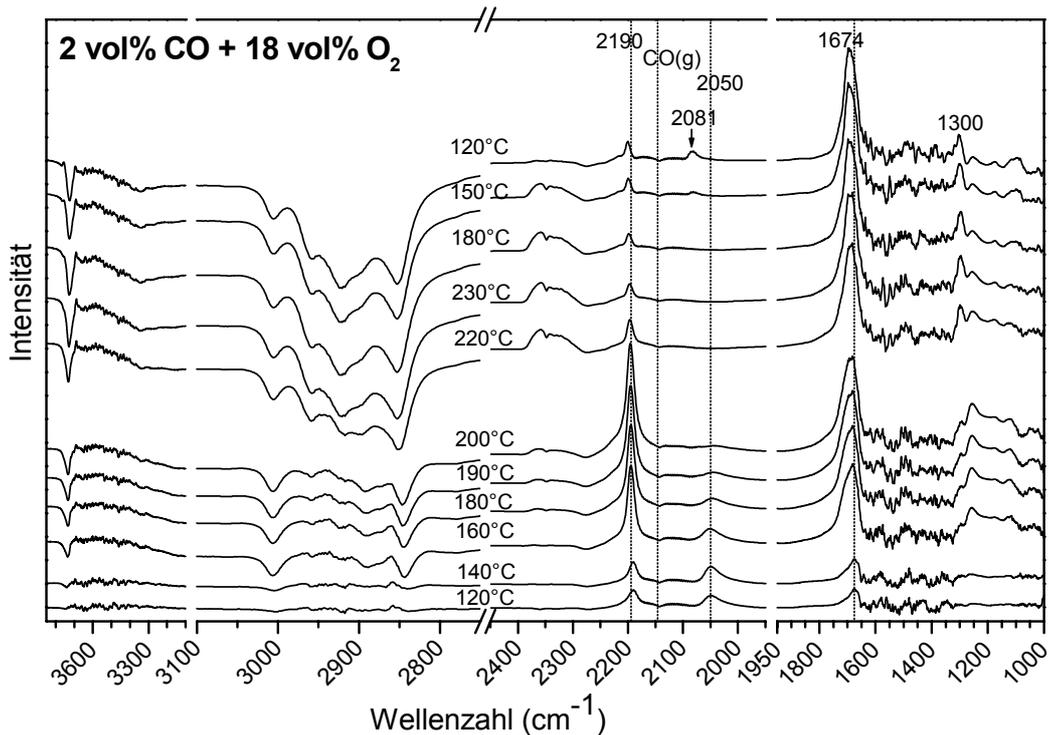


Abb. 4.52: Untersuchung der CO-Adsorption in Abhängigkeit der Temperatur

Die Probe wurde schrittweise auf 230 °C erhitzt und danach wieder abgekühlt. Ab einer Temperatur von 160 °C treten im Bereich von 3120 bis 2850  $\text{cm}^{-1}$  kleine negative Banden auf, die bei einer Temperatur von 220 °C deutlich an Intensität gewinnen. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Peaks bei 2190  $\text{cm}^{-1}$  stark ab und es tritt eine Bande bei 2348  $\text{cm}^{-1}$  auf, die gasförmigem  $\text{CO}_2$  zugeordnet werden kann. Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, dass der Oxidationsprozess bei etwa 200 °C einsetzt. Die negativen Banden im Bereich der C-H-Schwingungen entsprechen der Ligandenhülle und zeigen an, dass die einsetzende CO-Oxidation von einem teilweisen Verlust der Ligandenhülle begleitet ist.

Die Vermutung, dass die Oxidation bei 200 °C einsetzt, kann durch die Bestimmung des CO-Umsatzes während der IR-Untersuchungen bestätigt werden. Hierzu wurde ein photometrischer Gasanalysator verwendet. In Abbildung 4.53 ist die Menge des gebildeten  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit von dem gewählten Temperaturprogramm dargestellt. Beim Aufheizen der Probe bis 200 °C findet keine Oxidation von CO statt. Dieser Prozess setzt erst bei einer Temperatur von etwa 200 °C ein. Senkt man die Temperatur anschließend wieder ab, so bleibt die Aktivität zunächst erhalten, bis sie bei 150 °C deutlich abnimmt.

## 4.6 Katalytische Eigenschaften

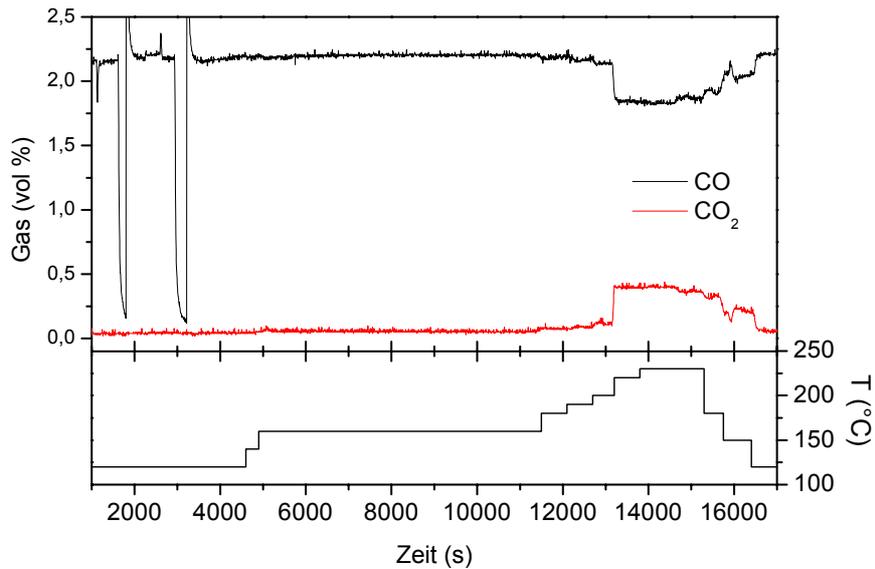


Abb. 4.53: Umsatz von CO (schwarze Kurve) zu CO<sub>2</sub> (rote Kurve) in Abhängigkeit von der Temperatur

Da nach der Messung noch intensive C-H-Banden im Bereich zwischen 3000 und 2800 cm<sup>-1</sup> beobachtet wurden, kann man daraus schließen, dass die verwendeten Stabilisatoren, Ölsäure und Oleylamin, nicht vollständig von der Oberfläche entfernt wurden (Abb. 4.54).

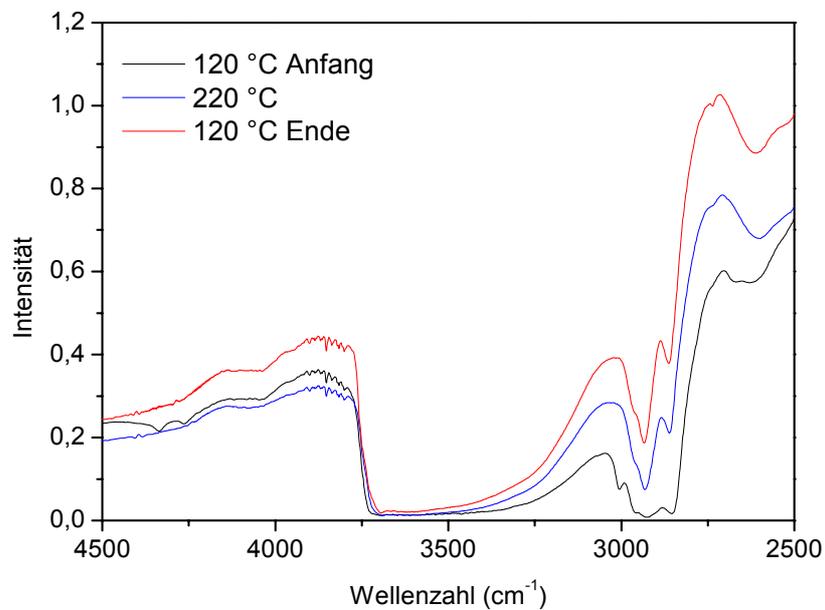


Abb. 4.54: Vergleich der IR-Spektren (die Spektren sind nicht auf ein Hintergrundspektrum bezogen)

Um die Stabilität der Ligand-Metall-Bindung in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln, wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Wie schon in Abbildung 4.11 gezeigt wurde, kann man beim Erhitzen der Probe unter Stickstoffatmosphäre (5 K/min) einen leichten Massenverlust ab  $\sim 120$  °C beobachten. In dem Temperaturbereich zwischen 200 °C und 500 °C ist der Massenverlust sehr groß und man kann daraus schließen, dass die Stabilisatoren in diesem Bereich zersetzt werden.

Da die Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel bei 220 °C katalytisch aktiv sind, wurde in einem zweiten Experiment die Stabilität der Ligand-Metall-Bindung bei dieser Temperatur über einen Zeitraum von 24 h beobachtet. Hierzu wurde die Probe auf die entsprechende Temperatur erhitzt (10 K/min), wobei ein N<sub>2</sub>-Gasstrom von 20 mL/min gewählt wurde. Die Massenänderung wurde unter diesen Bedingungen für 12 h beobachtet. Anschließend wurde ein Gasgemisch aus 50 % N<sub>2</sub> und 50 % Luft mit einer Geschwindigkeit von 20 mL/min über die Probe geleitet und der Massenverlust für weitere 12 h untersucht. Am Ende der Messung wurde die Probe auf 800 °C erhitzt, um restliche Stabilisatoren zu entfernen.

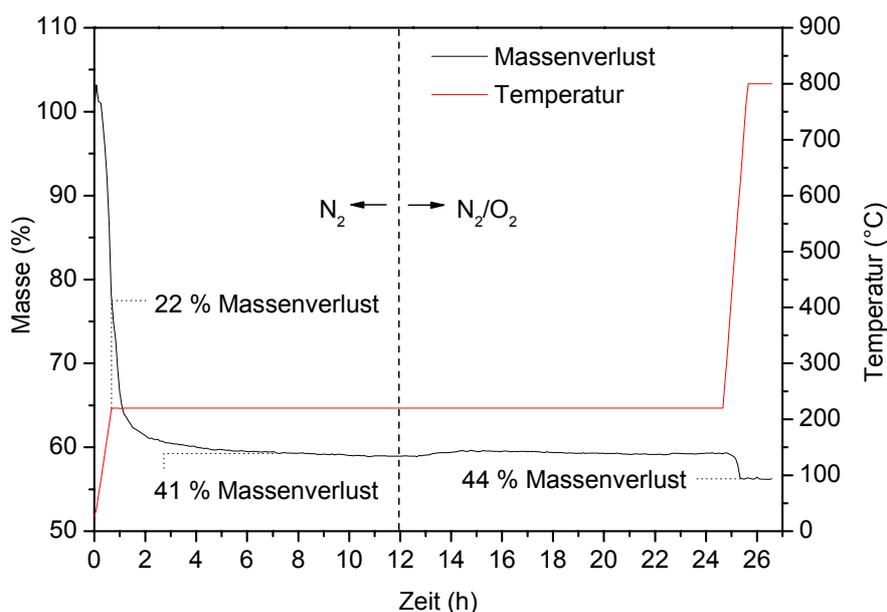


Abb. 4.55: *thermogravimetrische Untersuchung der Ligand-Metall-Bindung bei 220 °C*

Wie man aus Abbildung 4.55 entnehmen kann, nimmt die Masse in der Heizphase auf 220 °C schon stark ab. Der Massenverlust beträgt etwa 22 %. Anschließend wird die Temperatur bei 220 °C gehalten und es kann ein weiterer Massenverlust von etwa 19 % beobachtet werden. Nach etwa 280 min ist die Massenabnahme abgeschlossen und ändert sich während des isothermen Messbereichs nicht mehr. Das nach 12 h verwendete Gasgemisch aus N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>

führt zu einer sehr kleinen Massenzunahme, die vermutlich auf eine Oxidation zurückgeführt werden kann. Das Erhitzen auf 800 °C führt zu einem weiteren Massenverlust von etwa 3 %. Aus dieser Untersuchung kann man schließen, dass bei 220 °C nur noch ein geringer Anteil an Stabilisatoren auf der Partikeloberfläche bindet.

### 4.6.3 Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikeln auf $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger

Bei den Partikeln auf dem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger handelt es sich um dieselbe Probe, die auch für den MgO-Träger verwendet wurde.

In der ersten Messung wurden verschiedene Gasgemische über die Probe geleitet, um die Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Adsorption von CO an den Nanopartikeln stattfindet. Die Untersuchungen wurden bei 150 °C durchgeführt (Abb. 4.56).

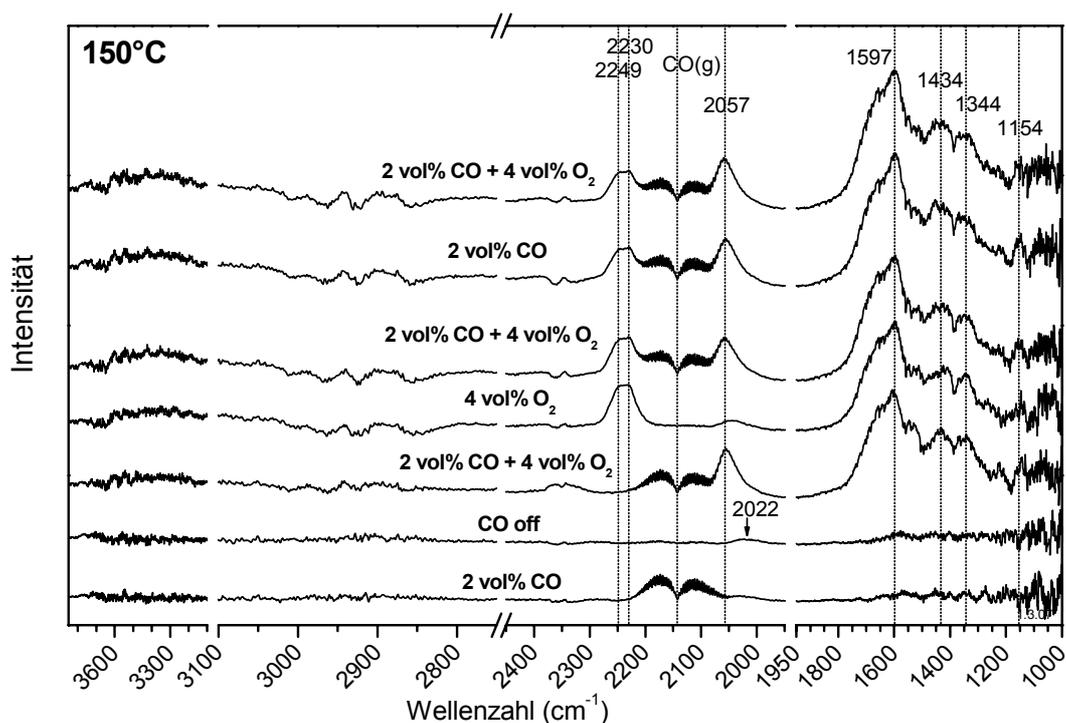


Abb. 4.56: Untersuchung der CO-Adsorption bei 150 °C für unterschiedliche Gasgemische

Zunächst wurde ein Gasstrom von 2 vol% CO und 98 vol% Ar verwendet. Unter diesen Bedingungen tritt noch kein Peak auf, der einer Bindung von CO an einem Metall zugeordnet werden kann. Verwendet man einen Gasstrom aus 2 vol% CO, 4 vol% O<sub>2</sub> und 94 vol% Ar, so entsteht ein Peak bei einer Wellenzahl von 2057 cm<sup>-1</sup>. Hierbei handelt es sich um einen Koadsorptionseffekt von CO und O<sub>2</sub>. Eliminiert man anschließend den CO-Anteil des

Gasgemisches, so entstehen zwei Peaks bei  $2230\text{ cm}^{-1}$  und  $2249\text{ cm}^{-1}$ . Hierbei könnte es sich um Platincarbonyle ( $\text{Pt}^{2+}(\text{CO})_4$ ) handeln<sup>[105]</sup>. Die Banden bei  $1344$ ,  $1434$  und  $1597\text{ cm}^{-1}$  signalisieren die Anwesenheit von Carbonaten und Bicarbonaten auf dem Aluminiumoxidträger.

Eine Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  konnte bei  $150\text{ °C}$  nicht beobachtet werden. Dies war nach den bisherigen Erkenntnissen zu erwarten.

Nach diesen Messungen wurde die Probe schrittweise auf  $210\text{ °C}$  aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. Es wurde ein Gasgemisch gewählt, das  $2\text{ vol}\%$  CO,  $4\text{ vol}\%$   $\text{O}_2$  und  $94\text{ vol}\%$  Ar enthält. Die Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 4.57 aufgeführt.

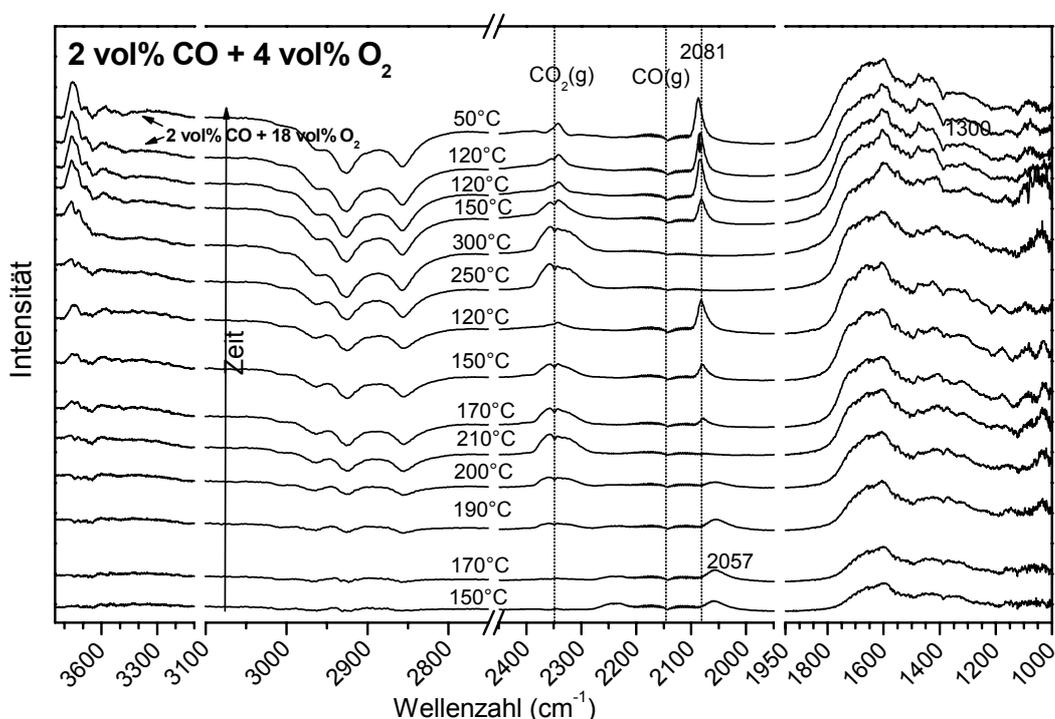


Abb. 4.57: Untersuchung der CO-Adsorption in Abhängigkeit der Temperatur

Die Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  beginnt bei etwa  $200\text{ °C}$ . Dies kann aus dem Auftreten der Bande bei  $2348\text{ cm}^{-1}$  geschlossen werden, die gasförmigem  $\text{CO}_2$  entspricht. Gleichzeitig nimmt die Intensität der Banden bei  $2057$ ,  $2230$  und  $2249\text{ cm}^{-1}$  ab, da das adsorbierte CO zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt wird.

Beim Abkühlen der Probe bleibt eine bestimmte Aktivität für die CO-Oxidation bis  $150\text{ °C}$  erhalten. Hier tritt eine Bande bei  $2081\text{ cm}^{-1}$  auf, die der Adsorption von CO auf einer teilweise oxidierten Platinoberfläche zugeordnet werden kann<sup>[106]</sup>.

## 4.6 Katalytische Eigenschaften

Die ersten fünf IR-Spektren aus Abbildung 4.57 sind in Abbildung 4.58 für den Bereich von  $2400\text{ cm}^{-1}$  bis  $2000\text{ cm}^{-1}$  gezeigt.

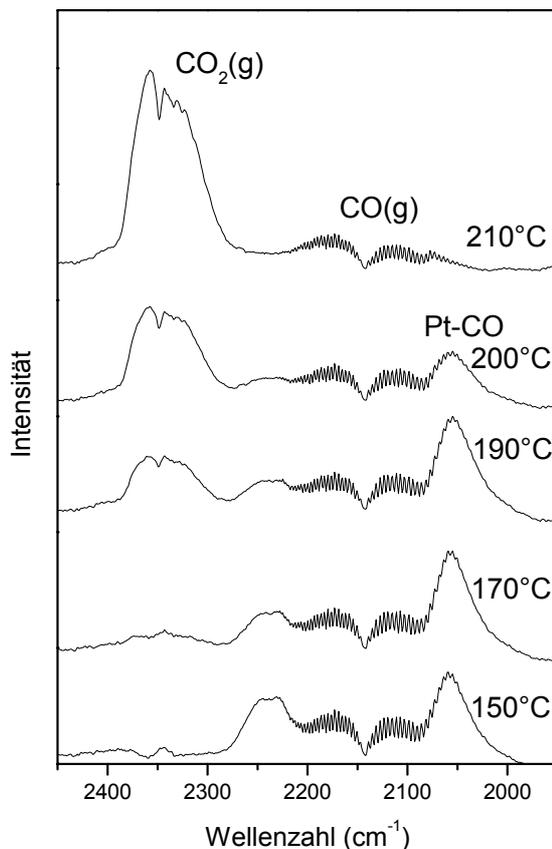


Abb. 4.58: Vergleich der ersten fünf IR-Spektren aus Abbildung 4.57 in dem Bereich zwischen  $2400$  und  $2000\text{ cm}^{-1}$

Anschließend wurde die Probe auf  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt, um weitere Liganden von der Partikeloberfläche zu entfernen. Kühlt man die Probe wieder auf  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ab, so kann keine verbesserte Aktivität beobachtet werden.

Um die Ligandenhülle vollständig zu entfernen, wurde die Probe schließlich bei  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  behandelt. Das in Abbildung 4.59 gezeigte IR-Spektrum besitzt nur noch schwache C-H-Banden im Bereich zwischen  $3000$  und  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Der Vergleich zeigt, dass nach dem ersten Aufheizen auf  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  noch viele Liganden auf der Oberfläche vorhanden sind. Sogar nach dem Aufheizen auf  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann noch ein geringer Anteil an Stabilisatoren beobachtet werden. Die Behandlung bei  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  zeigt jedoch nur noch sehr schwache Banden und man kann daher vermuten, dass die Liganden nahezu vollständig entfernt wurden.

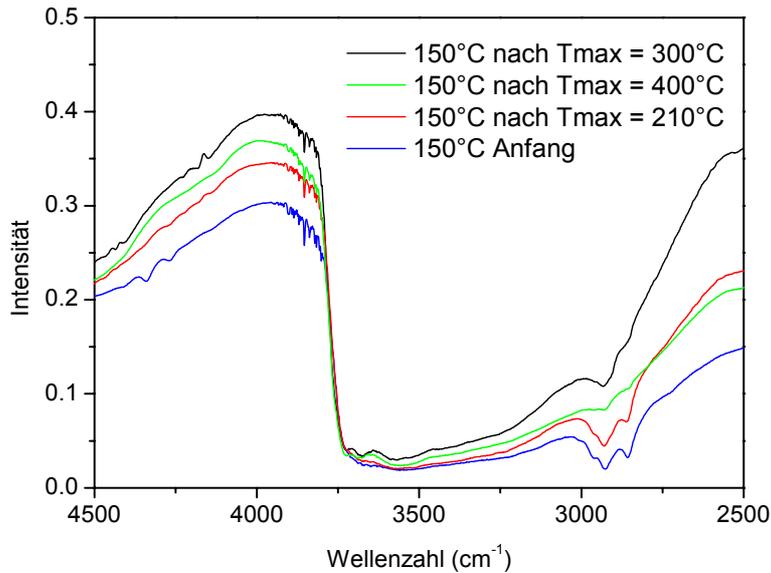


Abb. 4.59: Vergleich der IR-Spektren (die Spektren sind nicht auf ein Hintergrundspektrum bezogen)

Nach der Behandlung wurde die Probe erneut untersucht. Es konnte jedoch keine verbesserte katalytische Aktivität bei 150 °C und niedrigeren Temperaturen beobachtet werden.

Der Umsatz von CO zu CO<sub>2</sub> wurde in Abhängigkeit von der Temperatur für ein Oberflächenatom pro Sekunde berechnet. Hierbei spricht man von den „Turn-Over-Frequencies“ (TOF). Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.60 dargestellt.

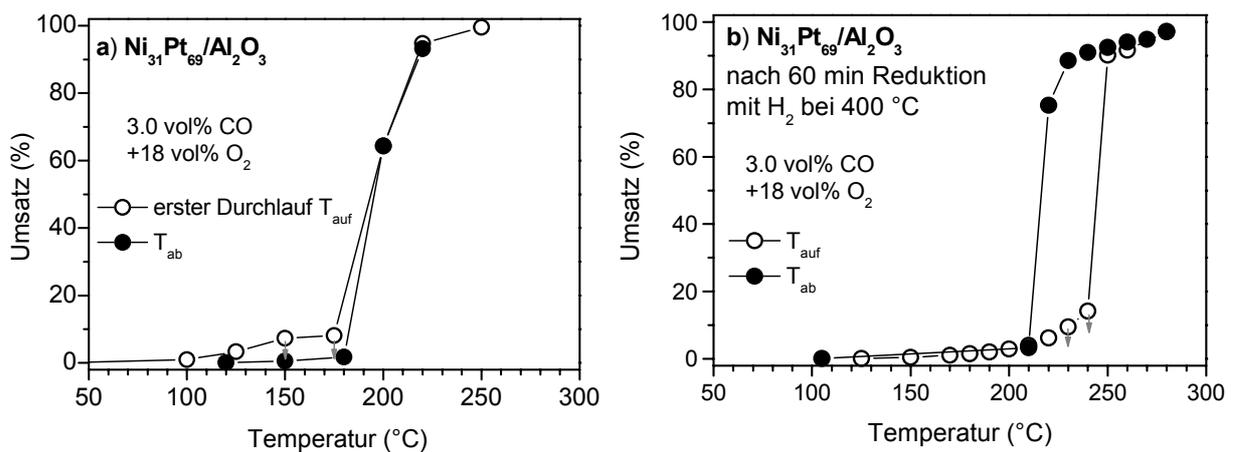


Abb. 4.60: Bestimmung des Umsatzes pro Oberflächenatom und Sekunde in Abhängigkeit von der Temperatur für unbehandelte Partikel (a) und behandelte Partikel (b)

Für diese Untersuchungen wurde das System auf die entsprechende Temperatur erhitzt und der Umsatz nach etwa 30 min bestimmt. Da einige Umsätze nach dieser Zeit nicht ganz stabil waren, sind die Entwicklungstendenzen für diese Messpunkte mit einem Pfeil in Abbildung 4.60 angedeutet.

Die unbehandelten Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel setzen CO zu CO<sub>2</sub> ab einer Temperatur von 200 °C um. Ein Umsatz von über 90 % wird bei einer Temperatur von 220 °C erreicht und bei 250 °C ist der Umsatz vollständig (Abb. 4.60 a). Dieser Umsatz entspricht einem TOF-Wert von etwa 2 Molekülen CO, die pro Sekunde und Oberflächenatom umgesetzt werden, und liegt in derselben Größenordnung wie die TOF-Werte einiger in der Literatur bekannter Pt-Katalysatoren<sup>[107]</sup>.

Die Reduktion mit H<sub>2</sub> bei 400 °C konnte die Aktivität der Ni<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub>-Nanopartikel nicht verbessern (Abb. 4.60 b). Ein Umsatz von 90 % wird für die behandelten Partikel erst bei einer Temperatur von 250 °C erreicht, während eine Temperatur von 280 °C für einen vollständigen Umsatz benötigt wird. Dieser Unterschied kann möglicherweise dadurch erklärt werden, dass die Partikel bei der Behandlung bei 400 °C gesintert sind.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Trägermaterial keinen Einfluss auf die Aktivierungsenergie hat, die zum Starten der Reaktion benötigt wird. Dennoch lassen sich einige Unterschiede in den IR-Spektren derselben Partikel auf verschiedenen Trägermaterialien beobachten. Befinden sich die Partikel auf MgO, so tritt im IR-Spektrum eine Bande bei einer Wellenzahl von 2190 cm<sup>-1</sup> auf. Diese Bande entspricht vermutlich der Adsorption von CO an Ni<sup>2+</sup>. Befinden sich die Partikel auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so kann diese Bande nicht beobachtet werden. Dafür werden aber Banden bei 2230 und 2249 cm<sup>-1</sup> beobachtet, die vermutlich Platincarbonylen zugeordnet werden können. Außerdem sind die Bereiche zwischen 1600 cm<sup>-1</sup> und 1000 cm<sup>-1</sup> sowie zwischen 3005 cm<sup>-1</sup> und 2850 cm<sup>-1</sup> sehr verschieden.

Die Unterschiede in den IR-Spektren können vermutlich auf die Säure-Base-Eigenschaften der Trägermaterialien zurückgeführt werden. Die zur Stabilisierung der Nanopartikel verwendeten Liganden, Ölsäure und Oleylamin, können auch auf den Trägern adsorbieren. Da MgO leicht basisch ist, bindet wahrscheinlich bevorzugt die Ölsäure auf diesem Träger. Dies würde wiederum bedeuten, dass teilweise das Nickel an der Partikeloberfläche frei vorliegt, da vorherige Untersuchungen gezeigt haben, dass Ölsäure bevorzugt an Nickel bindet (s.o.). Daher kann bei dieser Probe eine Bande für die Adsorption von CO an Ni<sup>2+</sup> beobachtet werden.

Dagegen ist  $\text{Al}_2\text{O}_3$  leicht sauer und hier wird vermutlich bevorzugt Oleylamin binden. In diesem Fall würde Pt zum Teil frei an der Partikeloberfläche vorliegen und man kann daher die Adsorption von CO an  $\text{Pt}^{2+}$  beobachten.

Auch die Unterschiede in den Bereichen zwischen  $1600$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  können durch die verschiedenen Säure-Base-Eigenschaften erklärt werden, da auf den Trägern unterschiedliche Carbonate binden.

Die Entfernung der Ligandenhülle konnte die katalytische Aktivität der Partikel nicht verbessern, sondern führte dazu, dass eine höhere Temperatur benötigt wurde, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Diese Beobachtungen können vermutlich durch das Sintern der Nanopartikel erklärt werden.

### 4.6.4 $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel im Rohrreaktor

Für diese Untersuchungen wurde ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr mit einer Länge von  $10,9\text{ cm}$  und einem Durchmesser von  $15,5\text{ mm}$  verwendet. Dieses Rohr wurde mit  $4,5\text{ nm}$  großen  $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikeln beschichtet, indem die kolloidale Lösung in das waagrecht rotierende Rohr aufgetragen wurde. Nachdem das Lösungsmittel verdampft war, wurde das Rohr als katalytischer Testreaktor für die CO-Oxidation eingesetzt. Hierzu wurde das Rohr in einen Glasreaktor eingesetzt, so dass ein Gasstrom durch den Rohrreaktor fließen konnte. Der Rohreingang und -ausgang wurde mit Watte ausgefüllt, um Turbulenzen zu erzeugen.

Es wurde ein Gasgemisch aus  $98\text{ vol}\%$  synthetischer Luft und  $2\text{ vol}\%$  CO mit einer Flussrate von  $50\text{ mL/min}$  durch den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohrreaktor geleitet. Das entstandene  $\text{CO}_2$  ist in Abhängigkeit von dem gewählten Temperaturverlauf in Abbildung 4.61 dargestellt. In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

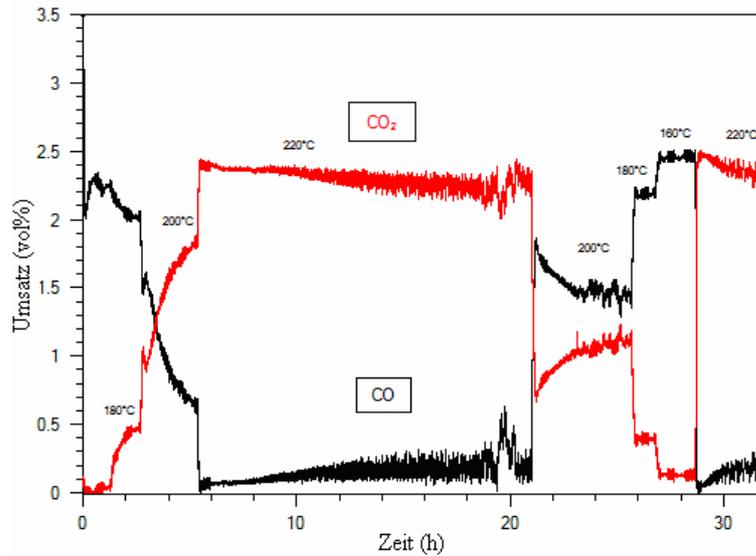


Abb. 4.61: CO-Oxidation in Abhängigkeit der Temperatur

T (°C)	t (min)	CO (vol%)	CO <sub>2</sub> (vol%)	Anteil CO <sub>2</sub> (%)
100	35	2,20	0,0	0,00
140	75	2,15	0,0	0,00
180	160	1,90	0,45	19,1
200	322	0,60	1,80	75,0
220	336	0,0	2,35	100
200	1294	1,35	0,80	37,2
180	1605	2,10	0,35	14,3
160	1692	2,40	0,10	4,00
220	1754	0,05	2,40	98,0

Tab. 4.8: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Abbildung 4.61 für die CO-Oxidation

Die Ergebnisse zeigen, dass die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> ab einer Temperatur von etwa 160 °C beginnt. Bei 200 °C nimmt der Umsatz stark zu und bei 220 °C ist er vollständig. Die zunehmende Aktivität der Nanopartikel mit steigender Temperatur ist möglicherweise ein Indiz für die Ablösung der Liganden. Wie in thermogravimetrischen Untersuchungen gezeigt werden konnte, ist bei 220 °C schon ein großer Teil der Liganden entfernt (s. o.).

In Abbildung 4.62 ist der Umsatz von CO zu CO<sub>2</sub> für ein Oberflächenatom pro Sekunde gezeigt (TOF).

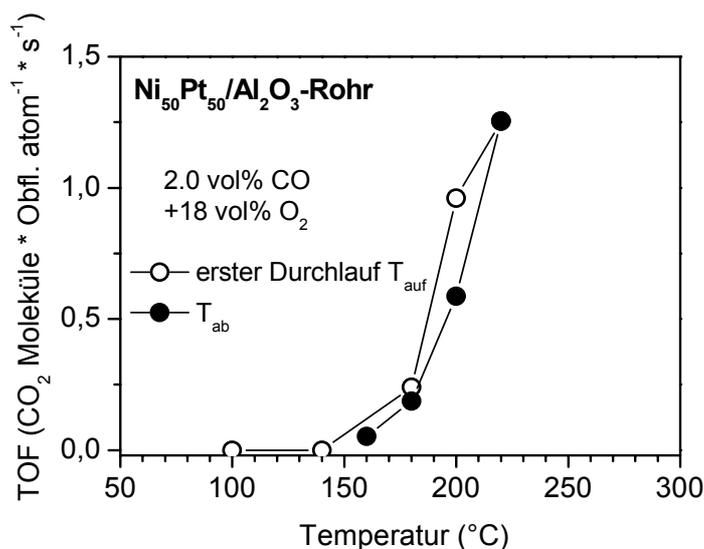


Abb. 4.62: Bestimmung des Umsatzes pro Oberflächenatom und Sekunde in Abhängigkeit von der Temperatur

Die hohe Aktivität der Nanopartikel bei 220 °C sinkt mit der Zeit. Hält man die Reaktionsbedingungen für 16 h konstant, so nimmt die Aktivität um 4,3 % ab. Senkt man anschließend die Temperatur auf 200 °C ab, so beträgt der Umsatz nur noch 37,2 %. Mit abnehmender Temperatur sinkt der Umsatz, aber wenn man die Temperatur ein zweites Mal auf 220 °C erhöht, erreicht man beinahe wieder den vollständigen Umsatz.

Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, dass die Aktivität der Ni<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>-Nanopartikel sehr stark von der Temperatur beeinflusst wird. Unterhalb von 160 °C findet die Reaktion nicht statt, während sie bei 220 °C mit vollständigem Umsatz abläuft. Der Grund für die sehr unterschiedlichen Aktivitäten bei 200 °C ist nicht bekannt.

In einem anschließenden Experiment wurde die Aktivität der Nanopartikel bei 220 °C über einen längeren Zeitraum beobachtet. Nach 67 h war der Umsatz um 20,4 % gesunken. Möglicherweise findet eine langsame Vergiftung des Katalysators statt. Nickel ist in der Lage CO zu dissoziieren. Es wäre daher möglich, dass sich mit der Zeit immer mehr Carbide bilden, die die Nanopartikel vergiften.

#### 4.6.5 Ni<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>-Nanopartikel im Wabenkörper

Für diese Untersuchungen wurde ein Wabenkörper aus Cordierit verwendet. Dieser Wabenkörper wurde mit denselben Ni<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub>-Nanopartikeln (Größe: 4,5 nm) wie der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohrreaktor beschichtet. Hierzu wurde die kolloidale Lösung mit einer Spritze in die Wabenstruktur injiziert und an der Luft getrocknet.

Der Wabenkörper wurde anschließend in einen Rohrreaktor gebettet und an beiden Seiten mit Watte versehen, um Turbulenzen des Gasstromes zu erzeugen. Es wurde ein Gasgemisch aus synthetischer Luft mit 2 vol% CO durch den Reaktor mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 mL/min geleitet. Abbildung 4.63 zeigt den Umsatz von CO zu CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur.

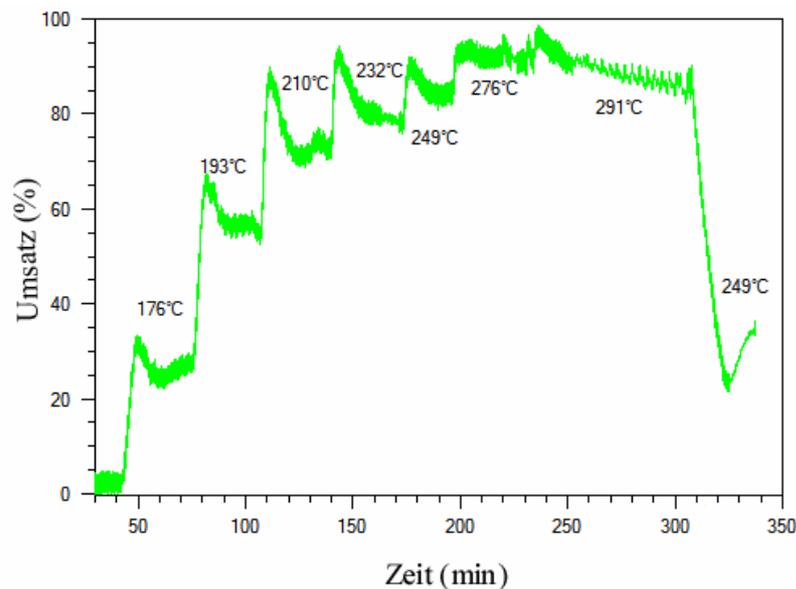


Abb. 4.63: Umsatz der CO-Oxidation in Abhängigkeit von der Temperatur

Auch bei der Wabenstruktur kann eine erste Aktivität bei einer Temperatur von etwa 160 °C beobachtet werden. Der höchste Umsatz wird jedoch nicht bei 220 °C sondern erst bei 276 °C erreicht. Oberhalb dieser Temperatur wurde wieder ein geringerer Umsatz erhalten. Der Grund für diese Beobachtung ist noch unklar.

Ein oszillierendes Verhalten des Katalysators kann beobachtet werden, wenn man die Temperatur bei 250 °C konstant hält und den CO-Anteil des Gasstromes variiert (Abb. 4.64).

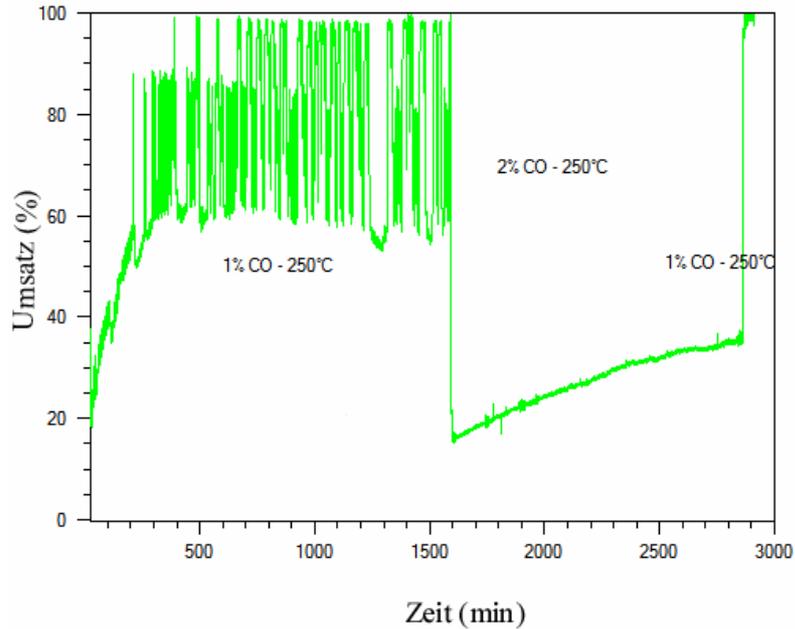


Abb. 4.64: Umsatz der CO-Oxidation in Abhängigkeit vom CO-Anteil des Gasstroms

Enthält der Gasstrom 1 vol% CO, so ist der Umsatz deutlich höher als bei 2 vol% CO. Bei 1 vol% CO ist der Umsatz nahezu vollständig, jedoch kann man deutliche Schwankungen beobachten, die auf eine zeitweise Deaktivierung bzw. Vergiftung der Nanopartikel schließen lassen.

Erhöht man den CO-Anteil auf 2 vol%, so kann ein verminderter Umsatz beobachtet werden, der in dem gewählten Zeitraum nicht wieder auf den Ausgangswert steigt. Die beobachtete Vergiftung ist jedoch reversibel, da bei einem Wechsel zu 1 vol% CO ein Sprung zu der ursprünglichen Aktivität auftritt. Möglicherweise tritt auch hier eine Carbid-Vergiftung auf, die jedoch deutlich stärkere Ausmaße als beim Rohrreaktor annimmt. Da Nickel für die Dissoziation von CO verantwortlich ist, kann man vermuten, dass die Partikel in der Wabenstruktur mehr freie Nickelatome an der Oberfläche besitzen als im Rohrreaktor. Eine Begründung könnte möglicherweise in den unterschiedlichen Bindungsaffinitäten von Ölsäure und Oleylamin an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Codierit liegen.

### 4.6.6 Zusammenfassung

Die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel sind in der Lage, die Oxidationsreaktion von CO zu katalysieren und besitzen eine katalytische Aktivität, die vergleichbar mit einigen in der Literatur bekannten Pt-Katalysatoren ist. Sie besitzen jedoch den Vorteil, dass eine spezielle Entfernung der Stabilisatoren nicht notwendig ist. Um einen nahezu vollständigen Umsatz zu erreichen, werden aber hohe Temperaturen benötigt. Allgemein kann man sagen, dass die Nanopartikel unterhalb von 160 °C katalytisch nicht aktiv sind. Erhöht man die Temperatur, so steigt der Umsatz und ist bei 220 °C maximal. Für die Wabenstruktur wurde jedoch eine Temperatur von 276 °C für einen maximalen Umsatz beobachtet. Diese Temperaturen führen zu einem großen Verlust an Liganden, der durch TG-Messungen nachgewiesen werden konnte.

Das Entfernen der Ligandenhülle durch thermische Behandlung führte zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität. Vermutlich sind die Nanopartikel bei den hohen Temperaturen von 400 °C gesintert, so dass sich ihre Größe verändert hat.

Die Unterschiede, die für die verschiedenen Trägermaterialien gefunden wurden, lassen sich vermutlich auf die Säure-Base-Eigenschaften der Materialien zurückführen. Da die verwendeten Stabilisatoren auch auf den Trägern binden können, entstehen freie Stellen auf den Partikeloberflächen. Ob eher Nickel oder Platin frei vorliegt, hängt davon ab, welcher Stabilisator bevorzugt auf dem Träger bindet. Liegt Nickel frei vor, so ist die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass eine Dissoziation des CO stattfindet. Die entstehenden Carbide vergiften den Katalysator. Verschiedene Vergiftungserscheinungen konnten für den Rohrreaktor und den Wabenkörper beobachtet werden.

## 5 Zusammenfassung

Das Thema dieser Doktorarbeit war die Entwicklung einer organometallischen Synthese von  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln und die Untersuchung des Nukleations- und Wachstumsmechanismus.

Die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel konnten durch Reduktion von Nickel(II)-acetat und Platin(II)-acetylacetonat hergestellt werden. Als Reduktionsmittel wurde 1,2-Hexadecandiol verwendet und als Stabilisatoren wurden Ölsäure und Oleylamin eingesetzt. Es wurden verschiedene Reaktionsparameter untersucht, um ihren Einfluss auf die Partikelgröße und Zusammensetzung zu ermitteln. Die Zusammensetzung der Partikel hängt von dem eingesetzten Ni-Pt-Verhältnis ab und kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Mit zunehmender Nickelmenge steigt der Nickelgehalt der Partikel. Gleichzeitig werden die Nanopartikel größer. Außerdem ist die Partikelgröße und Zusammensetzung von der Ölsäurekonzentration abhängig. Mit steigender Konzentration nimmt die Partikelgröße ab und der Nickelgehalt sinkt. Oleylamin beeinflusst dagegen die Form der Partikel. Die Bindungen der beiden Stabilisatoren an der Partikeloberfläche wurden mittels ATR-FTIR-Spektroskopie untersucht.

Eine wichtige Voraussetzung für die Größenkontrolle der Partikel während der Synthese ist die Kenntnis des Nukleations- und Wachstumsmechanismus. Doch gerade auf diesem Gebiet fehlen viele wichtige Informationen. Aus diesem Grund wurde der Nukleations- und Wachstumsmechanismus für die  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel untersucht. Der Wachstumsprozess wurde mittels TEM-Analyse, AAS-Spektroskopie und UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Die Untersuchungen führen zu der Annahme, dass die Nukleationskeime hauptsächlich aus Platin bestehen. Man kann vermuten, dass nur eine Nukleationsphase mit anschließendem Wachstum auftritt. Eine Ostwald-Reifung konnte nicht beobachtet werden. Daher kann man annehmen, dass der Wachstumsprozess durch den Verbrauch der Monomere erfolgt. Im Vergleich zum Platin konnte eine geringere Reaktivität des Nickels nachgewiesen werden. Der Grund könnte die Bildung stabiler Komplexverbindungen zwischen Nickel und Ölsäure sein. Aus diesem Grund muss ein Überschuss an Nickel eingesetzt werden, um Partikel mit einem Ni-Pt-Verhältnis von 1:1 zu erhalten.

Es ist möglich, den Wachstumsprozess durch kontinuierliche Injektion einer Monomerlösung zu verlängern und somit die Partikelgröße zu kontrollieren. Um eine zweite Nukleation zu verhindern, müssen jedoch die Injektionsrate und der Startpunkt der kontinuierlichen Injektion auf das System abgestimmt werden.

Die magnetischen Eigenschaften der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel wurden mit einem SQUID-Magnetometer untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass der Magnetismus der Partikel von der Zusammensetzung und Größe abhängt. Besitzen die Partikel einen Nickelgehalt von 42 % oder geringer, so sind sie im untersuchten Temperaturbereich paramagnetisch. Liegt der Nickelgehalt jedoch höher, so lässt sich superparamagnetisches Verhalten oberhalb der Blockadetemperatur beobachten. Unterhalb der Blockadetemperatur sind diese Partikel ferromagnetisch.

Außerdem wurde die katalytische Aktivität der  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel für die CO-Oxidation untersucht. Die Partikel wurden entweder auf einem Pulver aufgetragen oder sie wurden zur Beschichtung eines Rohrreaktors sowie einer Wabenstruktur verwendet. Der Umsatz von CO zu  $\text{CO}_2$  hängt von der Temperatur ab. Eine Aktivität wird oberhalb von 160 °C erreicht. Im Allgemeinen ist ein vollständiger Umsatz bei 220 °C vorhanden. Die Unterschiede zwischen den Systemen können vermutlich auf die verschiedenen Basizitäten der Trägermaterialien zurückgeführt werden. Dies führt zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit den Liganden, die entweder bevorzugt auf Ni oder Pt binden und dadurch entsprechende Positionen an der Oberfläche freigeben.

## 6 Summary

This thesis deals with the development of an organometallic synthetic approach for  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$  nanoparticles and the theoretical understanding of the nucleation and growth mechanism.

$\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$  nanoparticles were synthesized via reduction of platinum(II)-acetylacetonate and nickel(II)-acetate in the presence of oleic acid and oleylamine and with 1,2-hexadecanediol as reducing agent. We investigated different reaction conditions to reveal the influence on particle size and composition. The composition of the particles depends on the initial Ni:Pt ratio and is tuneable in a wide range. With increasing amount of nickel precursor the composition shifts to a higher Ni:Pt ratio and the size increases concomitantly. The particle size and composition depends also on the concentration of oleic acid. With increasing oleic acid concentration the particle size decreases as well as the Ni:Pt ratio. Oleylamine determines mainly the particle shape. The binding of both stabilizing agents on the nanoparticle surface can be investigated by ATR-FTIR spectroscopy.

The knowledge of nucleation and growth mechanism is an important prerequisite for the size control during the nanoparticle synthesis. However, the mechanism is not completely understood for many systems. Therefore, we investigated the nucleation and growth mechanism of  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$  nanoparticles. The growth process was observed by TEM analyses, AAS-spectroscopy and UV-Vis-spectroscopy at different reaction stages. Our experiments indicate that platinum-rich compounds act as nucleation seeds. We can assume a single nucleation event, which is followed by the growth process in the absence of Ostwald ripening. The growth occurs via consuming molecular precursors from the surrounding solution. We could observe less reactivity for the nickel precursor in comparison to the platinum precursor, which might be due to the formation of stable complexes with oleic acid. Thus, to prepare nanoparticles with a molar ratio of 1:1 an excess of nickel precursor has to be used.

The growth process of the particles can be extended by continuous injection of the molecular precursors, which give us the possibility to control the particle size. However to prevent a second nucleation event the growth rate and the beginning of the continuous injection have to be optimized for the reaction.

The magnetic properties of the  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$  nanoparticles were investigated by SQUID-measurements. It was shown that the magnetism of the particles depends on the composition and size. Particles with 42 % Ni or less are paramagnetic in the investigated temperature range. Superparamagnetic behaviour above the blocking temperature was observed for

particles with a higher Ni amount. These particles are ferromagnetic below the blocking temperature.

The catalytic activity of  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$  nanoparticles were investigated for the CO-oxidation. The particles were prepared on powder or they were used for the coating of a tube or a honeycomb support. The conversion depends on the reaction temperature, which has to be above 160 °C. In general, a total conversion of CO to  $\text{CO}_2$  was observed at 220 °C. The differences, which were observed between the systems, might be due to the different basicity of the supports, which enables different interactions with the two types of ligands capping preferentially Ni or Pt sites. Thus, different surface sites are unprotected.

## 7 Literatur

- [1] G. Stix, *Spektrum der Wissenschaft - Nanotechnologie* **2001**, Spezial 2, 6.
- [2] K. E. Drexler, *Engines of Creation - The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, New York, **1987**.
- [3] T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [4] K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 2: Neue Technologien*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [5] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43.
- [6] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287, 1989.
- [7] M. Mandal, S. Kundu, T. K. Sau, S. M. Yusuf, T. Pal, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 3710.
- [8] T. C. Deivaraj, W. Chen, J. Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2555.
- [9] K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon, S.-A. Lee, Y.-E. Sung, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1869.
- [10] I. Zafiropoulou, V. Tzitzios, D. Petridis, E. Devlin, J. Fidler, S. Hoefinger, D. Niarchos, *Nanotechnology* **2005**, 16, 1603.
- [11] K.-W. Park, J.-H. Choi, Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5851.
- [12] T. Jacob, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8311.
- [13] H. Yang, W. Vogel, C. Lamy, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 11024.
- [14] X.-M. Lin, A. C. S. Samia, *J. Mag. Mag. Mater.* **2006**, 305, 100.
- [15] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, 45, 47.
- [16] K. M. Krishnan, A. B. Pakhomov, Y. Bao, P. Blomqvist, Y. Chun, M. Gonzales, K. Griffin, X. Ji, B. K. Roberts, *J. Mater. Sci.* **2006**, 41, 793.
- [17] G. Schmid, *Nanopartilces - From Theory to Application*, Wiley VCH, Weinheim, **2004**.
- [18] N. Duxin, O. Stephan, C. Petit, P. Bonville, C. Colliex, M. P. Pileni, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2096.
- [19] D.-H. Chen, S.-H. Wu, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1354.
- [20] S. Ramesh, Y. Koltypin, R. Prozorov, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 546.
- [21] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11960.
- [22] A. C. S. Samia, J. A. Schlueter, J. S. Jiang, S. D. Bader, C.-J. Qin, X.-M. Lin, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5203.
- [23] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1222.
- [24] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bulletin* **1989**, 14, 29.

- [25] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115.
- [26] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.
- [27] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, *MRS Bulletin* **2001**, *26*, 985.
- [28] D. A. van Leeuwen, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, A. Ceriotti, G. Pacchioni, O. D. Häberlen, N. Rösch, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 1432.
- [29] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14571.
- [30] C. S. Feigerle, A. Seiler, J. L. Pena, R. J. Celotta, D. T. Pierce, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2207.
- [31] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 565.
- [32] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [33] V. K. LaMer, *J. Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 1270.
- [34] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.
- [35] K. A. Jackson, *Kinetic Processes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [36] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289.
- [37] S. Auer, D. Frenkel, *Nature* **2001**, *409*, 1020.
- [38] D. W. Oxtoby, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 91.
- [39] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [40] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278.
- [41] M. Treguer, C. de Cointet, H. Remita, J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, J. Belloni, R. de Keyser, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4310.
- [42] L. C. Ciacchi, W. Pompe, A. De Vita, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7371.
- [43] A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6767.
- [44] A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861.
- [45] A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5457.
- [46] B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7619.
- [47] B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10891.
- [48] T. Sugimoto, *Advances in Colloid and Interface Science* **1987**, *28*, 65.
- [49] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [50] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1901**, *37*, 385.
- [51] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090.

- [52] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 653.
- [53] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1234.
- [54] A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *2*, 235.
- [55] J. Park, V. Privman, E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11630.
- [56] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München, **1989**.
- [57] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **2001**.
- [58] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [59] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, **1972**.
- [60] K. J. Kirk, *Contemporary Physics* **2000**, *41*, 61.
- [61] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, G. J. Mankey, R. F. Willis, *Advances in Physics* **1998**, *47*, 511.
- [62] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1770.
- [63] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [64] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 33.
- [65] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [66] C. P. Bean, J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* **2006**, *30*, 120.
- [67] P. Scherrer, *Nachrichten von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, Weidmannsche Buchhandlung, Berlin, **1918**.
- [68] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1974**.
- [69] K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Görlitz, H. Weller, *Small* **2007**, *3*, 271.
- [70] S.-J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Char, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581.
- [71] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480.
- [72] S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5419.

- [73] E. Shevchenko, D. Talapin, A. Kornowski, F. Wiekhorst, J. Kötzler, M. Haase, A. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 287.
- [74] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [75] M. H. Yang, C. P. Flynn, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2476.
- [76] C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, D. Weller, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 620.
- [77] L. C. Varanda, M. Jafelicci, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11062.
- [78] L. E. M. Howard, H. L. Nguyen, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, J. S. O. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10140.
- [79] T. Iwaki, Y. Kakihara, T. Toda, M. Abdullah, K. Okuyama, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 6807.
- [80] E. Ramirez, L. Eradès, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219.
- [81] N. Shukla, C. Liu, P. M. Jones, D. Weller, *J. Mag. Mag. Mater.* **2003**, *266*, 178.
- [82] M. Nakaya, M. Kanehara, T. Teranishi, *Langmuir* **2006**, *22*, 3485.
- [83] H. G. Bagaria, E. T. Ada, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, D. T. Johnson, *Langmuir* **2006**, *22*, 7732.
- [84] V. Salgueirino-Maceira, L. M. Liz-Marzán, M. Farle, *Langmuir* **2004**, *20*, 6946.
- [85] J. Luo, L. Wang, D. Mott, P. N. Njoki, N. Kariuki, C.-J. Zhong, T. He, *J. Mater. Chem.* **2006**, *17*, 1665.
- [86] I. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik GmbH, Berlin, **1990**.
- [87] Gmelin-Institut für anorganische Chemie, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1967**.
- [88] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **1991**, *43*, 3161.
- [89] Philips X'pert High Score, **2002**.
- [90] W. Tian, H. P. Sun, X. Q. Pan, J. H. Yu, M. Yeadon, C. B. Boothroyd, Y. P. Feng, R. A. Lukaszew, R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 131915.
- [91] S. Illy, O. Tillement, F. Machizaud, J. M. Dubois, F. Massicot, Y. Fort, J. Ghanbaja, *Philosophical Magazine A* **1999**, *79*, 1021.
- [92] M. Chen, J. P. Liu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8394.
- [93] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7584.
- [94] M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10382.

- [95] B. Stahl, J. Ellrich, R. Theissmann, M. Ghafari, S. Bhattacharya, H. Hahn, N. S. Gajbhiye, D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmüller, H. Gleiter, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 014422.
- [96] E. Choi, S.-J. Oh, M. Choi, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 6360.
- [97] C. E. Dahmani, M. C. Cadeville, J. M. Sanchez, J. L. Morán-López, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 1208.
- [98] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 224416.
- [99] S.-A. Lee, K.-W. Park, J.-H. Choi, B.-K. Kwon, Y.-E. Sung, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1299.
- [100] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzanes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- [101] J. W. Yoo, D. Hathcock, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2049.
- [102] M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 917.
- [103] H. Borchert, D. Fenske, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, K. Al-Shamery, M. Bäumer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2923.
- [104] F. Liu, J. Y. Lee, W. Zhou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17959.
- [105] K. I. Hadjiivanov, G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307.
- [106] P. J. Lévy, V. Pitchon, V. Perrichon, M. Primet, M. Chevrier, C. Gauthier, *J. Catal.* **1998**, *178*, 363.
- [107] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.* **1997**, *171*, 93.

# 8 Anhang

## 8.1 Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abb.	Abbildung
ACA	1-Adamantancarbonsäure
C (sätt)	Sättigungskonzentration
C (krit)	kritische Konzentration
d	Partikelgröße (Durchmesser)
emu	electromagnetic unit
FC	field cooling
$k_B$	Boltzmann-Konstante
Gl.	Gleichung
H	magnetische Feldstärke
$H_C$	Koerzivität
HDA	Hexadecylamin
m	magnetisches Moment
M	Magnetisierung
$M_S$	Sättigungsmagnetisierung
Ni(ac) <sub>2</sub>	Nickel(II)-acetat
OA	Oleylamin
OAc	Ölsäure
Oe	Oersted
Pt(acac) <sub>2</sub>	Platin(II)-acetylacetonat
r	Radius
Rgl.	Reaktionsgleichung
SQUID	superconductive quantum interference device
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
$T_B$	Blockadetemperatur
$T_C$	Curie-Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie

TDPA	n-Tetradecylphosphonsäure
TG	Thermogravimetrie
TOPO	Tri-n-octylphosphinoxid
V	Volumen
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZFC	zero field cooling

## 8.2 Chemikalien

Chemikalien	Firma	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
1-Adamantancarbonsäure > 99 %	Fluka	-	-	22-24/25
Chloroform	Merck	Xn	22-38-40- 48/20/22	36/37
1,2-Dichlorbenzol	Merck	Xn, N	22-36/37/38- 50/53	23-60-61
Didodecyldimethyl- ammoniumbromid, 98%	Aldrich	Xi	36/37/38	26-36
Diphenylether 99 %	Aldrich	Xi, N	38-51/53	37-60-61
Dodecylamin	Merck	Xn, C, N	22-35-50	26-36/37/39- 45-61
Ethanol	Merck	F	11	7-16
1,2-Hexadecandiol tech. 90 %	Aldrich	Xi	36/37/38	26-37/39
Hexadecylamin	Merck	C	22-35	26-36/37/39- 45
Methanol	Merck	F, T	11-23/24/25- 39/23/24/25	7-16-36/37-45
Myristinsäure	Merck	-	-	-
Nickel(II)-acetat*Hydrat	Alfa Aesar	T	22-40-68	36/37
Oleylamin tech. > 70 %	Fluka	C	34	26-36/37/39- 45
Ölsäure tech. 90 %	Aldrich	Xi	36/37/38	26-36
Palmitinsäure 99%	Merck	Xi	36/37/38	26-36
Platin(II)-acetylacetonat 98 %	ABCR	Xn	22	15-22-24- 37/39
n-Tetradecyl- phosphonsäure, 98 %	Alfa Aesar	Xn	36/37/38	26-37/39
Toluol	Merck	F, Xn	11-38-48/20- 63-65-67	36/37-46-62
Tri-n-octylphosphinoxid tech 90 %	Alfa Aesar	Xi	36/38	26-36

## 8.3 Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge

### Gefahrensymbole

E	explosionsgefährlich
F <sup>+</sup>	hochentzündlich
F	leichtentzündlich
O	brandfördernd
T <sup>+</sup>	sehr giftig
T	giftig
Xn	gesundheitsschädlich
Xi	reizend
C	ätzend
N	umweltgefährlich

### Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze)

R 1	In trockenem Zustand explosionsgefährlich
R 2	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich
R 3	Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich
R 4	Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen
R 5	Beim Erwärmen explosionsfähig
R 6	Mit und ohne Luft explosionsfähig
R 7	Kann Brand verursachen
R 8	Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
R 9	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
R 10	Entzündlich
R 11	Leichtentzündlich
R 12	Hochentzündlich
R 14	Reagiert heftig mit Wasser
R 15	Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 16	Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen
R 17	Selbstentzündlich an Luft
R 18	Bei Gebrauch Bildung explosionsfähiger/ leichtentzündlicher Dampf-Luftgemische
R 19	Kann explosionsfähige Peroxide bilden
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen
R 21	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 23	Giftig beim Einatmen
R 24	Giftig bei Berührung mit der Haut
R 25	Giftig beim Verschlucken
R 26	Sehr giftig beim Einatmen
R 27	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut
R 28	Sehr giftig beim Verschlucken
R 29	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase
R 30	Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden
R 31	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
R 32	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase
R 33	Gefahr kumulativer Wirkungen
R 34	Verursacht Verätzungen
R 35	Verursacht schwere Verätzungen
R 36	Reizt die Augen
R 37	Reizt die Atmungsorgane

R 38	Reizt die Haut
R 39	Ernste Gefahr irreversiblen Schadens
R 40	Irreversibler Schaden möglich
R 41	Gefahr ernster Augenschäden
R 42	Sensibilisierung durch Einatmung möglich
R 43	Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
R 44	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss
R 45	Kann Krebs erzeugen
R 46	Kann vererbare Schäden verursachen
R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition
R 49	Kann Krebs erzeugen beim Einatmen
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen
R 51	Giftig für Wasserorganismen
R 52	Schädlich für Wasserorganismen
R 53	Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 54	Giftig für Pflanzen
R 55	Giftig für Tiere
R 56	Giftig für Bodenorganismen
R 57	Giftig für Bienen
R 58	Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben
R 59	Gefährlich für die Ozonschicht
R 60	Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 61	Kann das Kind im Mutterleib schädigen
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen
R 63	Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen
R 64	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen
R 65	Gesundheitsschädlich: kann bei Verschlucken Lungenschäden verursachen
R 66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen
R 67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
R 68	Irreversibler Schaden möglich

### **Kombinationen der R-Sätze:**

R 14/15	Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase
R 15/29	Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase
R 20/21	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 20/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
R 21/22	Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 23/24	Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 23/25	Giftig beim Einatmen und Verschlucken
R 23/24/25	Giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
R 24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 26/27	Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 26/28	Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken
R 26/27/28	Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
R 27/28	Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
R 36/37	Reizt die Augen und die Atmungsorgane
R 36/38	Reizt die Augen und die Haut
R 36/37/38	Reizt die Augen, die Atmungsorgane und die Haut
R 37/38	Reizt die Augen und die Atmungsorgane und die Haut
R 39/23	Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
R 39/24	Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R 39/25	Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R 39/23/24	Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 39/23/25	Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R 39/24/25	Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 39/23/	Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit

## 8 Anhang

---

24/25	der Haut und durch Verschlucken
R 39/26	Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen
R 39/27	Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R 39/28	Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R 39/26/27	Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 39/26/28	Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R 39/27/28	Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 39/26/27/38	Sehr giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 40/20	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen
R 40/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut
R 40/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken
R 40/20/21	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut
R 40/20/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken
R 40/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 40/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 42/43	Sensibilisierung durch Einatmung und Hautkontakt möglich
R 48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
R 48/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
R 48/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
R48/20/21	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
R 48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
R 48/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 48/20/21/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 48/23	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen
R 48/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut
R48/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken
R 48/23/24	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut
R 48/23/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken
R 48/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 48/23/24/25	Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken
R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

### Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

- S 1 Unter Verschluss aufbewahren
- S 2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
- S 3 Kühl aufbewahren
- S 4 Von Wohnplätzen fernhalten
- S 5 Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben)
- S 6 Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben)
- S 7 Behälter dicht geschlossen halten
- S 8 Behälter trocken halten
- S 9 Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren
- S 12 Behälter nicht gasdicht verschließen
- S 13 Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
- S 14 Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben)
- S 15 Vor Hitze schützen
- S 16 Von Zündquellen fernhalten – Nicht rauchen
- S 17 Von brennbaren Stoffen fernhalten
- S 18 Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben
- S 20 Bei der Arbeit nicht essen und trinken
- S 21 Bei der Arbeit nicht rauchen
- S 22 Staub nicht einatmen
- S 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben)
- S 24 Berührung mit der Haut vermeiden
- S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
- S 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich spülen und Arzt konsultieren
- S 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
- S 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
- S 30 Niemals Wasser hinzugeießen
- S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
- S 35 Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden
- S 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen
- S 37 Geeignete Schutzhandschuhe tragen
- S 38 Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät anlegen
- S 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- S 40 Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben)
- S 41 Explosions- und Brandgase nicht einatmen
- S 42 Bei Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen und (geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben)
- S 43 Zum Löschen ... (vom Hersteller anzugeben) verwenden (wenn Wasser die Gefahr erhöht anfügen: „Kein Wasser verwenden)
- S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen
- S 46 Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen
- S 47 Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
- S 48 Feucht halten mit ... (geeignetes Mittel vom Hersteller anzugeben)
- S 49 Nur im Originalbehälter aufbewahren
- S 50 Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben)
- S 51 Nur in gut belüfteten Bereichen verwenden
- S 52 Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräumen verwenden
- S 53 Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen
- S 56 Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen
- S 57 Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden
- S 59 Information zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten einholen
- S 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- S 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen
- S 63 Bei Unfall durch Einatmen: Verunfallten an die frische Luft bringen und ruhig stellen
- S 64 Bei Verschlucken Mund mit Wasser ausspülen (nur wenn Verunfallter bei Bewusstsein ist)

### Kombinationen der S-Sätze

S 1/2	Unter Verschluss und für Kinder unzugänglich aufbewahren
S 3/7	Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren
S 3/9	Behälter an einem kühlen, gut belüfteten Ort aufbewahren
S 3/9/14	An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
S 3/9/14/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muss, sind vom Hersteller anzugeben)
S 3/9/49	Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren
S 3/14	An einem kühlen, von ... entfernten Ort aufbewahren (die Stoffe, mit denen Kontakt vermieden werden muß, sind vom Hersteller anzugeben)
S 7/8	Behälter trocken und dicht geschlossen halten
S 7/9	Behälter dicht geschlossen halten und an einem gut belüfteten Ort aufbewahren
S 7/47	Behälter dicht geschlossen und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)
S 20/21	Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen
S 24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
S 29/56	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen
S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 36/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 47/49	Nur im Originalbehälter bei Temperaturen nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben)

## 8.4 Danksagungen

Zunächst möchte ich mich herzlich bei Prof. Horst Weller für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die sehr gute Betreuung während meiner Doktorarbeit bedanken.

Außerdem danke ich Prof. Stephan Förster, der die Aufgabe des zweiten Gutachters übernommen hat.

Meine Doktorarbeit wäre nicht möglich gewesen, wenn mich nicht viele Personen unterstützt hätten. Folgenden Personen möchte ich für die chemischen und physikalischen Untersuchungen meiner Proben danken:

Ich danke Andreas Kornowski und Sylvia Bartoldi-Nawrath für die TEM-Aufnahmen sowie Almut Barck für die XRD-Messungen.

Außerdem möchte ich herzlich Ole Albrecht, Stefan Martens und Detlef Görlitz für die magnetischen Messungen und die erfolgreiche Zusammenarbeit danken.

Bedanken möchte ich mich auch für die Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Bäumer aus Bremen. Hierbei möchte ich besonders Birte Jürgens, Holger Borchert und Bernhard Gehl danken, die die katalytischen Eigenschaften meiner Teilchen bestimmt haben.

Ein weiterer Dank geht an Torborg Krugmann, die AAS-Untersuchungen an meinen Proben durchgeführt hat.

Ich danke meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Weller für die lustige und kooperative Arbeitsatmosphäre im Büro und Labor. Ganz besonders möchte ich mich bei Hauke Heller für die vielen Diskussionen, die erfolgreiche Zusammenarbeit und das Korrekturlesen bedanken.

Mein ganz besonderer Dank geht an Jan Niehaus, der sich mit mir sowohl durch das gesamte Studium als auch durch die Doktorarbeit gekämpft hat und mich immer mit guten Ratschlägen versorgt hat. Vielen Dank auch für die gemeinsamen Experimente und die Süßigkeiten.

Ich möchte mich bei Rosemarie Pakula für die organisatorischen Leistungen, bei Kathrin Hoppe für die Reparaturen meines Computers und bei Frank Bürli für den technischen Support bedanken.

Nicht zu vergessen sind auch meine Schwerpunkts- und Forschungspraktikanten:

Steffi Rades, Silja Magens, Annette Wurl, Christian Schmidtke, Lyubov Grösch, Nonio Wolter, Hendrik Heyenn, Nathalie Lunau, Inga Ryl und Huong Tran. Vielen Dank für die Mitarbeit im Labor.

Zum Schluss möchte ich mich auch bei meinem Mann Bernd Spießwinkel und meiner gesamten Familie bedanken. Vielen Dank für die moralische und finanzielle Unterstützung. Meinem Mann danke ich besonders für die Geduld und die kulinarischen Köstlichkeiten während des Schreibens.

## 8.5 Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Kirsten Ahrenstorf  
Geburtsdatum: 12.11.1979 in Husum  
Familienstand: verheiratet  
Staatsangehörigkeit: deutsch



### Schulbildung

---

1986 – 1990 Grundschole Niebüll  
1990 – 1999 Friedrich-Paulsen-Gymnasium Niebüll  
1999 Allgemeine Hochschulreife

### Hochschulbildung

---

1999 – 2004 Studium der Chemie an der Universität Hamburg  
2001 Vordiplom an der Universität Hamburg  
2003 Auslandssemester an dem University College Dublin  
in Irland  
2004 Diplom an der Universität Hamburg  
Thema der Diplomarbeit:

*Synthese und Charakterisierung von  
Nickel-Platin-Nanopartikeln*

Betreuer: Prof. Dr. Horst Weller  
2004-2007 Promotion am Institut für Physikalische Chemie in  
der Gruppe von Prof. Dr. Horst Weller an der  
Universität Hamburg

## 8.6 Publikationen

*An NMR study of the rotational barriers in cobalt-stabilized carbocations: X-ray crystal structures of  $(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)\text{Co}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})$ , where R is  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{CH}=\text{O}$ ,  $\text{CH}(\text{tBu})\text{OH}$*

Y. Ortin, K. Ahrenstorf, P. O'Donohue, D. Foede, H. Müller-Bunz, P. McArdle, A. R. Manning, M. J. McGlinchey, *Journal of the Organometallic Chemistry*, **2004**, 689, 1657-1664.

*Star-Shaped Homo- and Copolyesters Derived from  $\epsilon$ -Caprolactone, *L,L*-Lactide and Trimethylene Carbonate*

H. R. Kricheldorf, K. Ahrensdorf, S. Rost, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2004**, 205, 1602-1610.

*Colloidal Synthesis of  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$  Nanoparticles with Tuneable Composition and Size*

K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Görlitz, H. Weller, *Small*, **2007**, 3, 271-274.

## **8.7 Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Hiermit erkläre ich, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind oder an einer anderen Stelle vorgelegt wurden.

Hamburg, den 17.12.2007

Kirsten Ahrenstorf