

**Platinbasierte Nanopartikel, Kohlenstoffnanoröhren und
ihre Komposite in der elektrochemischen Katalyse**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

im Department Chemie

der Universität Hamburg

vorgelegt von

Hauke Heller

aus Neumünster

Mai 2010

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

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Weller

2. Gutachter: Prof. Dr. A. Mews

Disputation: 28.05.2010

1.	Einleitung	1
2.	Nukleation und Wachstum von Fe_xPt_{1-x}-Nanopartikeln	4
2.1.	Einleitung.....	4
2.2.	Theoretische Grundlagen.....	5
2.2.1.	Synthese von Nanopartikeln.....	5
2.2.2.	Nukleation und Wachstum nach LAMER.....	7
2.2.3.	Homoatomare Nukleation.....	8
2.2.4.	Heteroatomare Nukleation.....	11
2.2.5.	Wachstum.....	12
2.3.	Experimenteller Teil.....	16
2.3.1.	Chemikalien.....	16
2.3.2.	Allgemeine Synthesevorschrift der Fe _x Pt _{1-x} -Nanopartikel.....	16
2.3.3.	Verhältnis von Eisen zu Platin.....	17
2.3.4.	Reaktionstemperatur.....	17
2.3.5.	Reaktionszeit.....	17
2.3.6.	Änderung der Stabilisatorkonzentration.....	17
2.3.7.	Änderung der Konzentration des Reduktionsmittels.....	18
2.3.8.	Kontinuierliche Injektion.....	18
2.3.9.	Pulver-Röntgendiffraktometrie.....	19
2.3.10.	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM).....	21
2.3.11.	Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS).....	21
2.3.12.	UV-Vis-Spektrometrie.....	22
2.4.	Ergebnisse und Diskussion.....	22
2.4.1.	Änderung der Stabilisatorkonzentration.....	22
2.4.2.	Änderung der Ölsäurekonzentration.....	23
2.4.3.	Änderung der Oleylaminkonzentration.....	23
2.4.4.	Änderung der Konzentration des Reduktionsmittels.....	24
2.4.5.	Einfluss der Menge des Fe(acac) ₃ , der Temperatur und der Reaktionsdauer.....	24
2.4.6.	Untersuchung der Kinetik der Nukleation und des Wachstums.....	25
2.4.7.	Kontinuierliche Injektion.....	30
2.4.7.1.	Kontinuierliche Injektion eines Eduktäquivalents.....	32
2.4.7.2.	Kontinuierliche Injektion von vier Eduktäquivalenten.....	33
2.4.8.	Untersuchung der FePt-Nanopartikel durch Röntgendiffraktometrie.....	35
2.5.	Zusammenfassung.....	40
3.	CVD-Synthese von MWCNT-Si/SiO₂-Kompositrägern	47
3.1.	Einleitung.....	47
3.2.	Theoretische Einführung.....	48
3.2.1.	Struktur und Benennung.....	48
3.2.2.	Bandstruktur und elektronische Eigenschaften.....	50
3.2.3.	Chemische Reaktivität.....	53
3.2.4.	Mechanische Eigenschaften.....	53
3.2.5.	Synthesemethoden.....	53
3.2.5.1.	Bogenentladung.....	53
3.2.5.2.	Chemische Gasphasenabscheidung.....	53

3.2.5.3.	Laserablation.....	54
3.2.6.	Wachstumsmechanismus	54
3.2.6.1.	Wachstum ohne Katalysator.....	54
3.2.6.2.	Katalysiertes Wachstum	54
3.2.7.	Reinigung.....	57
3.3.	Experimenteller Teil.....	57
3.3.1.	Aufbau des CVD-Reaktors	57
3.3.2.	CVD-Synthesen der MWCNTs.....	59
3.3.2.1.	Allgemeine Vorschrift	59
3.3.2.2.	CVD-Synthesen mit FeCl_2 als Katalysator	59
3.3.2.3.	CVD-Synthesen mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator	60
3.3.2.4.	CVD-Synthesen ohne Katalysator	60
3.3.2.5.	Charakterisierung der MWCNT-Si/SiO ₂ -Kompositträger.....	60
3.3.2.6.	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	61
3.4.	Ergebnisse und Diskussion.....	61
3.4.1.	CVD-Synthese mit ethanolischen FeCl_2 -Katalysatorlösungen.....	62
3.4.1.1.	Änderung der FeCl_2 -Konzentration.....	62
3.4.1.2.	Änderung der Reaktionszeit.....	66
3.4.1.3.	Änderung des Acetyldrucks.....	67
3.4.1.4.	Änderung der Temperatur	68
3.4.2.	CVD-Synthese mit ethanolischen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Katalysatorlösungen.....	68
3.4.2.1.	Änderung der $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration	68
3.4.2.2.	Änderung der Reaktionszeit.....	69
3.4.2.3.	Änderung des Acetyldrucks.....	69
3.4.2.4.	Änderung der Temperatur	70
3.4.3.	Synthese von amorphen Kohlenstoffschichten	70
3.4.4.	Widerstandsmessungen	71
3.5.	Zusammenfassung	71
4. Immobilisierung von platinbasierten Nanopartikeln auf Kohlenstoffnanoröhren .73		
4.1.	Einleitung	73
4.2.	Theoretischer Hintergrund.....	73
4.2.1.	Phononeneigenschaften und Ramanspektroskopie von CNTs	73
4.3.	Experimenteller Teil.....	78
4.3.1.	Chemikalien	78
4.3.2.	Synthese der NP-CNT-Komposite	78
4.3.2.1.	Synthese der Pt-NP-CNT-Komposite.....	78
4.3.2.2.	Synthese der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -NP-CNT-Komposite	78
4.3.2.3.	Änderung der Stabilisatorkonzentration	79
4.3.2.4.	Darstellung der NP-CNT-Komposite mit später Injektion der CNTs in die Synthese...79	79
4.3.2.5.	Anlagerung der NPs an die CNTs nach der Synthese.....	80
4.3.2.6.	Ablösung der NPs durch Ligandenaustausch	81
4.3.2.7.	Resonanz-Ramanspektroskopie	81
4.3.2.8.	Simulation der Interaktion zwischen Pt-Clustern und SWCNTs.....	81
4.4.	Ergebnisse und Diskussion.....	81
4.4.1.	Steuerung der Immobilisierung der NPs über die Oleylaminkonzentration	81
4.4.2.	Stabilität der NP-CNT-Komposite	83
4.4.3.	Untersuchung der Kinetik der NP-Anlagerung.....	85
4.4.4.	Untersuchung der NP-CNT-Interaktion mit Hilfe der Ramanspektroskopie	87
4.4.5.	Konzentrationsvariation der Ölsäure bei der Synthese von FePt-CNT-Kompositen ...89	89

4.4.6.	Konzentrationsvariation der Ölsäure bei der Synthese von Pt-CNT-Kompositen	93
4.4.7.	Darstellung der NP-CNT-Komposite mit später Injektion der CNTs in die Synthese..	96
4.4.8.	Anlagerung der NPs an die CNTs nach der Synthese	97
4.4.9.	Simulation der Interaktion zwischen Pt-Clustern und SWCNTs.....	98
4.5.	Zusammenfassung	101
5.	Elektrokatalyse mit NP-CNT-Kompositrägern.....	103
5.1.	Einleitung.....	103
5.2.	Theoretischer Hintergrund.....	104
5.2.1.	Untersuchungsmethoden	104
5.2.1.1.	Zyklovoltammetrie	104
5.2.1.2.	Brennstoffzellen.....	110
5.2.1.2.1.	Methanoloxidation.....	112
5.2.1.2.2.	Sauerstoffreduktion.....	117
5.2.1.3.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	119
5.2.1.3.1.	Diffusionskontrollierte Prozesse.....	120
5.2.1.3.2.	Durchtrittskontrollierte Prozesse	126
5.2.1.3.3.	Gleichzeitiges Vorliegen von Diffusions- und Durchtrittskontrolle.....	129
5.2.1.3.4.	Kontrolle durch Überspannung und Oberflächenbedeckung	131
5.2.1.3.5.	Dispersion der Zeitkonstanten.....	134
5.3.	Experimenteller Teil	135
5.3.1.	Herstellung der Elektroden.....	135
5.3.1.1.	MWCNT-Synthese auf Si/SiO ₂ -Substraten	135
5.3.1.2.	Darstellung der NP-MWCNT-Si/SiO ₂ -Kompositträger	136
5.3.1.2.1.	Darstellung der Pt-NP-MWCNT-Si/SiO ₂ -Kompositträger	136
5.3.1.2.2.	Darstellung der Fe _x Pt _{x-1} -NP-MWCNT-Si/SiO ₂ -Kompositträger	137
5.3.1.3.	Entfernen der Stabilisatoren und Aufbringen des Silberleitlacks	138
5.3.1.4.	Anbringen und Isolieren des Kupferleiters.....	138
5.3.1.5.	Entfernung der zweiten Leiterbahn und Beschichten mit Nafion®	139
5.3.2.	Elektrochemische Messungen	140
5.3.2.1.	Aufbau der Messzelle und Messanordnung	140
5.3.2.2.	Durchführung der elektrochemischen Messungen	140
5.3.2.2.1.	Zyklovoltammetrie- und Impedanzmessungen in 0.5 M H ₂ SO ₄	140
5.3.2.2.2.	Zyklovoltammetrie- und Impedanzmessungen in 0.5 M H ₂ SO ₄ / 0.5 M MeOH.....	141
5.3.2.2.3.	Zyklovoltammetriemessungen in 0.5 M H ₂ SO ₄ in Sauerstoffatmosphäre.....	141
5.3.2.2.4.	Durchführung der quantitativen Platinanalyse mittels GF-AAS.....	142
5.4.	Ergebnisse und Diskussion	142
5.4.1.	Herstellung der Elektroden.....	142
5.4.1.1.	Darstellung der NP-MWCNT-Si/SiO ₂ - Kompositträger	142
5.4.1.2.	Aufbau der Elektroden und Entwicklung des Schichtwiderstandes.....	143
5.4.2.	Zyklovoltammetrie in 0.5 M H ₂ SO ₄	144
5.4.3.	EIS-Untersuchung der Wasserstoffadsorption.....	148
5.4.4.	Zyklovoltammetrie in 0.5 M MeOH /0.5 H ₂ SO ₄	151
5.4.4.1.	Zyklovoltammetrie an Pt-Kompositelektroden mit kleinen Pt-Nanopartikeln	151
5.4.4.2.	Zyklovoltammetrie an Pt-Kompositelektroden mit großen Pt-Nanopartikeln.....	153
5.4.4.3.	Zyklovoltammetrie an Fe ₁₃ Pt ₈₇ -Kompositelektroden	156
5.4.4.4.	Zyklovoltammetrie an Fe ₃₃ Pt ₆₇ -Kompositelektroden	157
5.4.4.5.	Zyklovoltammetrie an Fe ₄₀ Pt ₆₀ -Kompositelektroden	159
5.4.4.6.	Vergleich der Zyklovoltammetrienergebnisse	160

Inhaltsverzeichnis

5.4.5.	Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Methanoxidation.....	161
5.4.5.1.	Zyklovoltammetrie	161
5.4.5.2.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	161
5.4.5.3.	Methanoxidation an Elektrode Pt-2b-2.....	162
5.4.5.4.	Methanoxidation an Elektrode FePt-3b-2	166
5.4.6.	Zyklovoltammetrie in mit Sauerstoff gesättigter 0.5 M H ₂ SO ₄	169
5.5.	Zusammenfassung	170
6.	Zusammenfassung	173
7.	Summary	175
8.	Anhang	177
8.1.	Abkürzungsverzeichnis.....	177
8.2.	Chemikalien.....	178
8.3.	Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge.....	179
8.4.	Danksagungen	183
8.5.	Lebenslauf.....	185
8.6.	Publikationen.....	186
8.6.1.	Teilnahme an Konferenzen und Tagungen im In- und Ausland	186
8.6.2.	Eigene Publikationen.....	186
8.7.	Erklärung.....	187

1. Einleitung

Die von der Nanotechnologie ausgehende Faszination ist erheblich. Sie begründet sich für den Laien auf ihren visionären Anwendungsmöglichkeiten. Die Nanotechnologie soll Datenspeicher ermöglichen, die heutige Technologien um das Hundertfache übertreffen. Sie soll Werkstoffe auf Basis von Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes* – CNTs) hervorbringen, die zehnmal leichter und härter sind als Stahl, Mikrochips, die aktuelle Rechenleistungen um ein Vielfaches übersteigen oder Krebsmedikamente, die, verpackt in Nanokugeln, zum Zielort gesteuert und verabreicht werden können. Die Visionen sind durchdrungen von dem Versprechen, viel mehr mit viel weniger erreichen zu können.^[1]

Die Wissenschaftler, die mit wegweisenden Erfolgen versuchen, genau dieses Versprechen einzulösen, werden angezogen von der Idee, dass hier zusammenkommt, was zusammengehört. Die Nanotechnologie befasst sich mit künstlich zu einem bestimmten Zweck hergestellten Strukturen im Größenbereich zwischen einem und hundert Nanometern. Die Dimension wird auf der linken Seite in Abb. 1.1 verdeutlicht. In der Reihenfolge abnehmender Größe sind dort ein Hundefloh, ein menschliches Haar, ein rotes Blutkörperchen, Bakterien, ein Virus und schließlich ein Nanopartikel (*nanoparticle* - NP) zu erkennen. Nanopartikel befinden sich im Grenzbereich zwischen einzelnen Molekülen, derer sich klassischerweise die Chemie annimmt, und makroskopischen Festkörpern, die mit Hilfe der Physik beschrieben werden. In der Natur entstehen seit jeher viele Strukturen in genau dieser Größenordnung. Ihre gezielte Manipulation kann dramatischen Einfluss auf biologische Vorgänge haben. So hat die menschliche DNA beispielsweise einen Durchmesser von ~ 2 nm. Peptide und kleine Proteine liegen ebenfalls im Bereich unter 100 nm. In der Nanotechnologie sind Methoden zur Untersuchung und Manipulation von Materialien aus Physik, Chemie und Biologie vereint. Sie ist daher eine sehr interdisziplinäre Wissenschaft.^[2, 3]

Die Nanotechnologie entstand von der physikalischen Seite her durch neue Charakterisierungsmethoden wie der Elektronenmikroskopie. Diese ermöglichten während der siebziger und achtziger Jahre immer genauere Untersuchungen von reaktiven Spezies, wie z. B. von fein dispergierten Katalysatorpartikeln aus Platin. Auch die Kolloidchemie, also die Beschäftigung mit Teilchen oder Tröpfchen zwischen einem und tausend Nanometern, die in einer anderen Phase dispergiert sind, hatte großen Einfluss auf die Nanotechnologie.^[4]

Speziell die Nanochemie befasst sich zu einem großen Teil mit den Nanopartikeln. Dies sind nanometergroße Partikel aus Halbleitermaterialien oder Metallen und ihren Legierungen.

Nanopartikel zeigen größenabhängige Eigenschaften, die teils drastisch von den Eigenschaften der makroskopischen Partikel abweichen.

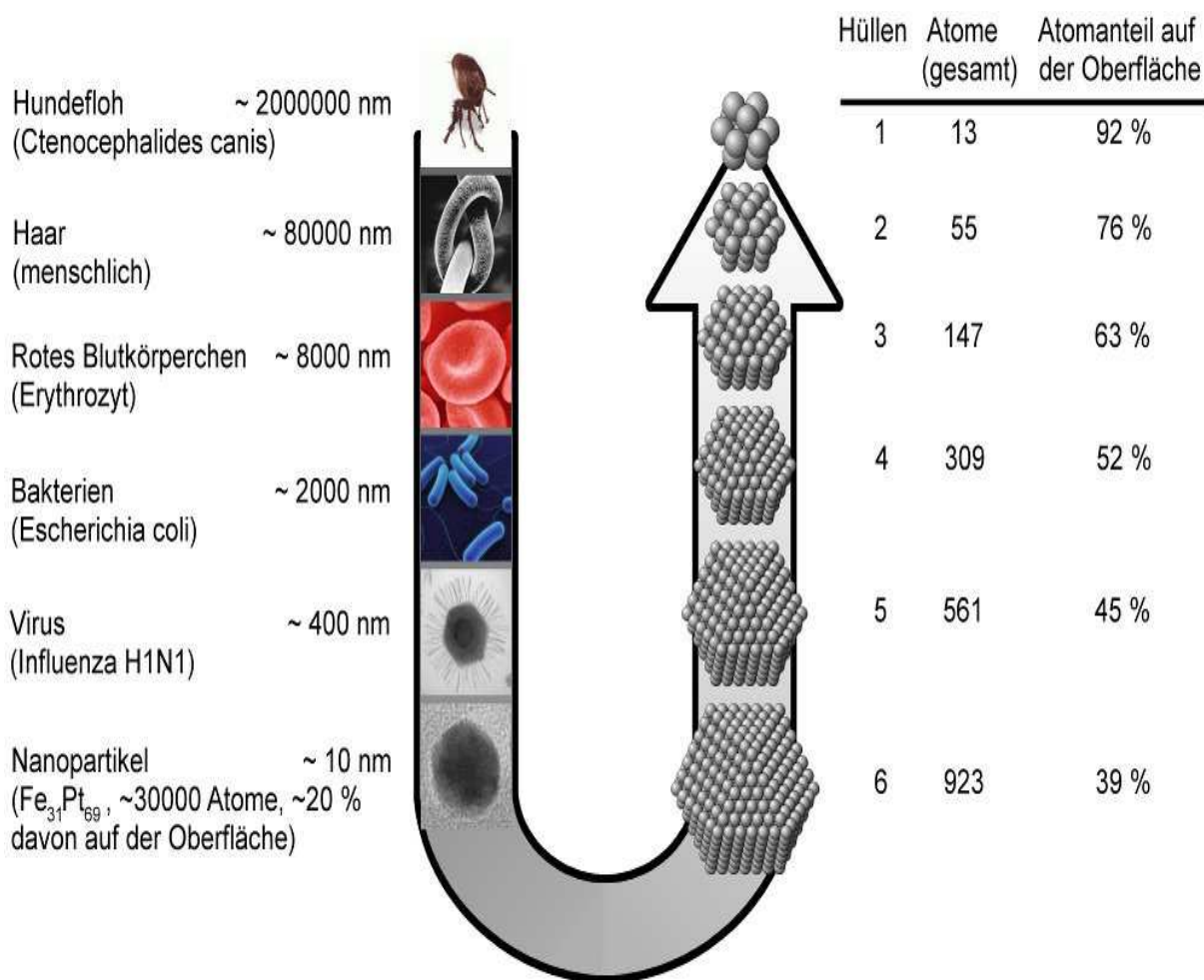


Abb. 1.1 Der Weg durch die Dimensionen in die Nanowelt: Vom Floh zum Nanopartikel aus nur 13 Atomen.

Am anschaulichsten ist vielleicht die Möglichkeit, die Fluoreszenzfarbe von Halbleiternanopartikeln nur durch Variation der Partikelgröße zu ändern. Andere stark größenabhängige Eigenschaften sind Schmelzpunkt, Wärmekapazität oder die Härte der nanostrukturierten Materialien.^[5] Bei metallischen Nanopartikeln können sich die magnetischen Eigenschaften mit der Größe ändern.^[6, 7]

Weitere Eigenschaften werden durch den steigenden Anteil an Oberflächenatomen bei sinkendem Partikeldurchmesser dominiert. Während bei einem 10 nm großen FePt-Nanopartikel nur etwa 20 % der Atome auf der Oberfläche liegen, steigt dieser Anteil mit abnehmender Größe ständig an. Wie in Abb. 1.1 rechts zu sehen ist, sind bei einem Nanopartikel, das aus vier Atomlagen um ein Zentralatom besteht, schon 52 % der 309 Atome auf der Oberfläche. Dies entspricht ungefähr einer Größe von 3 nm. Durch den Einsatz von

fein dispergierten Nanopartikeln kann daher die benötigte Katalysatormenge bei der heterogenen Katalyse deutlich verringert werden.^[8]

Hier bieten sich die in dieser Arbeit untersuchten Pt- und FePt-Nanopartikel besonders an. Die Letzteren besitzen in der richtigen Zusammensetzung und Struktur zudem sehr interessante magnetische Eigenschaften. Deshalb wird intensiv an ihnen geforscht, um sie als neuartigen Datenspeicher oder als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie verwenden zu können.^[9, 10]

In Kapitel 2 dieser Arbeit wird zunächst eine neue FePt-Nanopartikelsynthese mit einem weniger reaktiven Platinedukt beschrieben. Die Kinetik von Nukleation und Wachstum wird eingehend untersucht und mit einer bekannten Synthese verglichen. Die vorgestellten Verbesserungen ermöglichen die Einführung eines neuartigen Weges, um Kontrolle über die Größe der Nanopartikel zu erreichen.

Kapitel 3 befasst sich mit dem Aufbau eines Reaktors zur Synthese von CNTs auf Si/SiO₂-Trägern und den dafür relevanten Parametern. Diese CNT-Schichten bieten hervorragende elektrische Leitfähigkeiten und eine sehr große spezifische Oberfläche.

Das vierte Kapitel beschreibt einen einfachen Weg, um Pt- und FePt-NPs an CNTs anzulagern. Entscheidende Syntheseparameter, die Entstehung dieser Kompositmaterialien aus NPs und CNTs und die Art der Interaktion zwischen NPs und CNTs werden aufgezeigt.

Kapitel 5 führt die Erkenntnisse der vorangegangenen Kapitel zusammen und beschäftigt sich mit der Synthese von Kompositen, die aus mit Pt- oder FePt-NPs belegten CNT-Schichten auf Si/SiO₂-Trägern bestehen. Diese stellen ausgezeichnete Materialien zur Herstellung von Elektroden für die Oxidation von Methanol und die Reduktion von Sauerstoff dar. Ihre Aktivitäten bei diesen Reaktionen werden in saurer Lösung gemessen und diskutiert.

- [1] A. P. Alivisatos, *Spektrum der Wissenschaft* **2001**, *Spezial* 2, 56.
- [2] J. M. Klostranec, W. C. W. Chan, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1953.
- [3] M. Schulenburg, G. Bachmann, W. Luther, *Nanopartikel - kleine Dinge, große Wirkung*, BMBF, Bonn, **2008**.
- [4] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [5] M. Schulenburg, W. Luther, G. Bachmann, *Nanotechnologie - Innovationen für die Welt von morgen*, 3 ed., BMBF, Bonn, **2006**.
- [6] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1770.
- [7] S. Sun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393.
- [8] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3750.
- [9] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 133.
- [10] M. P. Morales, M. F. Bedard, A. G. Roca, P. de la Presa, A. Hernando, F. Zhang, M. Zanella, A. A. Zahoor, G. B. Sukhorukov, L. L. del Mercato, W. J. Parak, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6381.

2. Nukleation und Wachstum von Fe_xPt_{1-x}-Nanopartikeln

2.1. Einleitung

Seit der Veröffentlichung einer nasschemischen Hochtemperatursynthese von FePt-Nanopartikeln durch SUN im Jahr 2000^[1] hat die Synthese dieser legierten Nanopartikel erhebliches Interesse geweckt. Dies ist auf die hohe uniaxiale magnetokristalline Anisotropieenergie der chemisch geordneten tetragonalen Kristallstruktur der Legierung von $\sim 6.6 \text{ MJm}^{-3}$ zurückzuführen.^[2] Durch diese könnte es möglich werden, in jedes einzelne FePt-Nanopartikel ein Bit zu speichern. Im Idealfall kann schon ein Partikel mit einem Durchmesser von 3 nm dauerhaft magnetisiert werden. So würden Speicherdichten von mehr als einem Tbit/inch erreichbar.^[3]

Andere mögliche Anwendungen von FePt-Nanopartikeln, die ihre größenabhängigen physikalischen und chemischen Eigenschaften nutzen, sind neuartige Kontrastverstärker für die Magnetresonanztomographie (MRT) oder maßgeschneiderte Katalysatoren.^[4] Es ist daher von großer Bedeutung, die Partikelgröße synthetisch zu kontrollieren.

Eine große Bandbreite von Synthesen für FePt-Nanopartikel sind in den letzten Jahren entwickelt worden. Diese verwenden unterschiedliche Eisenedukte wie z.B. Fe(CO)₅,^[1] Fe(acac)₃,^[5, 6] Fe(acac)₂,^[7] Fe(ac)₂,^[8] FeCl₂,^[9] Na₂Fe(CO)₄,^[10] und Fe(OEt)₃,^[11] die sich in ihren Oxidationsstufen und Löslichkeiten unterscheiden. Bei fast allen Synthesen werden beim Einsatz von äquimolaren Mengen der Metalledukte platinreiche Nanopartikel gebildet. Syntheseansätzen, die versuchen dieses Problem zu lösen, fehlt entweder die Möglichkeit zur Größenkontrolle oder sie bilden keine Partikel mit einheitlicher Kristallstruktur.^[12-15]

Alle bisher genannten Synthesen verwenden Pt(acac)₂ als Platinedukt. Andere Platinedukte werden, abgesehen von wässrigen Synthesen,^[16] quasi nicht genutzt. Wässrige Synthesen führen meist zu breiten Verteilungen der Partikelgrößen und starker Verunreinigung mit den verwendeten oberflächenaktiven Stoffen.

Eine oft angewendete Strategie zur Einstellung der Größe der metallischen Nanopartikel ist die Änderung der Konzentration der Stabilisatoren. Dabei kann die Konzentration verschiedene Einflüsse haben. Erhöhte Stabilisatorkonzentrationen können zu größeren Nanopartikeln führen, wie im Fall von CoPt₃^[17] und FePt^[18], ebenso wie zu kleineren Nanopartikeln wie bei Ag, Au^[19] oder NiPt.^[20] Im Fall von CoPt₃ und FePt geht man davon aus, dass der eingesetzte Stabilisator die metallischen Edukte stabilisiert und so ihre Reduktion oder Zersetzung behindert. Dadurch wird die Nukleation der Nanopartikel verlangsamt und es

entstehen nur wenige Nukleationskeime, auf denen die restlichen Edukte aufwachsen können. So werden größere Nanopartikel gebildet. Der Einsatz eines weniger reaktiven Platinedukts sollte daher die Möglichkeiten zur Größenkontrolle der FePt-Nanopartikel verbessern.

Im folgenden Kapitel wird PtCl_2 als alternatives Platinedukt für die Synthese von FePt-Nanopartikeln eingesetzt und die Kinetik der Synthese untersucht. Zusätzlich wird eine neue Methode zur Einstellung der Nanopartikelgröße durch kontinuierliche Injektion vorgestellt.^[21]

2.2. Theoretische Grundlagen

2.2.1. Synthese von Nanopartikeln

Faraday veröffentlichte schon 1857 eine Untersuchung zur Herstellung von roten kolloidalen Goldlösungen in Wasser.^[22] Die auf der Reduktion von $[\text{AuCl}_4]^-$ durch Zitronensäure basierende Synthese findet auch heute noch Anwendung. Es wurde jedoch eine Vielzahl weiterer Methoden zur Herstellung von metallischen wie halbleitenden Nanopartikeln eingeführt. Diese lassen sich grob in zwei unterschiedliche Konzepte einteilen. Das *top-down*-Konzept verfolgt die Herstellung von Nanopartikeln oder nanostrukturierten Materialien durch die Zerkleinerung von makroskopischen Materialien. Lithografische Verfahren^[23] und die Molekularstrahlepitaxie^[24] finden hier vornehmlich Anwendung. Durch diese Methoden ist es jedoch nur schwer möglich, größere Mengen von Nanopartikeln herzustellen.^[25]

Durch *bottom-up*-Methoden werden die Nanopartikel dagegen von Atomen ausgehend aufgebaut. Dies kann in der Gasphase oder nasschemisch erfolgen. Verfahren in der Gasphase beruhen auf der thermischen oder lasergestützten Verdampfung der makroskopischen Edukte und ihrer Nukleation in der Gasphase. Sie produzieren daher zunächst pure Partikel ohne schützende Hülle. Die hergestellten Nanopartikel neigen stark zur Koaleszenz.^[25, 26]

Bei nasschemischen Methoden dagegen können die Nanopartikel schon während ihrer Synthese stabilisiert werden. So werden ihre Eigenschaften deutlich besser kontrolliert und uniform gehalten. Der Ablauf einer nasschemischen Synthese ist in Abb. 2.1 stark vereinfacht dargestellt. Zunächst liegen Metallkationen in Lösung vor. Dies können Goldkationen in wässriger Lösung sein, aber je nach verwendetem Salz oder metallischem Komplex sind auch Kohlenwasserstoffe^[27] oder ionische Flüssigkeiten^[28] möglich. Durch Zugabe eines Reduktionsmittels werden die Metallkationen reduziert. Das Reduktionsmittel kann gasförmiger Wasserstoff, ein Hydrid oder eine organische Verbindung wie z.B. ein Alkohol sein. Es bilden sich nun kleine metallische Keime in der Lösung. In dieser Phase ist es

essentiell, dass die entstehenden Keime durch geeignete Stabilisatoren, auch Liganden genannt, in Lösung gehalten werden und daran gehindert werden, zu makroskopischen Partikeln zu wachsen. Die verwendeten Stabilisatoren können kovalent, dativ oder ionisch an die Keime binden und stabilisieren diese beispielsweise durch elektrostatische Abstoßung der gleich geladenen Stabilisatorhüllen. Sehr verbreitet ist auch die Verwendung von Stabilisatoren, bei denen ein organischer Rest durch eine Ankergruppe an das Partikel gebunden ist. Dieser Rest sollte in dem jeweiligen Lösungsmittel gut löslich sein. Die Stabilisatoren können zudem das Wachstum und die Form der gebildeten Nanopartikel kontrollieren und diese vor Oxidation schützen.^[29-31]

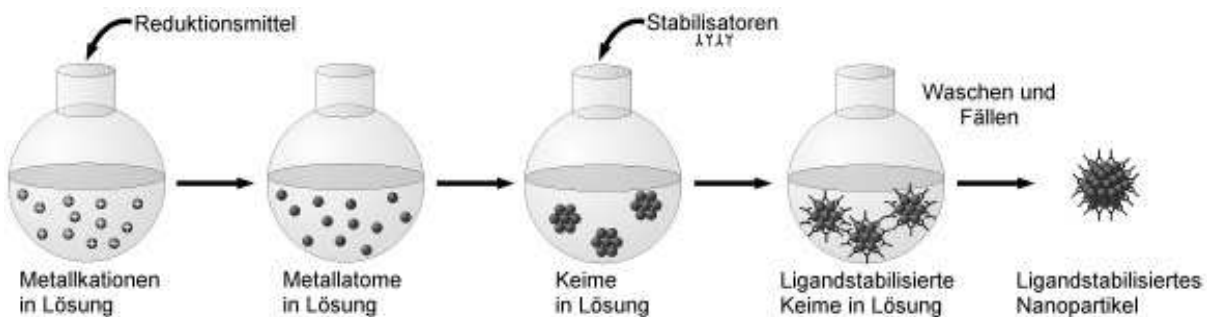


Abb. 2.1 Nasschemische Synthese von Nanopartikeln.

Die Synthese kann ebenfalls in Mikroemulsionen,^[32, 33] Mizellen^[34] oder sonochemisch^[35, 36] stattfinden und ist auch nicht auf die Reduktion von Metallsalzen beschränkt. Organometallische Verbindungen können thermo-, photo- oder auch radiolytisch zersetzt werden, um die benötigten Metallatome zu erhalten.^[37-39]

Synthesen finden häufig bei Temperaturen über 200 °C statt. Dies ist zum einen für thermolytische Reaktionen von Vorteil, aber es eröffnen sich auch Möglichkeiten, spezielle Verfahren wie die *hot injection* zu nutzen. Dabei werden die Edukte im Stoß in die heiße Vorlage aus Lösungsmittel, Stabilisatoren und Reduktionsmittel injiziert. Auf diese Weise erhält man sowohl einen zeitlich sehr klar begrenzten Startpunkt der Reaktion als auch eine klar definierte Starttemperatur. Dies vermeidet einen undefinierten Reaktionsstart, wenn alle Edukte gemeinsam vorliegen und hochgeheizt werden. Häufig lassen sich durch die *hot injection* zudem engere Größenverteilungen der Nanopartikel erreichen. Die Abkühlung der Reaktionsmischung durch die Injektion der kalten Edukte kann bei geschickter Reaktionsführung zu einem Abbruch der Keimbildung führen und so Keimbildung und Wachstum der Nanopartikel zeitlich trennen. Dies verhindert weitere Keimbildung während der Wachstumsphase und damit auch eine breitere Größenverteilung.^[40]

Die in dieser Arbeit verwendeten Synthesevorschriften basieren auf dem Polyolprozess,^[41] bei dem die Oxidation von Hydroxy- zu Carbonylgruppen zur milden Reduktion der Metalledukte genutzt wird.^[1, 17, 20, 21]

Ist die Synthese der Partikel abgeschlossen, werden sie mit physikalischen Verfahren, z. B. der Zentrifugation, oder durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels für die Stabilisatoren aus der Reaktionslösung ausgefällt. Das erhaltene Produkt kann in einem geeigneten Lösungsmittel aufgenommen werden und zur weiteren Entfernung organischer Nebenprodukte der Reaktion erneut und mehrfach gefällt und gelöst werden.^[42]

Wenn man die Bedingungen der Fällung sehr genau kontrolliert, ist es möglich, Nanopartikel nach ihrer Größe zu trennen. Der Vorgang wird gröbenselektive Fällung genannt und ermöglicht es, auch bei schwierig zu kontrollierenden Nanopartikelsynthesen schließlich enge Größenverteilungen zu erhalten.^[43] Liegen Nanopartikel mit einer statistischen Standardabweichung der Gesamtheit des Durchmessers von unter 5 % vor, spricht man von monodispersen Nanopartikeln. Diese neigen zur Selbstorganisation in 2D- und 3D-Überstrukturen. Diese Anordnungen der Nanopartikel stellen eine neue Gattung von Festkörpern dar und durch ihre kollektiven Eigenschaften können sie in Zukunft in neuartigen Anwendungen zum Einsatz kommen.^[17, 44, 45]

2.2.2. Nukleation und Wachstum nach LaMer

Die Synthese von monodispersen Nanopartikeln ist an verschiedene Bedingungen geknüpft. Schon 1950 formulierten LAMER und DINEGAR die entscheidende Bedingung, die zur Herstellung von monodispersen Schwefel-Hydrosolen aus angesäuerten Thiosulfatlösungen nötig war. Nukleation und Wachstum der Kolloide müssen getrennt ablaufen.^[46]

Zur theoretischen Beschreibung bedienen sie sich des LAMER-Diagramms (Abb. 2.2). Dieses ist in drei Phasen unterteilt. Die erste Phase ist die Anreicherungsphase. Aus den als Salz oder Organometallverbindung vorliegenden Edukten bilden sich durch Reduktion oder Zersetzung die Monomere. Deren Konzentration steigt während der Anreicherungsphase und überschreitet zunächst die Sättigungskonzentration. Diese ist stark von dem vorliegenden Lösungsmittel und der Stabilisierung der Monomere in ihm abhängig. Die Sättigungskonzentration ist jedoch üblicherweise sehr gering.^[41] Nach weiterer Erhöhung der Konzentration, und damit Übersättigung der Lösung, wird die kritische Nukleationskonzentration erreicht und die Anreicherungsphase ist beendet. Es folgt die Nukleationsphase. Die Monomere stehen im Gleichgewicht mit Ansammlungen, so genannten *clustern*, aus Atomen und auch Ionen. Diese erreichen dauerhaft stabile Größen und können

aus der Lösung ausfallen. Dadurch erniedrigt sich die Konzentration wieder und sinkt unter die kritische Nukleationskonzentration. Es erfolgt keine weitere Nukleation, sondern nur noch Wachstum. Ist die Nukleationsphase sehr kurz, so entstehen alle Keime in einem eng begrenzten Zeitrahmen und ihre Wachstumsphasen sind dementsprechend von sehr ähnlicher Dauer. Dies ist günstig für die Herstellung von monodispersen Kolloiden und wird daher häufig durch eine plötzliche, sehr hohe Übersättigung der Lösung, die zu einem kurzen explosionsartigen Nukleationsverlauf führt, bewusst herbeigeführt. In der abschließenden Wachstumsphase ist dann ein erneutes Überschreiten der kritischen Nukleationskonzentration unbedingt zu vermeiden.

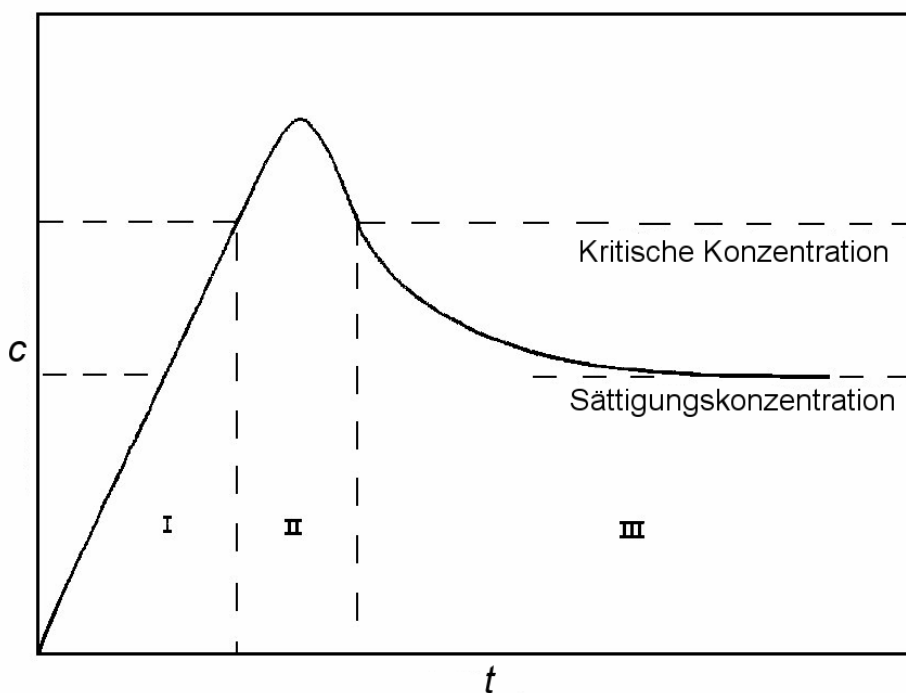


Abb. 2.2 LAMERS Modell zur Bildung monodisperser Systeme: I - Anreicherungsphase, II - Nukleationsphase, III - Wachstumsphase.^[46]

2.2.3. Homoatomare Nukleation

Die klassische Nukleationstheorie beschreibt Nukleation als Ausbilden einer neuen Phase innerhalb einer anderen. Es ist dabei unerheblich, welche Art von Phase sich in welcher anderen Phase bildet. Der klassischen Vorstellung entspricht im Wesentlichen die Ausbildung einer festen in einer flüssigen Phase, doch lassen sich die Ausbildung einer Gasblase in einer Flüssigkeit oder die Entstehung einer neuen festen Phase in einer anderen festen Phase nach den gleichen Prinzipien beschreiben.^[47]

Die Nukleation kann homogen oder heterogen erfolgen. Im heterogenen Fall ist mindestens eine weitere Spezies an der Nukleation beteiligt, z.B. Verunreinigungen. Homogene Nukleation findet ausschließlich in der homogenen Ausgangsphase statt. Die dafür notwendige Übersättigung kann neben der Zugabe der Edukte auch durch Unterkühlung der Lösung erfolgen.

Zunächst befinden sich die Monomere im Gleichgewicht mit *clustern*, können also an diese angelagert werden, sie aber auch wieder verlassen. Die klassische Nukleationstheorie basiert nun auf der Annahme, dass sich die kleinen Ansammlungen der neuen Phase wie Körper mit makroskopischer Ausdehnung verhalten. Da die neue Phase thermodynamisch stabiler ist als die Ausgangsphase, hat sie eine geringere freie Enthalpie pro Volumen. Allerdings erhöht die Erzeugung einer Phasengrenze die freie Energie um einen Betrag, der proportional zur Oberfläche der neuen Phase ist. Viele Nukleationskeime sind daher annähernd sphärisch, weil so die Oberfläche pro Volumen optimiert wird. Die freie Enthalpie eines Nukleationskeims ΔG_N lässt sich in diesem Fall wie folgt definieren.^[47]

$$\Delta G_N = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

r ist der Radius des Nukleationskeims, ΔG_V ist der Unterschied der freien Enthalpie der beteiligten Phasen im Festkörper pro Volumen und γ ist die freie Enthalpie pro Oberfläche und damit die Oberflächenspannung.^[48] ΔG_V entspricht für den Fall der Nukleation einer festen Phase aus einer übersättigten flüssigen Lösung der Gitterenergie der gebildeten festen Phase. Das bedeutet jedoch nicht, dass die gebildete feste Phase die thermodynamisch stabile Phase unter den gegebenen Umständen ist. Es genügt, wenn sie stabiler als die übersättigte Phase ist.^[49] ΔG_V steigt mit der thermischen Energie $k_B T$ und der Übersättigung S der Lösung und sinkt mit dem molekularen Volumen V des gebildeten Partikels.

$$\Delta G_V = \frac{3k_B T \ln(S)}{V} \quad (2.2)$$

Wenn Übersättigung vorliegt ($S > 1$), entsteht ein positives Maximum der freien Nukleationsenthalpie ΔG_N bei dem kritischen Radius r^* (Abb. 2.3). Diese maximale freie Enthalpie entspricht der Aktivierungsenergie der Nukleation ΔG^* .^[50]

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} = \frac{16\pi\gamma^3 V^2}{27[k_B T \ln(S)]} \quad (2.3)$$

Sie hängt stark von dem Druck und der Temperatur ab und wird sehr ungenau, wenn zwei Phasen sehr ähnliche freie Energien haben und ΔG_V daher gegen Null geht.

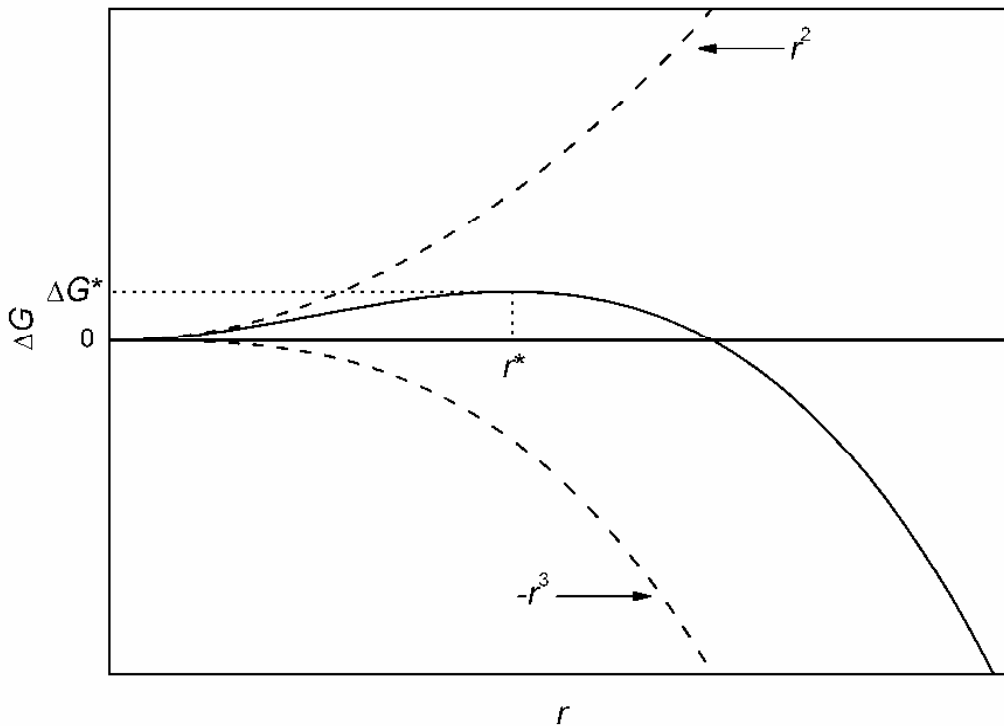


Abb. 2.3 Abhängigkeit der freien Enthalpie vom Partikelradius r .

Der kritische Radius r^* bei dieser Energiebarriere ΔG^* lässt sich errechnen, indem man die erste Ableitung von ΔG_N nach dem Radius r gleich Null setzt.^[51]

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (2.4)$$

Betrachtet man nun die Kurve in Abb. 2.3 wird ersichtlich, dass der Einfluss der Oberflächenspannung bei $r < r^*$ dominiert. Keime in diesem Größenbereich lösen sich also wieder auf. Dagegen dominiert bei $r > r^*$ der Einfluss der Gitterenergie und die Keime wachsen, um die freie Enthalpie weiter zu verringern. Der kritische Radius ist gerade der

Radius, an dem die Löslichkeit der Nanopartikel gleich der der Edukte ist. Daher fallen die Nanopartikel bei $r > r^*$ aus. Der kritische Radius und die Aktivierungsenergie der Nukleation steigen nach Gl. 2.2 und 2.3 mit der Oberflächenspannung und sinken bei größer werdender Temperatur und Übersättigung. Es werden so z.B. bei höherer Temperatur und stärkerer Übersättigung zum einen kleinere, zum anderen aber auch mehr Keime gebildet. Dies wird anhand der Nukleationsrate J_N noch deutlicher.^[52]

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

Der präexponentielle Faktor B_N hängt von verschiedenen Parametern, wie z.B. der zur Desolvatation der Atome benötigten Energie ab.

Viele dieser Parameter sind noch nicht experimentell zugänglich. So ist bisher keine Oberflächenspannung für Nanopartikelkeime gemessen worden. Sie dürfte aufgrund der großen Krümmung der Oberfläche aber stark von bisher angenommenen Werten für eine flache Oberfläche abweichen. Ähnlich ungenau abschätzbar sind die Konzentration der Atome und deren Diffusionskoeffizienten. Simulationen der Nukleation galten daher schon als erfolgreich, wenn ihre Abweichung vom Experiment nur wenige Größenordnungen betrug.^[47] Neuere Simulationen können die Experimente z.B. unter Beachtung der Koaleszenz von Nukleationskeimen und besseren Abschätzungen der physikalischen Parameter schon bis auf kleinere Abweichungen abbilden.^[53]

2.2.4. Heteroatomare Nukleation

Ist an der Nukleation nicht nur eine Atom- oder Ionensorte beteiligt, sondern mehrere, kann es zu einer Mischung oder Segregation der beteiligten Spezies in den Nukleationskeimen und auch Nanopartikeln kommen. Diese Effekte sind insbesondere für die in dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel der Legierung aus Eisen und Platin interessant.^[14, 18, 54]

Die Reduktion oder Zersetzung der beteiligten Ionen oder Metallorganyle kann sehr unterschiedlich und vor allen Dingen auch sehr unterschiedlich schnell verlaufen. Handelt es sich beispielsweise bei den beteiligten Metallen M und M' um ein edles und ein unedles Metall, so kann es zur Ausbildung eines Kerns aus dem edleren Metall kommen, da es leichter zu reduzieren ist als das unedle Metall. Dieser Kern wird dann mit einer Hülle des unedleren Metalls umgeben. Ist eine homogene Legierung gewünscht, muss eine gleichzeitige Freisetzung

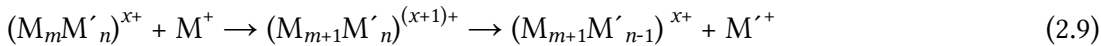
der Atomsorten erreicht werden. Geht man von Metallsalzen aus, können also zwei Reduktionen formuliert werden.^[55]



Die Reduktion von beteiligten Ionen höherer Ladung kann in mehreren Schritten erfolgen. Gleichzeitig müssen die Wachstumskeime nicht nur aus Atomen bestehen. Sie können sich auch mit Ionen bilden.^[56] Besitzen die an der Keimbildung beteiligten Metalle sehr unterschiedliche Reduktionspotentiale, kann es auch zu einem Elektronentransfer innerhalb der Keime kommen. Zusätzlich kann dann das unedlere Metall nach dem Elektronentransfer wieder als Ion in Lösung gehen.



Als Resultat verarmt ein sich bildender Keim so an dem unedleren Metall.



Das unedle Metall kann nach Verbrauch des edleren Metalls als Hülle auf den bereits bestehenden Keim aufwachsen und so ein Kern-Schale-Partikel (*core-shell particle*) bilden. Dasselbe Verhalten wird beobachtet, wenn die Geschwindigkeit der Reduktion geringer als die des Elektronentransfers ist, weil sich die Atome und Ionen im Keim nur sehr langsam mischen oder weil das Reduktionsmittel sehr schwach ist und so im Wesentlichen die edlere Komponente reduziert wird. Auch Übergänge zwischen vollständig gemischten und Kern-Schale Partikeln sind möglich, bei denen z.B. der Kern eine etwas andere Zusammensetzung als die Hülle aufweist.

Sind die Bedingungen für die Reduktion beider Metalle günstig, werden immer größere Nukleationskeime der Legierung aufgebaut und reduziert.



Überschreiten die Nukleationskeime die kritische Größe, folgt das Wachstum.

2.2.5. Wachstum

Für die Betrachtung des Wachstums wird zunächst erneut von homoatomaren metallischen Partikeln ausgegangen. Außerdem wird eine einzige Nukleationsphase angenommen. Koaleszenz der Partikel während der Wachstumsphase wird ausgeschlossen. Unter diesen Bedingungen werden noch vorliegenden Edukte nach Ende der Nukleation auf den schon vorhandenen Keimen aufwachsen.

Abb. 2.4 verdeutlicht die dem Wachstum zugrunde liegenden Abläufe. Die Edukte diffundieren im ersten Schritt aus der Lösung mit der Konzentration c_L zur Oberfläche der Partikel. Dieser Ablauf kann mit dem ersten FICKSCHEN Gesetz und der Diffusionskonstante D beschrieben werden. Die Monomerkonzentration an der Oberfläche wird als c_O bezeichnet. Die Edukte können nun mit dem Partikel reagieren und in dessen Kristallgitter eingebaut werden. Die zugehörige Reaktionsgeschwindigkeit wird über die Geschwindigkeitskonstante k_r definiert. Außerdem können Atome aus dem Partikel mit einer Geschwindigkeit bestimmt durch k_{des} in Lösung gehen.

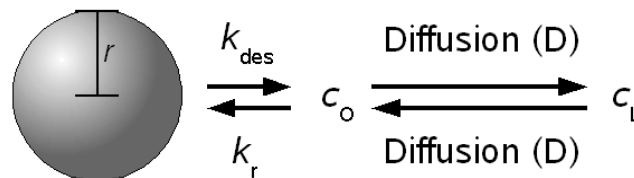


Abb. 2.4 Die das Partikelwachstum bestimmenden Prozesse sind die Diffusion der Edukte zum Partikel und deren Reaktion mit dem Partikel. k_{des} und k_r sind die Geschwindigkeitskonstanten von Desorption und Reaktion. c_O und c_L sind die Konzentrationen der Edukte auf der Oberfläche der Partikel und in der Lösung. D ist die Diffusionskonstante.^[53]

Das Ziel ist das Aufstellen einer Gleichung für die größenabhängige Wachstumsrate der Nanopartikel, die sowohl gilt, wenn die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, als auch, wenn dies die Reaktion auf der Oberfläche ist. Dazu wird neben dem ersten FICKSCHEN Gesetz noch die GIBBS-THOMSON-Gleichung herangezogen. Diese gilt für den Fall eines diffusionskontrollierten Prozesses. c_E ist die Eduktkonzentration an der Partikeloberfläche im Gleichgewicht für einen bestimmten Partikelradius r . c_∞ ist die Eduktkonzentration im

Gleichgewicht mit einer unendlich ausgedehnten flachen Oberfläche und V_E ist das molare Volumen des Edukts.^[57]

$$c_E = c_\infty \exp\left[\frac{2\gamma V_E}{rRT}\right] \quad (2.12)$$

Folgende Gleichung ergibt sich für die Änderung des Partikelradius.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_E \left(c_O - c_\infty \exp\left[\frac{2\gamma V_E}{rRT}\right] \right)}{\left(r + \frac{D}{k_r} \right)} \quad (2.13)$$

Das Verhältnis der Diffusionskonstante D und der Geschwindigkeitskonstante k_r bestimmt das Verhalten des Systems. Ist $k_r \ll D$, so ist das Wachstum reaktionskontrolliert. Wenn $k_r \gg D$ ist, dominiert die Diffusion. Während früher häufig von einem diffusionskontrollierten Nanopartikelwachstum ausgegangen worden ist, wird heute auch eine deutliche Reaktionskontrolle für wahrscheinlich gehalten.^[53] Eine Beurteilung ist über die dimensionslose DAMKÖHLER-Zahl ξ (Gl. 2.14) möglich.

$$\xi = \frac{D\phi}{k_r} \quad (2.14)$$

$$\phi = \frac{RT}{2\gamma V_M}$$

Ist $\xi \gg 1$, geht man von Reaktionskontrolle aus, während die Reaktion diffusionskontrolliert ist, wenn $\xi \ll 1$ ist.

Aus Gl. 2.13 ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeit des Wachstums vom Radius abhängt. Bei kleinen Radien ist die Entwicklung des Exponentialterms entscheidend und es kommt zu einem Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit, während bei größeren Radien der reziproke Einfluss dominiert und die Wachstumsrate sinkt. Diese Entwicklung kann leicht mit dem kritischen Radius in Verbindung gebracht werden (vgl. Gl. 2.4). Direkt nachdem der kritische Radius überschritten wurde, ist die freie Enthalpie des Keims und jetzt wachsenden Partikels ΔG_N hoch und strebt eine rasche Erniedrigung an. Dies liegt primär an ihrer hier im

Vergleich zur Gitterenergie noch sehr hohen Oberflächenenergie.^[51] Es kommt also zu Beginn der Wachstumsphase zu einer Fokussierung und damit Verengung der Partikelgrößenverteilung, da die kleinen Partikel schneller wachsen als die großen. Die enge Größenverteilung kann konserviert werden, indem man die Reaktion zu diesem Zeitpunkt abbricht. Es ist zudem möglich, den kritischen Radius r^* nach Gl. 2.4 durch erneute Zugabe von Edukten und damit einhergehender Erhöhung der Übersättigung S zu senken. Dadurch werden die Wachstumsgeschwindigkeiten angeglichen. Die Eduktkonzentration darf die Nukleationskonzentration nicht überschreiten, damit die Größenverteilung nicht defokussiert wird.

Sinkt die Eduktkonzentration durch das Wachstum, wird die Übersättigung S ebenfalls abgesenkt und der kritische Radius r^* steigt. Alle Partikel, deren Radius jetzt unter dem kritischen Radius liegt, beginnen sich aufzulösen. Die frei gewordenen Atome oder Ionen können auf größeren Partikeln aufwachsen und erhöhen deren Stabilität so weiter. Der treibende Faktor ist wieder der Unterschied der freien Enthalpie auf Grund der unterschiedlichen Oberflächenspannung. Dieser Prozess wird OSTWALD-Reifung genannt und führt zu einer Defokussierung der Größenverteilung.^[51, 53, 58]

OSTWALD-Reifung setzt voraus, dass die Bildung der Nanopartikel reversibel ist. Bei sehr hohen Gitterenergien ist dies jedoch nicht oder nur sehr begrenzt der Fall. So wird der kritische Radius auch bei sehr geringen Eduktkonzentrationen nicht erreicht und es kommt nicht zur OSTWALD-Reifung. Während die OSTWALD-Reifung für viele Halbleiternanopartikel erwiesen ist, tritt sie bei metallischen Nanopartikel normalerweise nicht auf.^[17]

Die Größe der Partikel wird hier allein durch das Verhältnis von Nukleation und Wachstum bestimmt (Abb. 2.5). Erfolgt die Nukleation, z.B. durch hohe Übersättigung der Edukte schnell, so werden viele Nukleationskeime gebildet auf denen nach der Nukleation die restlichen Edukte aufwachsen. Daher werden viele kleine Nanopartikel gebildet. Bei langsamer Nukleation werden bis zum Einsetzen des Wachstums jedoch nur wenige Keime gebildet, so dass schließlich wenige große Nanopartikel entstehen. Die Nukleationsrate kann über die Aktivierungsenergie nach Gl. 2.3 durch Erniedrigen der Temperatur sowie durch Verwendung eines schwachen Reduktionsmittels und einhergehender Verringerung der Übersättigung gesenkt werden. Möglich ist zudem zunächst nur eine kleine Menge der Edukte vorzulegen und so eine große Menge an Nukleationskeimen unmöglich zu machen. Schließlich ist auch eine Beeinflussung durch die Stabilisatoren erreichbar. Wenn diese die Reduktion oder Zersetzung der Edukte durch Komplexbildung erschweren, wird die Nukleation verlangsamt und der Nanopartikeldurchmesser steigt infolgedessen.

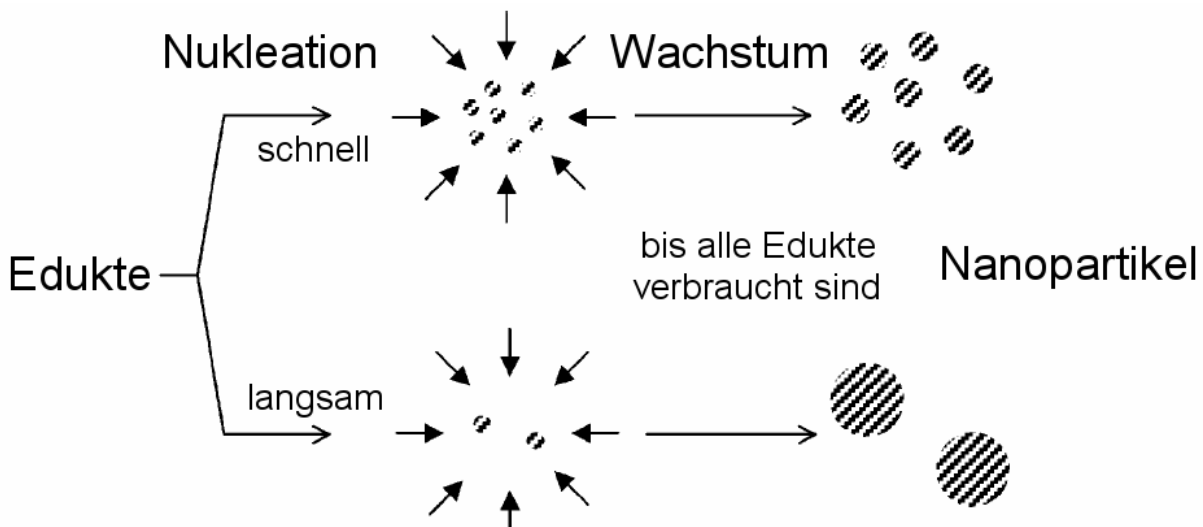


Abb. 2.5 Nukleation und Wachstum bei metallischen Nanopartikeln.^[17]

Insgesamt sind Nukleation und Wachstum stark kinetisch gesteuerte Prozesse und auch die finalen Nanopartikel sind im Allgemeinen nicht thermodynamisch stabil. Dies wird erst durch die Stabilisierung mit einer schützenden Hülle aus z.B. organischen Molekülen oder Matrizen oder einer stabilen anorganischen Hülle möglich. Ohne diese neigen Nanopartikel zur Agglomeration oder Oxidation. Sind in der Lösung stark an die Nanopartikeloberfläche bindende Moleküle vorhanden, kann damit das Wachstum der Nanopartikel behindert und die Größe so eingestellt werden.^[45] Günstig ist die Kombination eines schwach und eines stark bindenden Stabilisators.^[51] Auf diese Weise kann über das Verhältnis der Stabilisatoren nicht nur die Größe sondern häufig auch die Form der Partikel bestimmt werden, da die Stabilisatoren verschieden stark an unterschiedlichen Kristallflächen oder bei Legierungen unterschiedlichen Oberflächenatomen binden. Dies hat starken Einfluss auf die kinetischen Reaktionsbedingungen. Die Übersättigung und die Temperatur sind ebenfalls wichtige Faktoren. Durch genaue Kontrolle dieser Parameter werden so auch Formen zugänglich, die thermodynamisch noch ungünstiger sind als Nanopartikel an sich. Es kann das Zusammenwachsen mehrerer Partikel zu Stäbchen erreicht werden.^[59-61] Aber auch das gezielte, epitaktische Wachstum von Stäbchen,^[62, 63] *tri-* und *tetrapods* oder Sternen^[64] konnte gezeigt werden.^[65]

2.3. Experimenteller Teil

2.3.1. Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. Sie sind im Anhang mit ihren Sicherheitshinweisen aufgelistet.

2.3.2. Allgemeine Synthesevorschrift der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel

In einem 50 mL-Dreihalskolben mit Temperaturfühler, Dimrothkühler, Überdruckventil und Septum wurden 10 mL Diphenylether (DPE) und 0.043 g (0.166 mmol) 1,2-Hexadecandiol (HDD) vorgelegt (Abb. 2.6). Die Temperatur wurde unter Rühren auf 70 °C erhöht. Die Apparatur wurde konditioniert, indem sie abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff geflutet wurde. Dies geschah, um Spuren von Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Die Apparatur wurde dabei insgesamt 30 Minuten evakuiert.

In ein 4 mL-Präparateglas wurden 0.044 g (0.166 mmol) PtCl_2 (oder 0.065 mg (0.166 mmol) $\text{Pt}(\text{acac})_2$), 0.059 g (0.166 mmol) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 0.2 mL (0.666 mmol) Oleylamin (OA), 0.2 mL (0.666 mmol) Ölsäure (OAc) und 4 mL Diphenylether gegeben. Durch abwechselndes leichtes Erhitzen mit einem Heißluftföhn und Behandeln in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Super RK 106, 120 W) wurde aus der anfangs rötlich trüben Suspension eine rote Lösung erhalten.

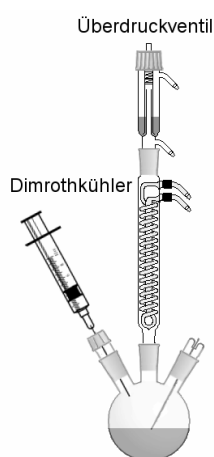


Abb. 2.6 Standardaufbau zur Nanopartikelsynthese nach Kapitel 2.2.2.

Nachdem die Temperatur im Kolben 265 °C erreicht hatte, wurde die rote Platin-Eisen-Lösung im Stoß injiziert. Sekunden nach der Injektion wechselte die Reaktionslösung ihre Farbe von rot nach schwarz.

Die Reaktionszeit betrug eine Stunde. Bei 10, 30, 60, 120, 180, 240, 360, 600, 1200, 1800 s wurden jeweils ~ 0.5 mL der Reaktionslösung mit einer wassergekühlten Pipette entnommen. Im Anschluss an die Reaktion wurde die kolloidale Lösung durch Entfernen des Heizmantels auf Raumtemperatur abgekühlt. Von den während der Reaktion entnommenen Lösungen und der abgekühlten finalen Reaktionslösung wurden je 200 µL für die UV-Vis-Messungen und die Pt-Analytik mit der Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS) entnommen. Die schwarze Nanopartikeldispersion wurde in ein Zentrifugenglas überführt und 30 mL Ethanol wurden als Fällungsmittel hinzugegeben. Es folgten zehn Minuten Zentrifugation bei 4500 U/min (3260 g) (Umdrehungen pro Minute – U/min). Der rötliche Überstand wurde entsorgt. Der Niederschlag wurde in 4 mL Hexan aufgenommen und mit zwei Tropfen (~ 30 µL) OA versetzt. Nach kurzer Behandlung im Ultraschallbad entstand eine klare schwarze kolloidale Lösung. Diese wurde zwei weitere Male wie oben gefällt und wieder gelöst, um schließlich die aufgereinigte Dispersion der Nanopartikel in Hexan zu erhalten. Diese wurde durch einen Rotilabo Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0.2 µm filtriert, um größere Agglomerate und Verunreinigungen zu entfernen.

In den folgenden Versuchsreihen wurde jeweils einer der Reaktionsparameter variiert, um den Einfluss auf die Nanopartikeleigenschaften zu untersuchen. Die restlichen Parameter wurden dagegen konstant gehalten.

2.3.3. Verhältnis von Eisen zu Platin

Das molare Verhältnis der beiden Metalledukte wurde zwischen 1:1 und 4:1 variiert. Dazu wurde die Menge an Fe(acac)₃ wie aus Tab. 2.1 ersichtlich erhöht.

Tab. 2.1 Verhältnis von Eisen zu Platin.

$n(\text{Fe}(\text{acac})_3):n(\text{Pt}(\text{acac})_2)$	1:1	2:1	3:1	4:1
$m(\text{Fe}(\text{acac})_3) / \text{mg}$	59	118	176	235

2.3.4. Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur wurde neben der Standardtemperatur von 265 °C auf 240, 220 und 200 °C eingestellt.

2.3.5. Reaktionszeit

Die Dauer der Reaktion wurde von einer Stunde auf 24 Stunden erhöht.

2.3.6. Änderung der Stabilisatorkonzentration

Zunächst wurde die Konzentration jeweils eines Stabilisators geändert. Dazu wurde das Verhältnis zwischen der eingesetzten molaren Menge an Stabilisator und $\text{Pt}(\text{acac})_2$ variiert. Die jeweiligen Verhältnisse und eingesetzten Volumina sind den Tabellen 2.2 für Oleylamin und 2.3 für Ölsäure zu entnehmen.

Tab. 2.2 Verhältnis von Oleylamin zu Platin.

$n(\text{Oleylamin}):n(\text{Pt}(\text{acac})_2)$	1:2	1:1	2:1	10:1
$V(\text{Oleylamin}) / \text{mL}$	0.1	0.2	0.4	2.0

Tab. 2.3 Verhältnis von Ölsäure zu Platin.

$n(\text{Ölsäure}):n(\text{Pt}(\text{acac})_2)$	1:2	1:1	2:1	10:1
$V(\text{Ölsäure}) / \text{mL}$	0.1	0.2	0.4	2.0

Zusätzlich wurde das molare Verhältnis beider Stabilisatoren gleichzeitig geändert (Tab. 2.4).

Tab. 2.4 Verhältnis von Ölsäure sowie Oleylamin zu Platin.

$n(\text{Ölsäure/Oleylamin}):n(\text{Pt}(\text{acac})_2)$	1:2	1:1	2:1	10:1
$V(\text{Ölsäure/Oleylamin}) / \text{mL}$	0.1	0.2	0.4	2.0

2.3.7. Änderung der Konzentration des Reduktionsmittels

Das molare Verhältnis des Reduktionsmittels 1,2-Hexadecandiol zu $\text{Pt}(\text{acac})_2$ wurde von 1:1 auf 10:1 erhöht. Die eingesetzten Mengen des 1,2-Hexadecandiols sowie die zugehörigen Verhältnisse sind Tab. 2.5 zu entnehmen.

Tab. 2.5 Verhältnis von 1,2-Hexadecandiol zu Platin.

$n(1,2\text{-Hexadecandiol}):n(\text{Pt}(\text{acac})_2)$	1:1	2:1	4:1	10:1
$m(1,2\text{-Hexadecandiol}) / \text{mg}$	43	86	192	430

2.3.8. Kontinuierliche Injektion

Die kontinuierliche Injektion basiert auf der Standardsynthese, jedoch wird zu einem variablen Zeitpunkt nach dem Start der eigentlichen Synthese mit der kontinuierlichen Addition weiterer Eduktlösung begonnen. Die Eduktlösung wird mit Hilfe einer Spritzenpumpe (Abb. 2.7) injiziert. Die Injektionsgeschwindigkeit ist dabei einstellbar. Durch die Zugabe der

Eduktlösung wird im günstigen Fall das Wachstum der Nanopartikel verlängert (vgl. Kap. 2.2.2).

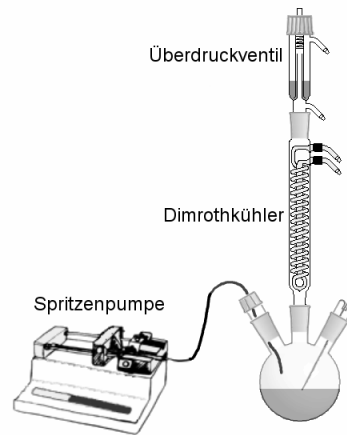


Abb. 2.7 Apparativer Aufbau für die kontinuierliche Injektion.

Es wurden Versuche mit zwei verschiedenen Injektionslösungen durchgeführt. Zunächst wurde eine Lösung aus 4 mL Diphenylether, 0,043 g (0,166 mmol) 1,2-Hexadecandiol, 0,044 g (0,166 mmol) PtCl_2 , 0,059 g (0,166 mmol) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, 0,2 mL (0,666 mmol) Oleylamin und 0,2 mL (0,666 mmol) Ölsäure in ein 4 mL-Präparateglas gegeben. Nach leichtem Erhitzen mit einem Heißluftföhn und kurzer Behandlung im Ultraschallbad ergab sich eine rote Lösung. Diese wurde mit einer Verzögerung von 30, 60 oder 180 s nach Start der Standardsynthese wie unter 2.3.2 und einer Injektionsgeschwindigkeit von 30, 60 oder 120 mL/h injiziert. Die Reaktionszeit betrug wie bei der Standardsynthese 60 min und die Aufarbeitung erfolgte analog. Dadurch wurde zu der ursprünglichen Menge an Edukten genau ein Äquivalent kontinuierlich hinzugefügt.

In einer zweiten Reihe wurde das Verhältnis der kontinuierlich injizierten Edukte zu den in der Standardsynthese verwendeten Edukten von 1:1 wie zuvor auf 4:1 erhöht. Dazu wurde die Standardsynthese unter Verwendung genau der halben Stoffmengen aller beteiligten Spezies durchgeführt. Gleichzeitig wurden für die zu injizierende Lösung genau die doppelten Stoffmengen der in der ersten Versuchsreihe injizierten Mengen verwendet. Die zweite Injektion erfolgte mit einer Verzögerung von 30, 90 und 240 s. Die Injektionsgeschwindigkeit betrug 60, 120 oder 240 mL/h. Bei einer Verzögerung von 90 s wurde zudem eine Injektion mit einer ansteigenden Injektionsgeschwindigkeit untersucht. Dazu wurde mit einer Injektionsgeschwindigkeit von 30 mL/h begonnen. Diese wurde nun alle 30 s um 30 mL/h erhöht, bis die Lösung vollständig injiziert war. Daraus ergab sich eine mittlere Injektionsgeschwindigkeit von 120 mL/h.

2.3.9. Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie wird im Allgemeinen zur Aufklärung der Kristallstruktur verwendet. Während die Reflexe im makroskopischen Festkörper sehr scharf sind, verbreitern sie sich bei Nanopartikeln mit kleiner werdendem Radius zunehmend. Bei der Interferenz der gebeugten Strahlen am makroskopischen Gitter verursacht schon eine kleine Abweichung vom Beugungswinkel des Maximums eine fast vollständige Auslöschung der Strahlen. Es findet sich zu jedem gebeugten Strahl periodisch wiederkehrend eine Ebene von der ein 180° phasenverschobener Strahl ausgeht. Diese Auslöschung findet wegen der geringeren Zahl der Netzebenen im Nanopartikel mit sinkender Größe immer weniger statt. Der Reflex wird breiter. Aufgrund dieses Zusammenhangs kann man nach DEBYE-SCHERRER^[66] eine Aussage über die Größe der kristallinen Domäne in den Nanopartikeln treffen.

Bei Nanopartikeln muss die Größe der kristallinen Domäne nicht der Partikelgröße entsprechen. Sie ist meist kleiner, da amorphe Bereiche an der Partikeloberfläche und Fehlstellen vermehrt auftreten. So ist die durch Pulver-Röntgendiffraktometrie bestimmte Größe meist etwas unter dem durch eine TEM-Aufnahme ermittelten Wert.

Für den Partikeldurchmesser d_p ergibt sich nach DEBYE-SCHERRER folgende Formel.^[66]

$$d_p = \frac{57.3\lambda K}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (2.15)$$

Dabei steht λ für die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, in diesem Fall 0.154 nm, $\beta_{1/2}$ ist die Halbwertsbreite des betrachteten Reflexes, angegeben in 2θ , und θ ist schließlich der Beugungswinkel des Reflexes, angegeben in Grad. Bei K handelt es sich um einen Formfaktor, der je nach Form der kristallinen Domäne zwischen 0.8 und 1.2 variiert und zudem von der Ebene abhängt, an der die Strahlung gestreut wird.^[67] Für sphärische Domänen beträgt dieser Wert 0.89.

Nach der Vegardschen Regel entwickelt sich die Gitterkonstante einer Legierung von zwei Metallen entsprechend ihrer Zusammensetzung. Der Reflex einer Fe₅₀Pt₅₀-Legierung sollte daher genau zwischen der Position der reinen Metalle mit der gleichen Kristallstruktur liegen. Abweichungen von dieser Abschätzung ergeben sich durch die Wechselwirkung der Atome miteinander und der damit einhergehenden Änderung der Atomradien.^[68, 69]

Das verwendete Gerät war ein Philipps X`Pert-Diffraktometer mit BRAGG-BRENTANO-Geometrie. Es wurde mit Kupfer-K α -Strahlung (U= 45 kV, I= 40 mA) gemessen. Die Probenvorbereitung erfolgte für die bei Raumtemperatur gemessenen Proben durch Auftropfen

der Probenlösung auf einen Siliziumträger. Nach Verdampfen des Lösungsmittels (Chloroform oder Hexan) konnte die Messung gestartet werden. Für die Messungen bei erhöhten Temperaturen und unter Formiergasatmosphäre (90% N_2 , 10 % H_2 , Westfalen Gas) wurde eine Chloroformlösung der Nanopartikel zunächst in eine 0.7 mm Quarzkapillare gefüllt. Die Kapillare wurde aufrecht stehend in den Trockenschrank bei 70 °C gestellt. Nachdem das Chloroform verdampft war, wurde der Vorgang bei Bedarf wiederholt. Wenn eine Füllhöhe in der Kapillare von ca. 5 mm erreicht war, wurde die Kapillare in ein Septum gesteckt und über eine Stickstoffkappe an einen Stickstoff-Vakuum-Verteiler angeschlossen. Es wurde dreimal evakuiert und mit Formiergas befüllt. Zuletzt wurde die Kapillare mit ~ 200 mbar Formiergas befüllt und abgeschmolzen. Die so erhaltene Kapillare von ca. 4 cm Länge wurde in das Heizelement Huber 670.3 eingesetzt und unter konstanter Rotation gemessen. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem High Temperature Controller Huber HTC 9634.

2.3.10. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)

Die in dieser Arbeit gezeigten TEM- und HRTEM-Aufnahmen (*high resolution transmission electron microscopy* – HRTEM) sowie die energiedispersiven röntgenspektroskopischen Messungen (*energy dispersive X-ray spectroscopy* – EDX) entstanden an einem Philips CM-300 UT Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV und einem EDAX DX4 Spektrometer. Als Elektronenquelle diente eine LaB_6 -Kathode. Es sind direkte Aufnahmen von anorganischen Materialien bis hin zu einer Auflösung von 0.17 nm möglich. Zur Aufnahme der Bilder wurde eine CCD-Kamera (Gatan 694) verwendet.

Außerdem wurde ein Jeol JEM-1011 Elektronenmikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV verwendet. Als Elektronenquelle diente auch hier eine LaB_6 -Kathode.

Die Probenvorbereitung für die Messungen erfolgte, indem zunächst wenige Tropfen der Probe in zwei mL Toluol aufgenommen wurden. Diese Lösung wurde auf ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz getropft und getrocknet.

2.3.11. Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (GF-AAS)

Zur Analyse wurden 200 μL der Reaktionslösung, die entweder zu bestimmten Zeitpunkten während oder nach der Reaktion entnommen worden waren, in ein 25 mL PTFE Zentrifugenglas überführt und mit Ethanol auf 20 mL aufgefüllt. Die entstandene Suspension wurde bei 5 °C und 20000 U/min (34882 g) für 20 Minuten zentrifugiert. Die überstehende

Lösung wurde mit den zur Nachspülung verwendeten *ca.* zwei mL Ethanol in ein weiteres Zentrifugenglas umgefüllt. Der Niederschlag wurde verworfen. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis nach der Zentrifugation kein Niederschlag mehr auftrat. Die erhaltenen Lösungen wurden bis zur Volumenkonstanz eingengt und mit Ethanol auf einen mL aufgefüllt.

Zur Erstellung der Kalibrierlösungen wurde zunächst eine der Reaktionslösung entsprechende Matrix hergestellt. Dazu wurden die zwanzigfachen Mengen an DPE, HDD, OA und OAc aus der Standardvorschrift in einem Kolben zusammengegeben, unter leichter Erwärmung gelöst und mit dem vierfachen Volumen (1152 mL) Ethanol aufgefüllt. Zusätzlich wurden in einem Kolben alle Bestandteile der Standardvorschrift inklusive der Edukte addiert, unter leichter Erhitzung und Behandlung im Ultraschallbad gelöst und mit dem vierfachen Volumen (57.6 mL) Ethanol aufgefüllt. Durch Verdünnen dieser Lösung mit der Matrix konnte eine Konzentrationsreihe zur Kalibrierung erstellt werden.

Die GF-AAS-Spektren (*graphite furnace atomic absorption spectrometry*) wurden an einem Perkin Elmer Zeeman 3030 GF-AAS-Spektrometer aufgenommen. Dazu wurden 20 μL der Analytlösungen mit 20 μL H_2O_2 (30 %) versetzt, um das Platin zu oxidieren.

Die Proben wurden in das Graphitrohr injiziert und zunächst für 60 s bei 120 °C getrocknet. Es folgte eine thermische Vorbehandlung bei 1000 °C für 10 s und die Atomisierung bei 2600 °C. Sofort nach der Atomisierung startete die Absorptionsmessung unter Verwendung einer Pt-Hohlkathodenlampe. Nach Abschluss der Messung wurde das Graphitrohr durch Erhitzen auf 2650 °C für drei Sekunden gereinigt.

2.3.12. UV-Vis-Spektrometrie

200 μL der zu untersuchenden Lösung wurden in einer Quarzküvette mit einer optischen Weglänge von einem cm mit drei mL Chloroform verdünnt. Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit einem Cary 50 UV-Vis-Spektrometer.

2.4. Ergebnisse und Diskussion

PtCl_2 wurde ausgewählt, weil es leicht mit Aminen komplexiert werden kann. Bei $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ist dies wegen der zweifachen Koordinierung mit dem Pentandionatchelatliganden zunächst nicht möglich. Das $\text{Pt}(\text{acac})_2$ kann zudem durch Protonierung des Pentandionats leicht destabilisiert werden. Durch eine bessere Stabilisierung sollte also eine langsamere Nukleationsrate und daher ein größerer Partikeldurchmesser erreicht werden. Des Weiteren sollte die

Komplexierung mit den langkettigen Aminen die Lösung des PtCl_2 in Diphenylether ermöglichen. In reinem Diphenylether ist dies nicht möglich, während $\text{Pt}(\text{acac})_2$ unter leichter Erwärmung löslich ist. Bei Zugabe einer ausreichenden Menge von Oleylamin oder Hexadecylamin zur Suspension von PtCl_2 in DPE bildet sich nach leichtem Erwärmen und Behandlung im Ultraschallbad für ~ 30 Minuten eine gelbe Lösung.

Wird die Synthese unter Standardbedingungen durchgeführt, erhält man 3.8 nm große $\text{Fe}_{19}\text{Pt}_{81}$ -Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung und einer Standardabweichung von 10 – 15 %. TEM-Aufnahmen zeigen kubisch flächenzentrierte Überstrukturen der Partikel auf den Kohlefilmen.

Der Eisengehalt der Partikel schwankt zwischen einzelnen Partikeln. Werden Ansammlungen von weniger als zehn Partikeln durch EDX analysiert, findet man Abweichungen des Eisengehalts von bis zu 7 %. Dieser Wert liegt über der zu erwartenden Messungsgenauigkeit der EDX von bis zu 5 %. Einzelne Partikel weichen wahrscheinlich noch stärker von dem Mittelwert ab.

2.4.1. Änderung der Stabilisatorkonzentration

Zunächst wurden die Mengen beider Stabilisatoren gleichzeitig erhöht (Tab. 2.6). Entsprechend des theoretischen Modells (vgl. Kap. 2.2.5) wird der Durchmesser der Nanopartikel mit steigenden Stabilisatormengen größer.^[70] Die mit je 3.333 mmol der Stabilisatoren synthetisierten Nanopartikel wiesen eine stark unregelmäßige, oft eckige Form auf. Zusätzlich tritt eine starke Diskrepanz zwischen den durch TEM und XRD gemessenen Durchmessern auf. Der geringere Durchmesser aus der XRD-Messung weist auf polykristalline Partikel hin. Zur Bestimmung des Partikeldurchmessers mit Hilfe der TEM-Bilder wurden jeweils *ca.* ~1000 Partikel mit dem Programm ImageJ ausgewertet.

Tab. 2.6 Änderung der Stabilisatormengen von Ölsäure und Oleylamin gleichzeitig. Einge­tragen sind die jeweiligen Stoffmengen der beiden Stabilisatoren Ölsäure und Oleylamin $n(\text{OAc/OA})$ und ihr Verhältnis zur eingesetzten Platinmenge $n(\text{Pt})$, die Position des {111}-Reflexes von FePt, die durch XRD und TEM bestimmten Partikeldurchmesser $d(\text{XRD})$ und $d(\text{TEM})$, die Standardabweichung des durch TEM ermittelten Durchmessers $sd(\text{TEM})$ sowie der durch EDX bestimmte Eisengehalt Fe(EDX).

$n(\text{OAc/OA})$	$n(\text{OAc/OA}):n(\text{Pt})$	$2\theta(\text{FePt}\{111\})$	$d(\text{XRD})$	$d(\text{TEM})$	$sd(\text{TEM})$	Fe(EDX)
/mmol		/°	/nm	/nm	/nm	/%
0.333	2	40.1	2.3	2.3	0.2	18
0.666	4	40.2	2.4	3.8	0.6	19
1.333	8	40.1	2.8	4.1	0.7	18
3.333	20	40.1	5.0	7.9	1.1	20

2.4.2. Änderung der Ölsäurekonzentration

Eine Erhöhung der Menge der Ölsäure, während die Menge des Oleylamins stabil gehalten wird, führt zu einer besseren Stabilisierung des Eisens in Lösung und setzt damit die Reaktivität des Eisens herab. Daher sinkt sowohl der Eisenanteil als auch die Größe der Partikel mit steigender Menge an Ölsäure (Tab. 2.7). Eine Bildung von Eisenoxidpartikeln konnte unter den untersuchten Bedingungen nicht beobachtet werden.

Tab. 2.7 Änderung der Menge von Ölsäure.

$n(\text{OAc})$	$n(\text{OAc}):n(\text{Pt})$	$2\theta(\text{FePt}\{111\})$	$d(\text{XRD})$	$d(\text{TEM})$	$sd(\text{TEM})$	Fe(EDX)
/mmol		/°	/nm	/nm	/nm	/%
0.333	2	40.4	2.3	4.0	0.6	29
0.666	4	40.2	2.4	3.8	0.6	19
1.333	8	40.2	2.5	3.7	0.5	19
3.333	20	39.8	2.5	3.4	0.4	8

2.4.3. Änderung der Oleylaminkonzentration

Im Gegensatz zum Einfluss der Ölsäure führt eine Erhöhung der Menge des verwendeten Oleylamins zu einem erhöhten Durchmesser der FePt-Nanopartikel und einem steigenden Eisengehalt (Tab. 2.8). Der Einfluss auf den Partikeldurchmesser ist deutlich größer als bei der Variation der Menge der Ölsäure. Dies ist zusammen mit dem Einfluss auf die Zusammensetzung ein starker Hinweis auf eine dominierende Rolle von platinreichen Keimen während der Nukleation.^[18] Allgemein ist der Einfluss der Stabilisatoren auf die Partikelgröße bei der Verwendung von PtCl₂ deutlich größer als bei allen anderen Synthesen unter

Verwendung von Pt(acac)₂ und Fe(acac)₃ oder Fe(acac)₂. Dies wird wieder auf die bessere Komplexierung des Platins zurückgeführt.

Tab. 2.8 Änderung der Menge von Oleylamin.

$n(\text{OA})$	$n(\text{OA}):n(\text{Pt})$	$2\theta(\text{FePt}\{111\})$	$d(\text{XRD})$	$d(\text{TEM})$	$sd(\text{TEM})$	Fe(EDX)
/mmol		/°	/nm	/nm	/nm	/%
0.333	2	39.9	2.3	3.4	0.7	11
0.666	4	40.2	2.4	3.8	0.6	19
1.333	8	40.2	2.7	4.5	0.8	21
3.333	20	40.4	3.7	8.7	1.4	30

2.4.4. Änderung der Konzentration des Reduktionsmittels

Wird mehr Reduktionsmittel verwendet, so sinkt der Durchmesser der Partikel und der Eisengehalt steigt leicht (Tab. 2.9). Dies ist ebenfalls im Einklang mit der Theorie, da die erhöhte Reduktionsmittelmenge zu einer Erhöhung der Nukleationsgeschwindigkeit führt (vgl. Kap. 2.2.5). Zusätzlich können die Fe³⁺-Ionen besser reduziert werden und werden so vermehrt in den Partikeln eingebaut.

Tab. 2.9 Änderung der Menge des Hexadecandiol.

$n(\text{HDD})$	$n(\text{HDD}):n(\text{Pt})$	$2\theta(\text{FePt}\{111\})$	$d(\text{XRD})$	$d(\text{TEM})$	$sd(\text{TEM})$	Fe(EDX)
/mmol		/°	/nm	/nm	/nm	/%
0.166	1	40.2	2.4	3.8	0.6	19
0.333	2	40.4	2.0	3.1	0.4	26
0.666	4	40.5	1.8	2.7	0.3	26
1.666	10	40.5	1.4	2.1	0.2	27

2.4.5. Einfluss der Menge des Fe(acac)₃, der Temperatur und der Reaktionsdauer

Die Verwendung der doppelten, dreifachen und vierfachen Eisenmenge führt zwar zu einer Erhöhung des Eisengehalts der Partikel und Werte von 50 % und mehr sind erreichbar, aber die Position des {111}-Reflexes von FePt bleibt gleich, während sie nach der Vegardschen Regel bei einer homogenen Legierung hätte steigen müssen. Daher ist von einer Kern-Schale-Struktur auszugehen. Abb. 2.9 zeigt ein TEM-Bild von Fe₄₉Pt₅₁-Partikeln, die mit einem Verhältnis von Fe(acac)₃ zu Pt(acac)₂ von 3:1 hergestellt wurden. Sie sind von einem helleren Bereich umgeben. Dieser wird als Eisenoxidhülle interpretiert.

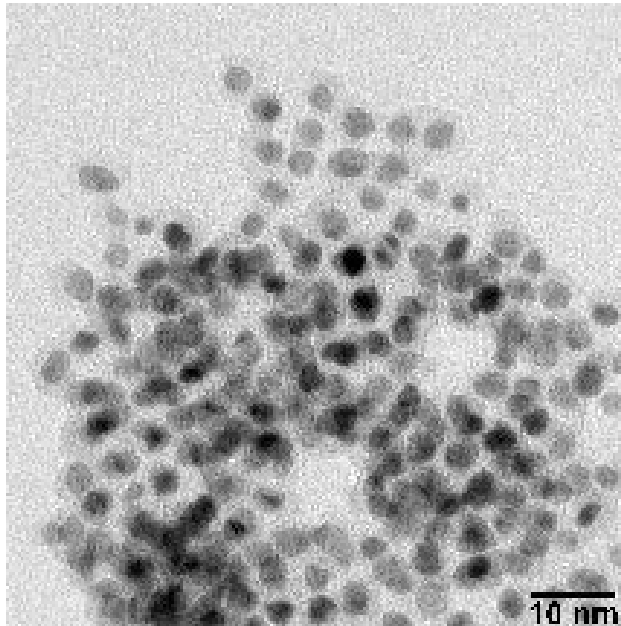


Abb. 2.9 TEM-Aufnahme von $\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$ -Partikeln mit einer Kern-Schale-Struktur.

Eine Variation der Reaktionstemperatur zwischen 200 und 265 °C ergab keine signifikanten Änderungen der Partikeleigenschaften. Ebenso wenig hatte die Erhöhung der Reaktionsdauer einen signifikanten Effekt.

2.4.6. Untersuchung der Kinetik der Nukleation und des Wachstums

Um einen Einblick in die Nukleation und das Wachstum der FePt-Nanopartikel zu gewinnen, wurden einige kinetische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden während der Reaktion zu verschiedenen Zeitpunkten Proben aus der Reaktionslösung entnommen und die Größe der Partikel wurde mit Hilfe des TEMs bestimmt. Gleichzeitig wurde die Menge an nicht reagierten Platinedukten durch GF-AAS festgestellt. UV-Vis-Spektren der Proben wurden aufgenommen, um die Verdunklung der Lösung während der Reaktion verfolgen zu können (Abb. 2.10). Die Verdunklung der Lösung kann Aufschluss über die Geschwindigkeit der Reaktion geben.

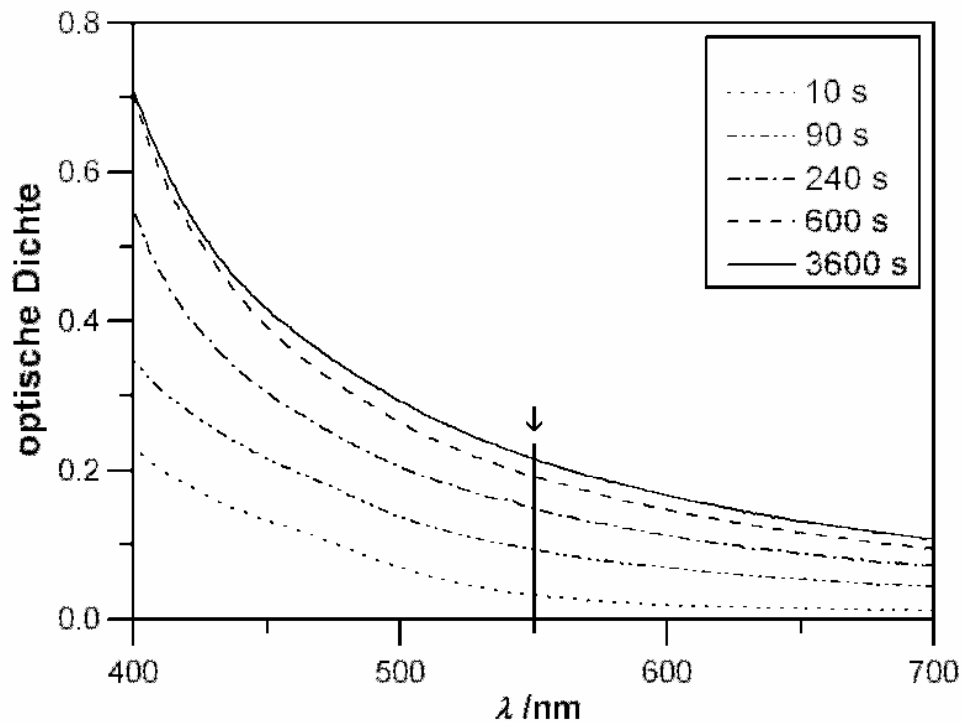


Abb. 2.10 UV-Vis-Absorptionsspektren der verdünnten Reaktionslösung zu verschiedenen Zeitpunkten. Der Pfeil markiert die Wellenlänge, die zur Bestimmung der optischen Dichte in Abb. 2.11 verwendet wurde.

Da die Absorption des Lichts durch Übergänge innerhalb der kontinuierlichen metallischen Bänder zustande kommt, sind keine charakteristischen Maxima zu erkennen. In frühen Reaktionsstadien ist eine schwache Schulter in der Absorption zwischen 400 und 500 nm zu erkennen, die unreaktierten Edukten zuzuordnen ist. Man kann daher die optische Dichte bei großen Wellenlängen, z.B. 550 nm, direkt mit der Menge an reduziertem FePt korrelieren.

Abb. 2.10 zeigt die zeitliche Entwicklung der normalisierten optischen Dichte bei 550 nm während der Reaktion unter Verwendung von PtCl_2 und $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Der Anstieg der optischen Dichte ist im Fall von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ viel höher als im Fall von PtCl_2 und zeigt damit die geringere Reaktivität des letzteren. Die Reaktion ist bei Verwendung des $\text{Pt}(\text{acac})_2$ nach etwa zwei Minuten beendet, während es bei Verwendung von PtCl_2 etwa 10 Minuten dauert bis die optische Dichte konstant ist. Der leichte Anstieg der optischen Dichte im weiteren Verlauf der Reaktion ist durch Nebenreaktionen des Lösungsmittels und der darin vorliegenden organischen Moleküle begründet.

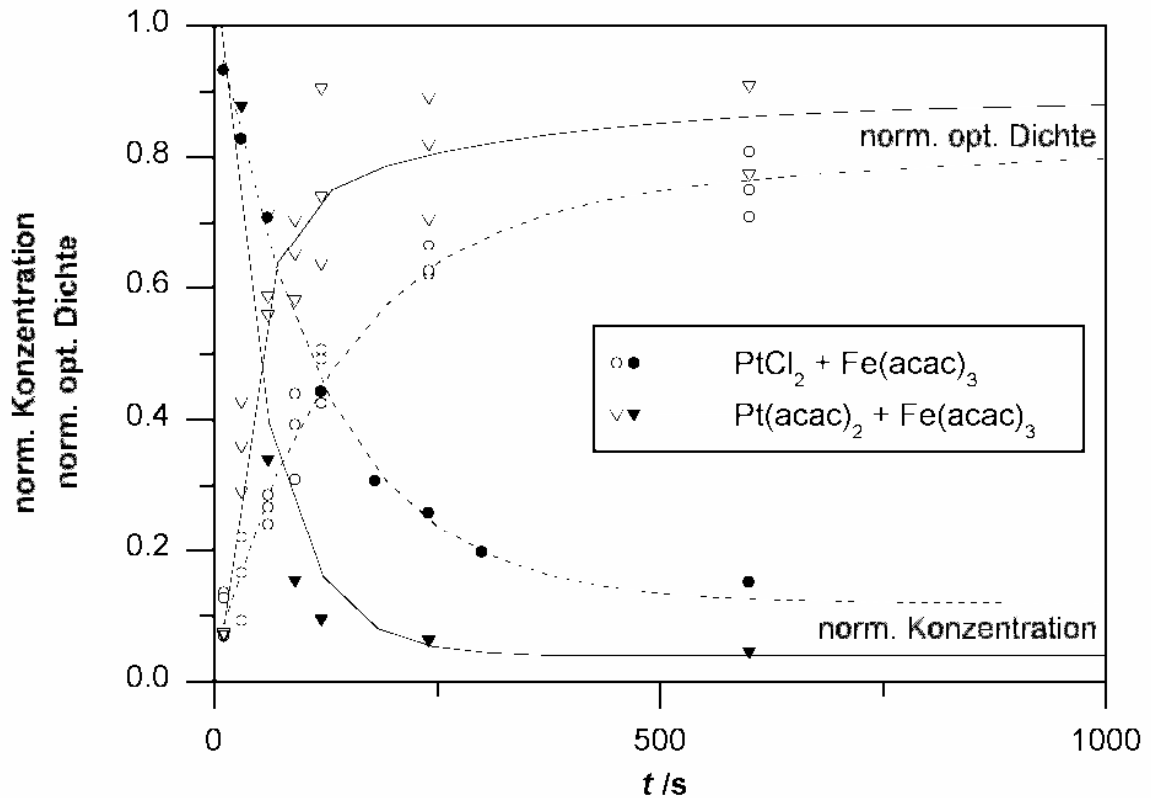


Abb. 2.11 Normalisierte optische Dichte und normalisierte Platinkonzentration während der Reaktion. Ausgefüllte Symbole sind Konzentrationsdaten, leere Symbole sind Absorptionsdaten.

Abb. 2.11 zeigt außerdem die durch GF-AAS bestimmte normalisierte Platinkonzentration. Wie erwartet, verhalten sich die korrespondierenden Kurven wie Bild und Spiegelbild, abgesehen von einer kleinen Restmenge an Platin bei längeren Reaktionszeiten. Es ist nicht feststellbar, ob das Platin noch als unreaktiertes Edukt oder als kleine Platinkerne vorliegt, die nicht ausgefällt werden konnten.

Anhand der Entwicklung der Platinkonzentrationen für die Reaktion mit PtCl_2 und $\text{Pt}(\text{acac})_2$ kann die Reaktionsordnung des Partikelwachstums bestimmt werden. Dazu wurde in Abb. 2.12 die Reaktionszeit t gegen den natürlichen Logarithmus der Platinkonzentration zum Zeitpunkt t (c_t) abzüglich der Platinkonzentration am Ende der Reaktion (c_e) aufgetragen. Es wurde dabei jeweils nur der Zeitraum berücksichtigt, in dem nach Abb. 2.11 noch Eduktverbrauch und damit Partikelwachstum stattfand. Bei Vorliegen einer Reaktion erster Ordnung sollte diese Auftragung eine Gerade mit der Geschwindigkeitskonstanten k_t als Steigung ergeben. Abb. 2.12 zeigt, dass dies für beide Platinedukte der Fall ist (Gl. 2.16).

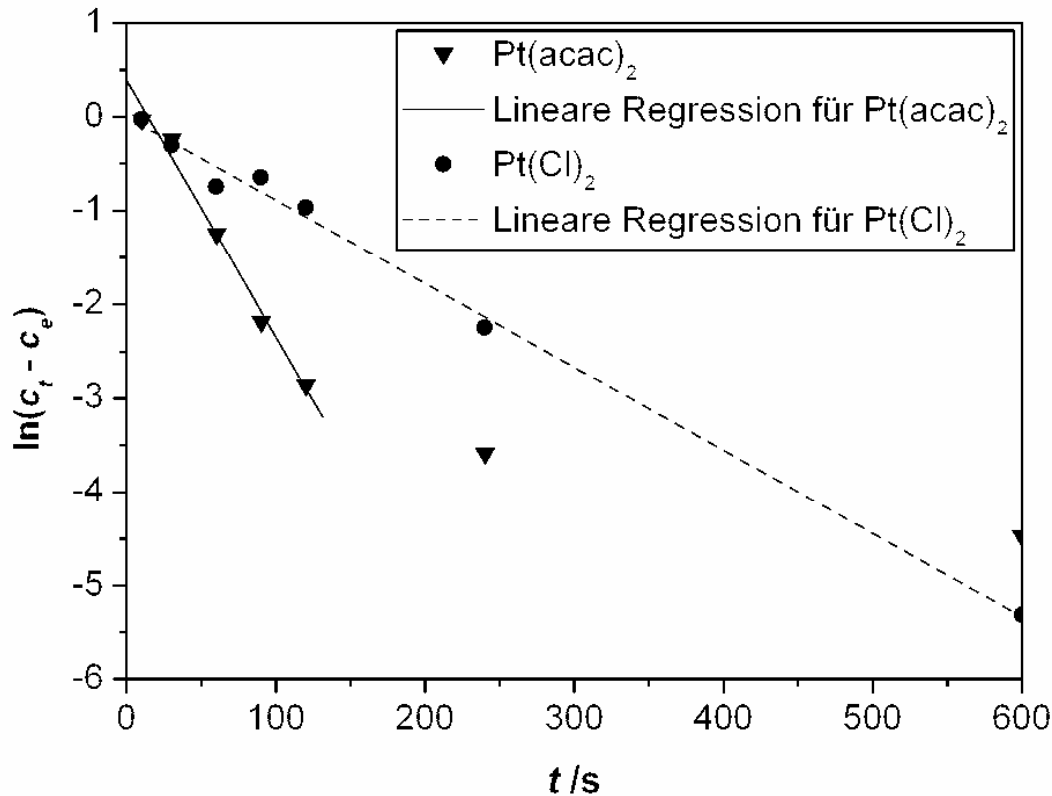


Abb. 2.12 Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung durch Auftragen der Reaktionszeit t gegen den natürlichen Logarithmus der Platinkonzentration zum Zeitpunkt t (c_t) abzüglich der Platinkonzentration am Ende der Reaktion (c_e).

$$\frac{d[\text{Pt}]}{dt} = -k_r \cdot [\text{Pt}] \quad (2.16)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten für das Wachstum der Partikel haben ein entgegengesetztes Vorzeichen wie die Geschwindigkeiten des Platineduktverbrauchs und betragen $k_r(\text{PtCl}_2) = 0.0089 \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.995$) und $k_r(\text{Pt}(\text{acac})_2) = 0.0273 \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.988$). Sie belegen erneut die höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Fall des Einsatzes von $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

Um zu ermitteln, ob das Wachstum durch die Diffusion der Edukte zu den Partikeln oder die Reduktion und Anlagerung der Edukte an Partikeln kontrolliert wird, wurde die DAMKÖHLER-Zahl für beide Edukte errechnet (vgl. Kap. 2.2.5). Dabei wurden die Werte für die Oberflächenspannung γ und die Diffusionskonstante D aus der Literatur zur Bildung von CdSe-Nanopartikeln übernommen. Die Ermittlung dieser Werte stellt ein erhebliches Problem

bei der Bestimmung der Reaktionskontrolle dar. Mit den hier angenommenen Werten von $\gamma \sim 1 \text{ J/m}^2$ und $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ konnte die Nukleation und das Wachstum von CdSe-Nanopartikeln bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für verschiedene Stabilisatorkonzentrationen jedoch sehr präzise simuliert werden, so dass davon ausgegangen wird, dass realistische Werte für FePt-Nanopartikel in ähnlichen Größenordnungen liegen.^[53] Das molare Volumen V_M von $\text{Fe}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Nanopartikeln beträgt $\sim 8.678 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 2.14. Für den Fall von PtCl_2 wurde eine DAMKÖHLER-Zahl von $\xi(\text{PtCl}_2) = 2.90 \cdot 10^6$ ermittelt. Bei Einsatz von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ergab sich $\xi(\text{Pt}(\text{acac})_2) = 0.94 \cdot 10^6$. In beiden Fällen ist $\xi \gg 1$. Dies ist ein Hinweis auf ein reaktionskontrolliertes Wachstum. Für das Eisen dürfte die DAMKÖHLER-Zahl auf Grund der geringeren Geschwindigkeitskonstante kleiner sein. Da die Partikel jedoch zu einem großen Teil aus Platin bestehen, sollte der Einfluss auf die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit wenig ausgeprägt sein.

Wenn man die optische Dichte bei 550 nm und 1200 s als Endpunkt des Wachstums annimmt, kann man mit der finalen Größe von 3.8 nm über den aus der optischen Dichte bestimmten Umsatz auf die Größe der FePt-Nanopartikel während der Reaktion zurückschließen. Man geht dazu von einer einzigen kurzen abgeschlossenen Nukleationsphase zu Beginn der Reaktion aus und arbeitet mit dem LAMBERT-BEERSCHEN Gesetz. Die kalkulierten Durchmesser sind in Abb. 2.13 mit den experimentell bestimmten Durchmessern gegen die Zeit aufgetragen. Die Übereinstimmung ist sehr gut. Beim Auftreten von OSTWALD-Reifung würde die Annahme einer konstanten Partikelmenge nicht gelten, sondern die Menge der Partikel würde sich im späteren Verlauf der Reaktion verringern. Dadurch würde der experimentell gefundene Durchmesser in diesem Bereich steigen, während der berechnete Durchmesser konstant bleibt. Da dies nicht der Fall ist, kann das Auftreten von OSTWALD-Reifung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ausgeschlossen werden.

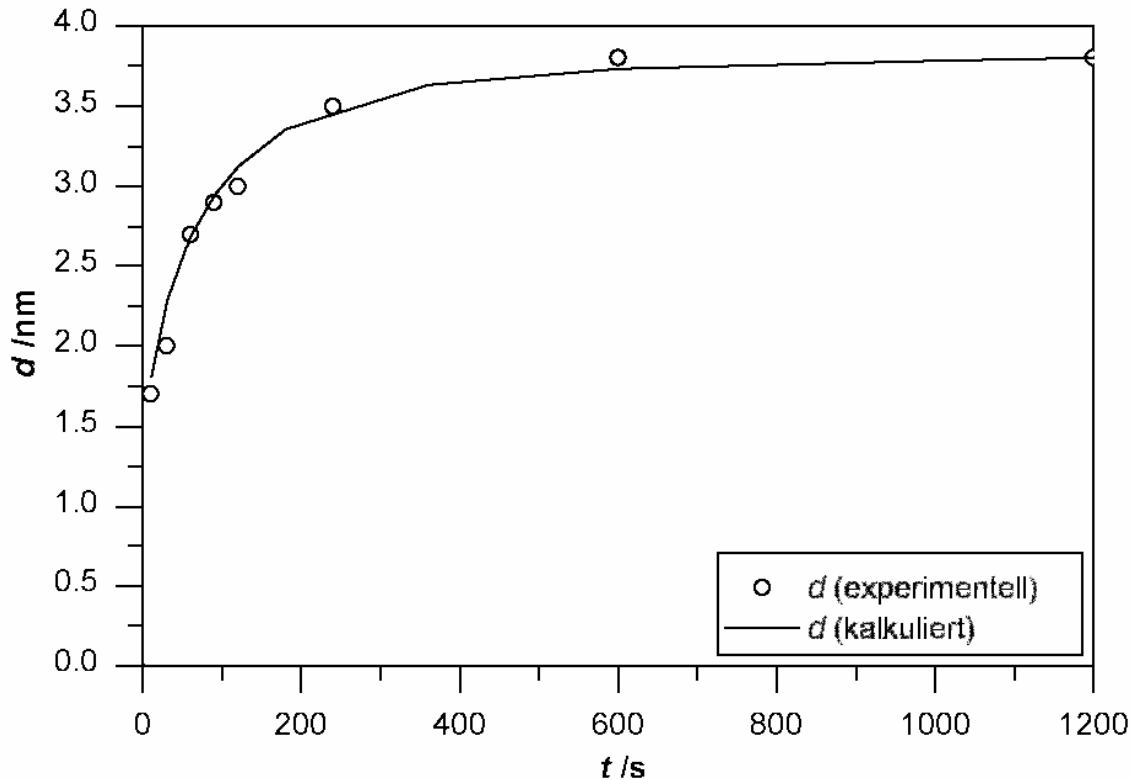


Abb. 2.13 Kalkulierte und experimentell mit Hilfe des TEMs bestimmte FePt-Partikeldurchmesser d während der Reaktion mit PtCl_2 .

Der finale Durchmesser der FePt-Partikel, die mit $\text{Pt}(\text{acac})_2$ unter sonst identischen Bedingungen synthetisiert wurden, beträgt dagegen nur 1.7 nm. Es ist daher ersichtlich, dass sowohl Nukleation als auch Wachstum durch die verminderte Reaktivität des PtCl_2 beeinflusst werden konnten. Dabei hat die Verlängerung der Nukleationsphase den entscheidenden Einfluss, weil dadurch weniger Nukleationskeime und so größere Partikel entstehen.

Noch größere Partikel könnten durch Anwendung einer mehrfachen Injektion von Edukten während der Reaktion erhalten werden.^[1, 70] Dies war für diese Synthesvorschrift jedoch nicht möglich. Verschiedene Reaktionsbedingungen und Injektionsabfolgen wurden getestet. Sie lieferten jedoch alle nur eine breitere Größenverteilung der Partikel, während keine Erhöhung des durchschnittlichen Durchmessers nachweisbar war.

Der Grund dafür kann mit Hilfe von LAMERS Gesetz verstanden werden.^[46] Wenn die Konzentration der Monomere nach einer Injektion von zusätzlichen Edukten zu stark ansteigt, wird die kritische Nukleationskonzentration überschritten und es kommt zu einer sekundären Nukleation. Dadurch wird die Größenverteilung defokussiert. Um dies zu verhindern, muss die Konzentration der reduzierten Edukte daher immer unter der kritischen Nukleationskonzentration bleiben.

Ein weiteres Hindernis des Wachstums kann durch eine während der Reaktion abnehmende Reaktivität der Partikeloberfläche entstehen. Solch eine Passivierung der Oberfläche kann durch Bildung von stabilen Kristallflächen oder einer dichten Belegung der Oberfläche mit Stabilisatormolekülen auftreten. Wird weitere Anlagerung von Monomer dadurch unmöglich, steigt die Konzentration der reduzierten Edukte wieder über die kritische Nukleationskonzentration.

2.4.7. Kontinuierliche Injektion

Die gerade genannten Einschränkungen können durch eine kontinuierliche Injektion der Metalledukte nach der primären Nukleation umgangen werden. Während dieser Experimente wurden die Verzögerung der kontinuierlichen Injektion gegenüber der primären Injektion, die injizierte Eduktmenge und die Geschwindigkeit der Injektion variiert.

Abb. 2.14 zeigt mehrere mögliche Szenarien. Die breite durchgezogene Linie zeigt den Konzentrationsverlauf bei Vorliegen einer einzigen Nukleationsphase wie in LAMERS Modell. Die gepunktete Linie entspricht einer kontinuierlichen Injektion, die zu früh gestartet wurde, also bevor die erste Nukleationsphase beendet war. Die Injektion erhöht die Konzentration der reduzierten Edukte, während diese immer noch über der kritischen Nukleationskonzentration liegt und verstärkt so die Nukleationsphase. Ein solcher Ablauf sollte nicht zu einem relevanten Anstieg des Partikeldurchmessers führen. Die gestrichelte Linie mit drei Punkten zeigt eine kontinuierliche Injektion, die zur richtigen Zeit gestartet wurde, aber zu schnell ablief. Dadurch stieg die Konzentration zu schnell an und die kritische Nukleationskonzentration wurde ein zweites Mal überschritten. Diese zweite Nukleationsphase sollte daher zu einer höheren Polydispersität und nicht zu größeren Nanopartikeln führen.

Die einfach gepunktete Linie zeigt den Fall, bei dem die Verzögerung und Geschwindigkeit der Injektion richtig gewählt wurden. Die kontinuierlich injizierten Edukte wachsen auf die schon existierenden Nanopartikel auf und die maximal erreichbare Größe sollte einfach vorhersagbar sein, da die gleiche Menge der beiden Metalledukte reduziert wird, wie bei der ersten Partikelbildung.

Startet man die kontinuierliche Injektion zu spät, wie im Fall der gestrichelten Linie, ist die Reaktivität der Oberfläche schon zu stark abgesunken. In diesem Fall reichern sich die reduzierten Edukte wieder in der Lösung an, die kritische Nukleationskonzentration wird ein weiteres Mal überschritten und eine sekundäre Nukleation tritt auf.

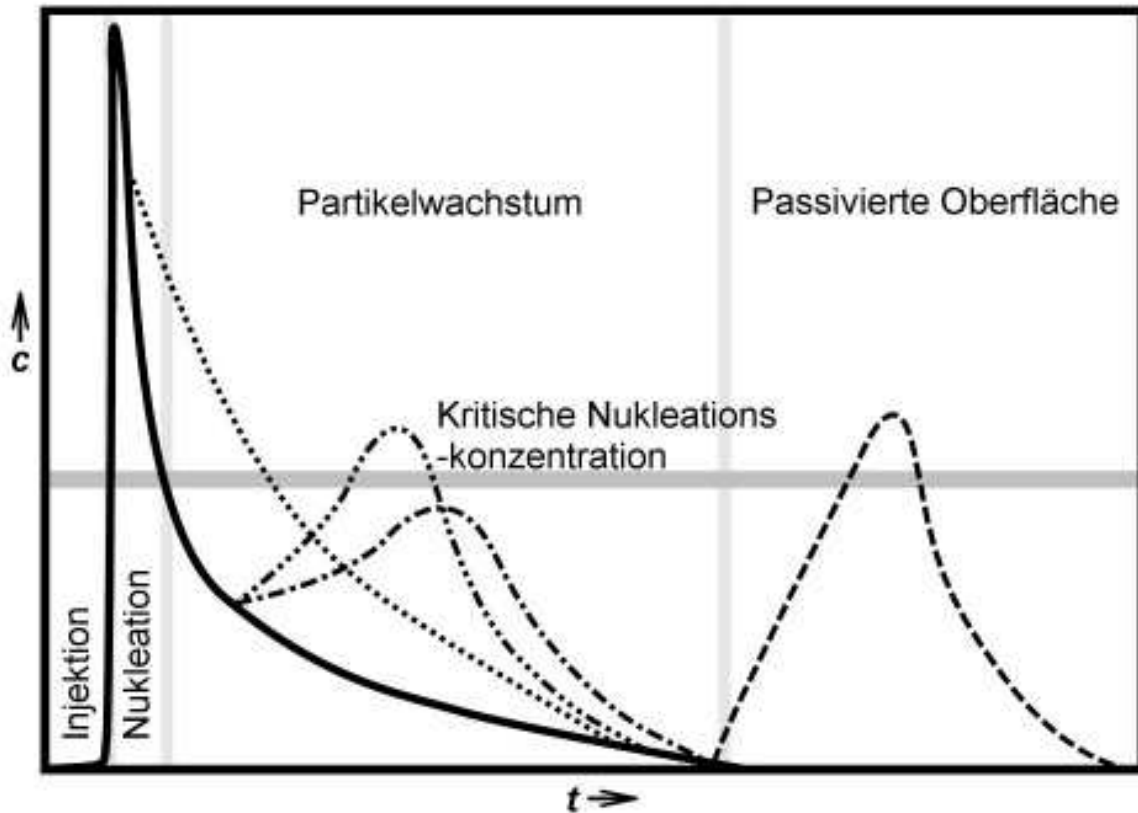


Abb. 2.14 Verschiedene Szenarien zum Ablauf der kontinuierlichen Injektion. Die starke durchgezogene Linie zeigt einen Reaktionsverlauf mit einer einzigen Nukleationsphase ohne zusätzliche Injektion. Die anderen Linien zeigen Reaktionen mit zusätzlichen kontinuierlichen Injektionen, die zu früh (gepunktet) oder zu spät (gestrichelt) gestartet wurden oder zu schnell (dreifach gepunktet) oder ideal (Strich-Punkt) durchgeführt wurden.

2.4.7.1. Kontinuierliche Injektion eines Eduktäquivalents

In der ersten Reihe von Experimenten wurde jeweils ein Äquivalent der Metalledukte injiziert, um das im vorangegangenen Abschnitt aufgestellte Modell zu überprüfen und die für das Wachstum zu größeren Partikeln geeigneten Parameter zu finden. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.15 und Tab. 2.10 zusammengefasst und können mit dem ohne zusätzliche kontinuierliche Injektion erhaltenen Durchmesser von 3.8 ± 0.6 nm verglichen werden.

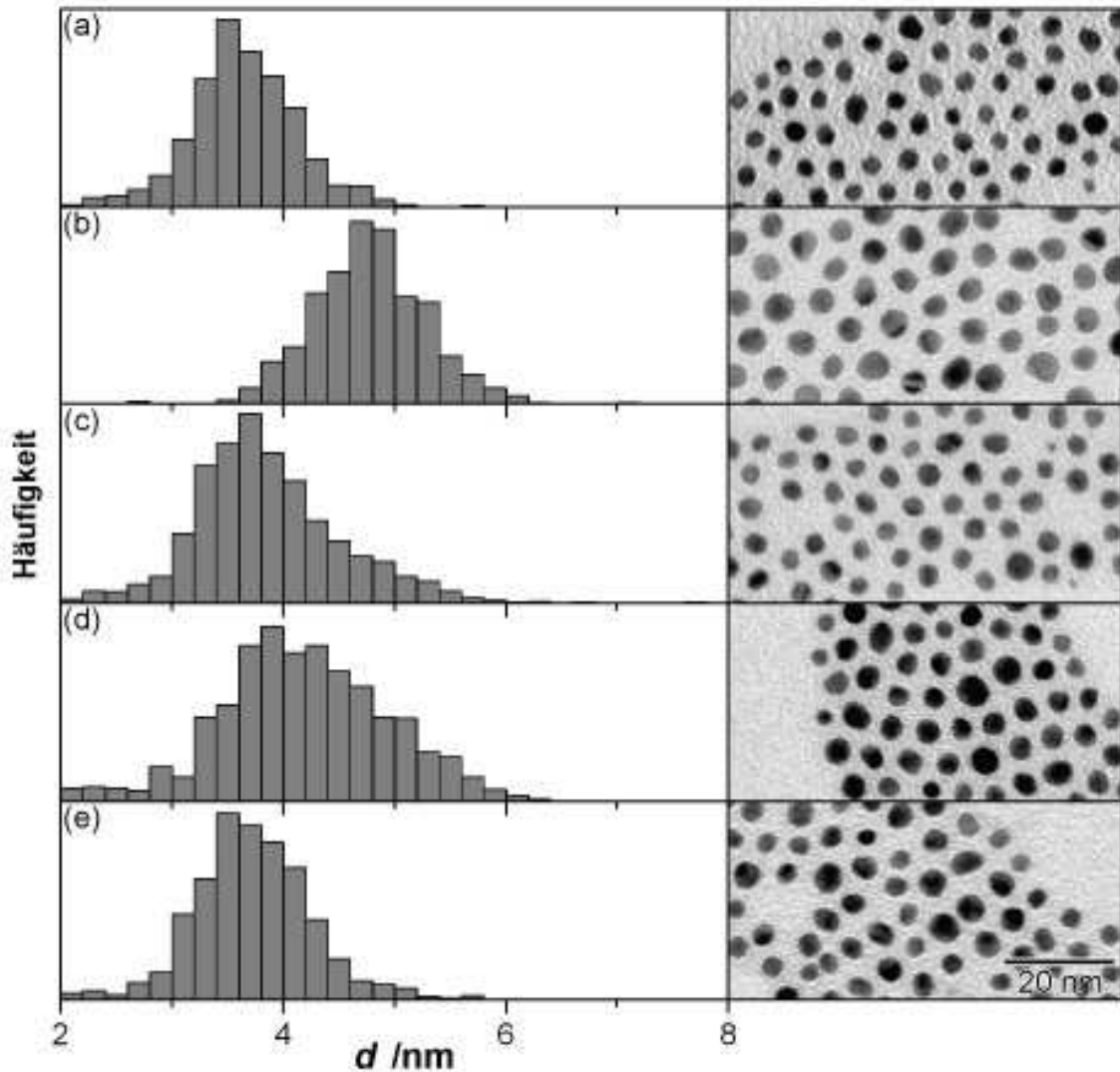


Abb. 2.15 Größenverteilungen und kleine Ausschnitte der dafür ausgewerteten TEM-Bilder von FePt -Nanopartikelsynthesen mit einem zusätzlich kontinuierlich injiziertem Eduktäquivalent. Die zugehörigen Parameter (a-e) sind in Tabelle 2.10 zusammengefasst. Im Durchschnitt wurden 1200 Partikel zur Erstellung der Histogramme ausgezählt. Diese sind nach Anzahl gewichtet.

Tab. 2.10 Parameter zu den in Abb. 2.15 dargestellten kontinuierlichen Injektionen. Die Partikeldurchmesser d sind nach Volumen gemittelt und von der Injektionsgeschwindigkeit $v(\text{Inj.})$ und der Verzögerung der Injektion $t(\text{Inj.})$ abhängig.

Parameter	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$v(\text{Inj.}) / \text{mLh}^{-1}$	60	60	120	60	30
$t(\text{Inj.}) / \text{s}$	30	180	180	600	180
d / nm	3.9 +/- 0.5	4.8 +/- 0.7	4.1 +/- 0.8	4.2 +/- 0.8	4.1 +/- 0.6

Der Einsatz der in (a) genannten Parameter führt zu einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser und einer Größenverteilung, die ähnlich zu denen der ursprünglichen Reaktion ohne zusätzliche kontinuierliche Injektion sind. Hier ist die Verzögerung gegenüber der primären Injektion zu gering und es kommt zu einer gleichzeitigen Verstärkung von Nukleation und Wachstum, so dass sich beide Effekte negieren. Wird die Verzögerung jedoch auf 180 s erhöht, während die Injektionsgeschwindigkeit gleich bleibt, so wird die finale Partikelgröße auf 4.8 ± 0.7 nm erhöht und die Größenverteilung ist relativ eng (b). Dieser Durchmesser entspricht exakt einer Volumenzunahme um den Faktor zwei. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass alle kontinuierlich injizierten Edukte auf die schon bestehenden Partikel aufgewachsen sind. Alle weiteren getesteten Parametersätze führen zu Partikeldurchmessern, die zwischen den Fällen (a) und (b) liegen. Die Bedingungen bei (c) haben zwar die richtige Verzögerung, aber die Injektionsgeschwindigkeit ist zu hoch (gestrichelte Linie mit drei Punkten in Abb. 2.14). Bei (d) war wiederum die Verzögerung zu groß. Hier waren die Partikeloberflächen nicht mehr reaktiv und die kontinuierliche Injektion führte zur Bildung von neuen Partikeln mit ähnlichem Durchmesser wie die, die aus der primären Injektion hervorgingen (gestrichelte Linie in Abb. 2.14). Bei richtiger Verzögerung aber zu geringer Injektionsgeschwindigkeit wird nach anfänglich optimalen Wachstumsbedingungen ebenfalls der Bereich der passivierten Oberfläche erreicht (e). Auch hier kommt es zu neuer Nukleation. Die hier durchgeführten Experimente zeigen wie sensitiv die Balance zwischen Nukleation, Wachstum und Oberflächenpassivierung während der Nanopartikelsynthese ist. So kann unter den hier gegebenen Bedingungen eine Verstärkung des Wachstums offensichtlich nur zwischen der dritten und zehnten Minute erfolgen.

2.4.7.2. Kontinuierliche Injektion von vier Eduktäquivalenten

Die zweite Versuchsreihe entspricht der ersten bis auf den Umstand, dass nicht ein sondern vier Äquivalente der Edukte kontinuierlich injiziert wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 2.16 und Tab. 2.11 zusammengefasst.

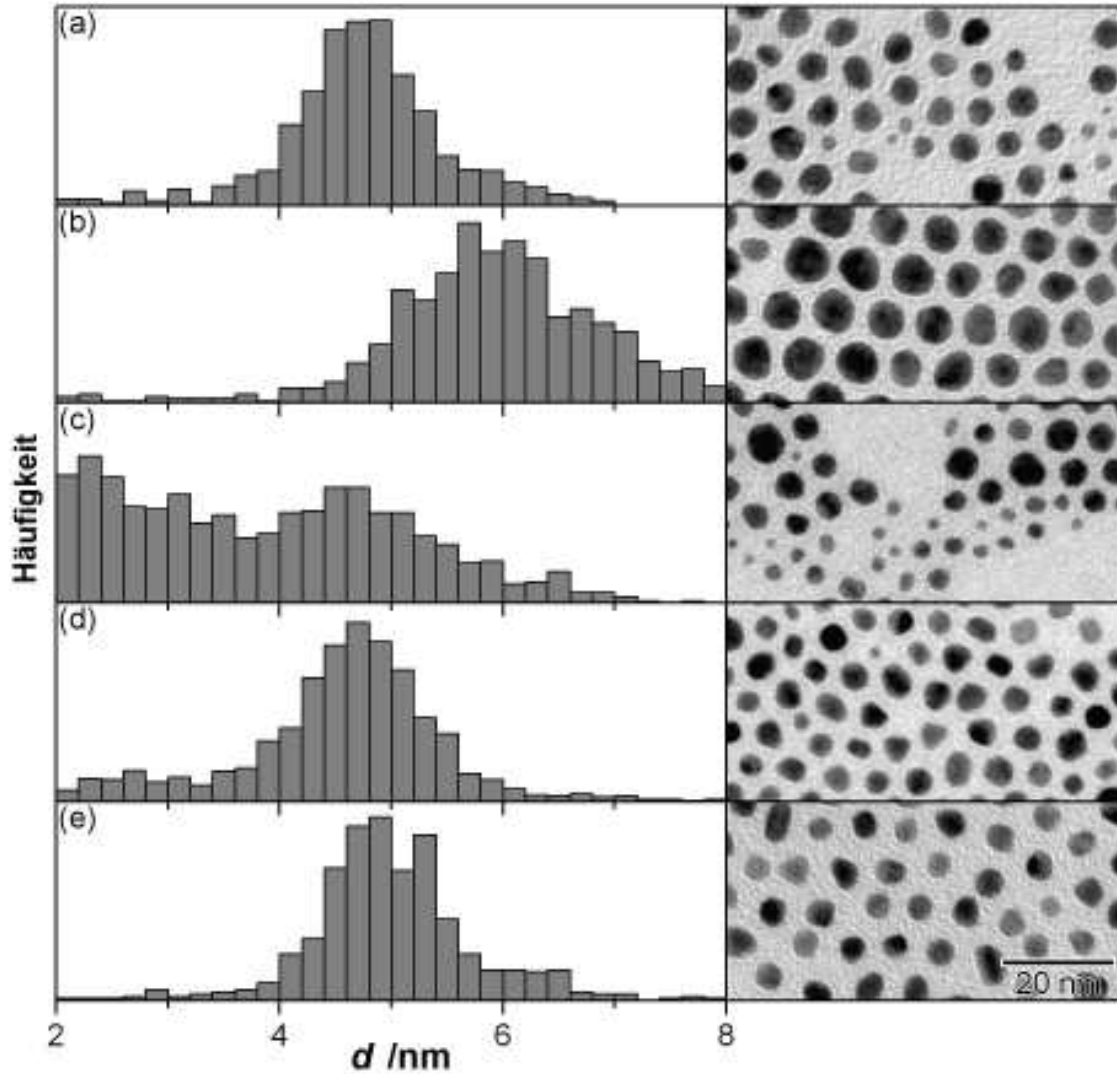


Abb. 2.16 Größenverteilungen und kleine Ausschnitte der dafür ausgewerteten TEM-Bilder von FePt-Nanopartikelsynthesen mit vier zusätzlich kontinuierlich injizierten Eduktäquivalenten. Die zugehörigen Parameter (a-e) sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst. Im Durchschnitt wurden 840 Partikel zur Erstellung der Histogramme ausgezählt. Diese sind nach Anzahl gewichtet.

Tab. 2.11 Parameter zu den in Abb. 2.16 dargestellten kontinuierlichen Injektionen. Bei Experiment (b) wurde die Injektionsgeschwindigkeit von 30 mL/h alle 90 s um 30 mL/h erhöht. Die Partikeldurchmesser d sind nach Volumen gewichtet.

Parameter	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$v(\text{Inj.}) / \text{mLh}^{-1}$	120	120(dst.)	240	120	60
$t(\text{Inj.}) / \text{s}$	30	90	90	240	90
d / nm	4.9 +/- 0.8	6.1 +/- 1.1	4.4 +/- 1.3	5.0 +/- 1.1	5.0 +/- 1.2

Unter optimalen Bedingungen wäre bei der kontinuierlichen Zugabe von vier Eduktäquivalenten ein Ansteigen des Partikelvolumens auf das Fünffache des Originalwertes möglich. Dies würde zu einem Anstieg des Partikeldurchmessers auf 6.5 nm führen. Allerdings war schon die kontinuierliche Zugabe von einem Eduktäquivalent während der Wachstumsphase nur in einem sehr engen Parameterbereich möglich. Daher erscheint es plausibel, dass die jetzt gesuchten Parameter noch enger definiert sind. In allen Fällen außer für die Parameter (b) wurden sehr breite Größenverteilung für die synthetisierten Nanopartikel ermittelt, während die Durchmesser zwischen dem Wert der Originalsynthese und dem für vollständiges Aufwachsen schwankten. Die Erklärungen erfolgen analog zu der ersten Versuchsreihe. Die kritische Nukleationskonzentration wurde also jedes Mal erneut überschritten, während es teilweise parallel zu neuem Wachstum auf vorhandenen Partikeln mit noch nicht passivierter Oberfläche kam. Bei den Bedingungen in (b) wurde eine leicht veränderte Durchführung gewählt. Die Injektionsgeschwindigkeit wurde von Beginn bis zum Ende der kontinuierlichen Injektion schrittweise erhöht. Dadurch sollte ein Überschreiten der kritischen Nukleationskonzentration zu Beginn der Reaktion verhindert werden, wenn noch relativ viel Edukt aus der ersten Injektion in der Lösung vorliegt. Mit fortschreitender Reaktionsdauer sollte die Konzentration dann sinken und höhere Injektionsgeschwindigkeiten erlauben. Der unter diesen Bedingungen erreichte Partikeldurchmesser von 6.1 nm ist sehr nah an dem theoretisch möglichen Wert von 6.5 nm bei ausschließlichem Wachstum und zeigt, dass dieses Vorgehen von Erfolg war.

2.4.8. Untersuchung der FePt-Nanopartikel durch Röntgendiffraktometrie

In der Literatur zur Synthese von FePt-Nanopartikeln sind sehr unterschiedliche Reflexpositionen der {111}-Ebene von frisch synthetisierten $\text{Fe}_{50}\text{-Pt}_{50}$ -Nanopartikeln zu finden. Diese reichen von $\sim 40.0^\circ$,^[71] 40.2° ,^[13, 72-74] 40.4° ,^[75] 40.7° ,^[76] bis hin zu 41.0° .^[77] Häufig werden sie jedoch nicht angegeben bzw. es werden Werte nach dem Ausglühen der Partikel bei 650°C in wasserstoffhaltiger Atmosphäre genannt. Die Begründung liegt in der Kern-Schale-Struktur der FePt-Nanopartikel, die häufig nach der Synthese vorliegt. Nur wenige Synthesen bei hohen Temperaturen scheinen das Auftreten einer eisenreichen Schale, die schnell oxidiert, zu verhindern. Die FePt-Nanopartikel dieser Synthesen weisen jedoch häufig sehr breite Größenverteilungen, ungenügende oder nicht vorhandene Größenkontrolle^[78, 79] und eine schlechte Dispergierbarkeit der Partikel auf.^[80]

In Abb. 2.17 sind die Positionen der {111}-Reflexe verschiedener FePt-Nanopartikel gegen den mittels EDX bestimmten Eisenanteil aufgetragen. Jeder Punkt repräsentiert dabei

die gemittelten Ergebnisse von FePt-NP-Synthesen unter Verwendung von PtCl_2 mit einem festen Satz von Syntheseparametern. Es wurden wegen der auftretenden Eisenoxidhüllen jedoch keine Synthesen berücksichtigt, bei denen das molare Verhältnis der Eisen- zu Platinedukte größer als eins war.

Zusätzlich zeigt die durchgezogene Gerade nach der Vegardschen Regel berechnete Reflexpositionen für FePt-Legierungen beim Übergang von reinem Platin (Raumgruppe Fm-3m, kubisch flächenzentriert, siehe Abb. 2.17 im kleinen Ausschnitt links) zu $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ mit tetragonaler Struktur (Raumgruppe P4/mmm, siehe Abb. 2.17 im kleinen Ausschnitt rechts). Aufgrund des Unterschiedes der Kristallstruktur ist dies nur eine grobe Näherung. Die gestrichelte Linie dagegen zeigt den Trend realer Daten von makroskopischen, kubisch flächenzentrierten FePt-Legierungen.^[81] Die Werte der in dieser Arbeit synthetisierten Partikel liegen zwischen den beiden Vorhersagen. Die Streuung der Werte kommt aufgrund verschiedener Faktoren zustande. Die Röntgenfluoreszenz von Eisen verursacht bei höheren Eisengehalten ein Ansteigen des Untergrunds zu niedrigen Winkeln hin, der zusammen mit dem bei kleinen Partikeln häufig geringen Signal-Rausch-Verhältnis die Auswertung erschwert. Bei kleinen Partikeln kommt es außerdem zu einer Überlagerung des {111}-Reflexes mit dem {200}-Reflex, da die Reflexe nur etwa sechs Grad auseinander liegen. Dies führt zu einer Verschiebung der Reflexposition der {111}-Ebenen zu höheren Winkeln. Schließlich beträgt der Winkelunterschied der {111}-Reflexe von Pt und $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ nur etwa ein Grad, so dass der Einfluss der gerade genannten Fehlerquellen relativ groß ist. Trotz dieser Einschränkungen ist der Eisengehalt mit einer Genauigkeit von ca. +/- 10 % durchaus nach der Vegardschen Regel vorhersagbar.

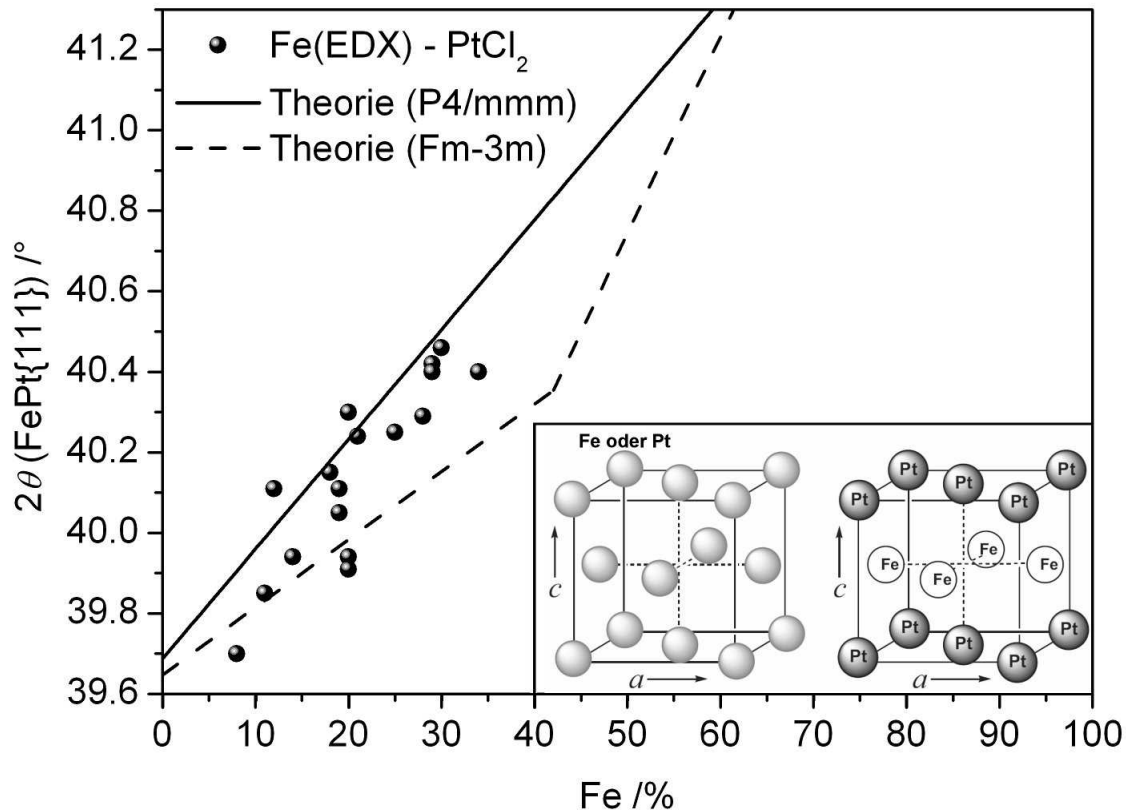


Abb. 2.17 Zusammenhang zwischen dem mit EDX bestimmten Eisengehalt der FePt-Nanopartikel aus 2.4 und der Position des {111}-Reflexes. Die durchgezogene Linie zeigt die Vegardsche Regel für FePt in der Raumgruppe P4/mmm (kleiner Ausschnitt rechts), die gestrichelte Linie für Fm-3m (kleiner Ausschnitt links).^[4, 81-83]

Daher wird für die mit einer erhöhten Eisenmenge hergestellten FePt-Nanopartikel nach den Reflexpositionen der gleiche Eisengehalt im Partikelkern von ca. 20 % erwartet. Der restliche Eisenanteil ist mit hoher Wahrscheinlichkeit in der in Abb. 2.9 zu sehenden hellen Schale als Eisenoxid vorhanden.

Um diese These zu unterstützen und die zum Erreichen einer ungeordneten und geordneten $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Struktur benötigte Temperatur zu bestimmen, wurden die $\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$ -Partikel in einer Atmosphäre aus 10 % H_2 und 90 % N_2 in einer Quarzkapillare ausgeglüht. Es konnten gleichzeitig zum Ausglühen Röntgendiffraktogramme gemessen werden, um den Prozess zu verfolgen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 2.18 für die $\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$ -Partikel aus Abb. 2.9 zu sehen. Sofort nach Erreichen der Temperatur von 300 °C erhöht sich die Position des {111}-Reflexes auf ~40.8°. Dieser Wert stimmt sehr gut mit den Ergebnissen für die makroskopischen kubisch flächenzentrierten $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Legierungen überein, bei denen ein Wert von ~40.75° vorhergesagt

wird (siehe auch Abb. 2.17).^[81] Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Eisenoxidhülle reduziert wurde und das Eisen zu einem großen Teil in den vorher platinreichen Kern diffundiert ist. Zudem können nach zwei Stunden Reduktion bei 300 °C schon erste Anzeichen einer Ordnung der Legierung festgestellt werden, da sich bei 32.8 ° und 49.0 ° die Reflexe der {110}- und {002}-Ebenen beginnen auszubilden. Diese Entwicklung kann ab diesem Punkt durch das Verhältnis der Kantenlängen der Elementarzelle in x und z Richtung, der Tetragonalität c/a , verfolgt werden. Die Tetragonalität wurde hier über die Reflexe {001} und {110} sowie {200} und {002} nach Korrektur der thermischen Ausdehnung zu jeweils 0.953 bestimmt. Dieses Ergebnis weicht nur gering vom Literaturwert von 0.963 ab.^[11] Die Zusammensetzung der kristallinen Domäne nach der Vegardschen Regel ändert sich ab ~ 500 °C nicht mehr und liegt mit 47 % Eisengehalt sehr nah an den durch EDX bestimmten 49 %.

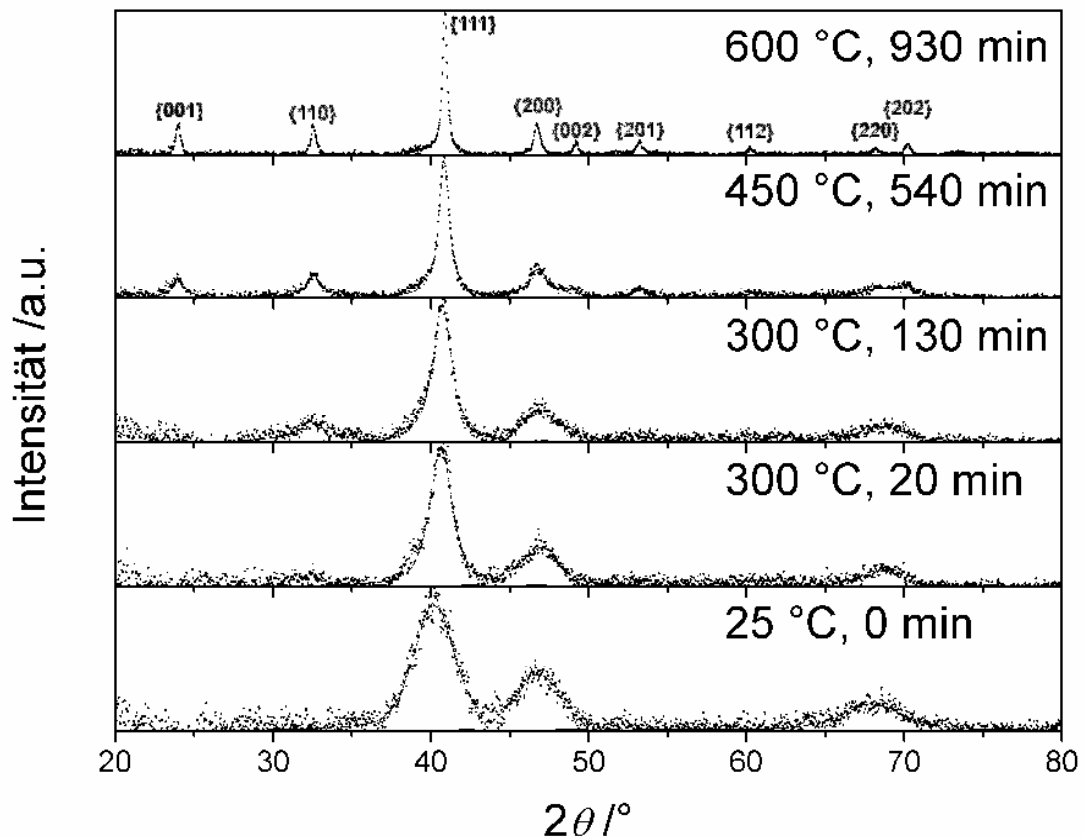


Abb. 2.18 Röntgendiffraktogramme der in Abb. 2.9 gezeigten $\text{Fe}_{49}\text{Pt}_{51}$ -Nanopartikel während des Erhitzens unter 10 % H_2 / 90 % N_2 -Atmosphäre. Die Zeit ist fortlaufend seit Beginn des Heizens angegeben.

Die Interdiffusion der reduzierten Eisenatome in den platinreichen Kern lässt sich über die Intensitäten der in Tab. 2.12 aufgelisteten Reflexe verfolgen. Das Intensitätsverhältnis der {200}- und {002}-Reflexe sollte bei vollständiger Ordnung 2:1 betragen, da der {200}-Reflex die gleichwertigen Ebenen (200) und (020) enthält. Dies ist hier bis zum Ende nur fast erreicht, da der Eisengehalt nicht ganz 50 % beträgt und ein Teil des Platins daher in der reinen Platinstruktur (Fm-3m) vorliegt. Dies ist durch den Reflex „Pt{111}“ in der Tabelle verdeutlicht. Bei Raumtemperatur ist dieser nicht identifizierbar.

Tab. 2.12 Positionen 2θ verschiedener Reflexe und ihre Intensität I (relativ zur Summe von $I(2\theta_{\text{Pt}\{111\}})$ und $I(2\theta_{\text{FePt}\{111\}})$), nach Debye-Scherrer bestimmter Partikeldurchmesser d und Verhältnis der Seitenlängen der Elementarzelle c/a , bestimmt aus den Reflexen {200} und {002}.

T	$2\theta_{\text{Pt}\{111\}}$	I	$2\theta_{\text{FePt}\{111\}}$	I	$2\theta_{\{200\}}$	I	$2\theta_{\{002\}}$	I	d	c/a
/°C	/°	/%	/°	/%	/°	/%	/°	/%	/nm	
25	-	-	40.19	100	46.82	36	-	-	2.7	1
300	39.96	7	40.82	93	46.92	50	48.83	1	3.3	0.963
350	40.22	23	40.87	77	46.92	43	48.84	3	8.8	0.963
400	40.38	31	40.90	69	46.84	45	48.80	2	10.3	0.962
450	40.13	16	40.92	84	46.87	53	49.09	5	11.2	0.957
500	40.08	12	40.95	88	46.85	42	49.13	5	12.3	0.956
550	39.54	6	40.97	94	46.82	38	49.26	9	17.1	0.953
600	39.56	8	40.96	92	46.81	33	49.27	10	23.3	0.953
650	39.51	7	40.96	93	46.79	33	49.29	11	24.0	0.952

Während die Legierung sich ordnet, entwickeln sich zunächst zwei verschiedene {111}-Reflexe. Der {111}-Reflex bei geringeren Beugungswinkeln hat zunächst eine Position, die auf einen Eisengehalt von ~10 % schließen lässt. Er ist also ~ Fe₁₀Pt₉₀/Fe_xO_y-Partikeln zuzuordnen. Durch Reduktion der Eisenoxide steigt der Eisengehalt auf ~ 25 % (~ 40.4 °) und erreicht mit 31 % einen beachtlichen Anteil der Gesamtintensität der beiden {111}-Reflexe. Ab 450 °C nimmt seine Intensität und seine Reflexposition jedoch wieder sehr stark ab und erreicht schließlich den Wert für reines Platin (Abb. 2.19). Dies ist wahrscheinlich auf die Variation des Eisengehaltes zwischen den FePt-Nanopartikeln und die unterschiedlich starken Eisenoxidhüllen zurückzuführen. Partikel mit einem unterdurchschnittlich hohen Eisengehalt können nicht in die ungeordnete Fe₅₀Pt₅₀-Phase wechseln. Daher bilden sie zunächst eine FePt₃-Phase aus. Partikel mit einem Eisengehalt von bis zu ~ 70 % können dagegen ohne weiteres in die geordnete tetragonale Fe₅₀Pt₅₀-Phase übergehen. Durch zunehmendes Sintern der Partikel bei höheren Temperaturen werden die Schwankungen in der Zusammensetzung verringert und es wird eine Homogenisierung der nun ungefähr ~ 20 nm großen

Kristallitdomänen erreicht. Jetzt haben die meisten Kristallitdomänen eine Zusammensetzung, die dem globalen Verhältnis von Eisen zu Platin entspricht.

Quasi vollständig in die tetragonale Phase übergegangene Proben wurden, nachdem sie 40 Tage an Luft gelagert worden waren, nochmals mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht und zeigten keine Veränderungen.

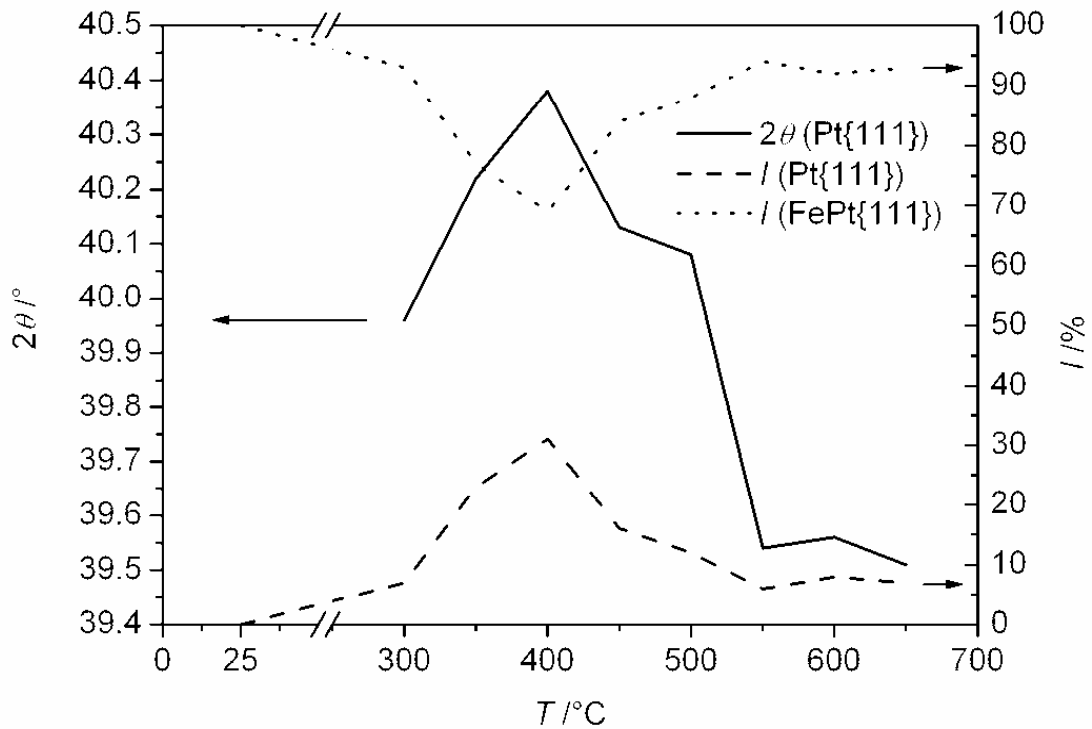


Abb. 2.19 Entwicklung der Position des Pt{111}-Reflexes und der Anteile an der summierten Reflexintensität des Pt{111}- und FePt{111}-Reflexes in Abhängigkeit von der Temperatur.

2.5. Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Reaktivität der metallischen Edukte einen starken Einfluss auf das Wachstum und vor allem die Nukleation der Nanopartikel hat. Der Einsatz des im Vergleich zum $\text{Pt}(\text{acac})_2$ weniger reaktiven PtCl_2 führte zu einer Verlangsamung von Nukleation und Wachstum und so zu einer signifikant höheren Partikelgröße. Die kinetischen Untersuchungen zeigten, dass das Wachstum der Partikel unabhängig vom eingesetzten Platinedukt reaktionskontrolliert war und nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ablief.

Zusätzlich konnte mit der kontinuierlichen Injektion eine neue Methode eingeführt werden, die das kontrollierte Aufwachsen zusätzlicher Edukte auf schon bestehende Partikel erlaubt. Dabei stellte sich heraus, dass Partikelwachstum eine reaktive Oberfläche der Partikel benötigt, die nur während der frühen Stadien der Synthese vorzuliegen scheint.

In Ausglühexperimenten in reduzierender Atmosphäre konnte der Beginn der Umwandlung eines mit einer Eisenoxidhülle umgebenen FePt-Nanopartikels mit kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur in die geordnete tetragonale Phase schon bei 300 °C nachgewiesen werden.

- [1] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989.
- [2] K. Inomata, T. Sawa, S. Hashimoto, *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 2537.
- [3] S. Sun, E. E. Fullerton, D. Weller, C. B. Murray, *IEEE Trans. Mag.* **2001**, *37*, 1239.
- [4] S. Sun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393.
- [5] K. E. Elkins, T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1647.
- [6] M. Nakaya, Y. Tsuchiya, K. Ito, Y. Oumi, T. Sano, T. Teranishi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 130.
- [7] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8234.
- [8] R. Harpeness, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 698.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] S. Saita, S. Maenosono, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3705.
- [12] V. Nandwana, K. E. Elkins, J. P. Liu, *Nanotechnology* **2005**, 2823.
- [13] L. C. Varanda, M. Jafelicci, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11062.
- [14] M. Delalande, P. R. Marcoux, P. Reiss, Y. Samson, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1579.
- [15] B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. J. Djayaprawira, M. Tsunoda, M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* **2003**, *42*, L350.
- [16] Q. Yan, A. Purkayastha, T. Kim, R. Kroger, A. Bose, G. Ramanath, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2569.
- [17] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090.
- [18] M. Chen, J. P. Liu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8394.
- [19] D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7036.
- [20] K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Goerlitz, H. Weller, *Small* **2007**, *3*, 271.
- [21] K. Ahrenstorf, H. Heller, A. Kornowski, J. A. C. Broekaert, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3850.
- [22] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1857**, *147*, 145.
- [23] 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.
- [24] G. Schmid, *Nanoparticles - From Theory to Application*, Wiley VCH, Weinheim, **2004**.
- [25] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [26] Y. H. Huang, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, D. Weller, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 7172.
- [27] H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 88.

- [28] C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Morais, J. B. Domingos, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011.
- [29] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325.
- [30] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 565.
- [31] V. F. Puntes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115.
- [32] D.-H. Chen, S.-H. Wu, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1354.
- [33] N. Duxin, O. Stephan, C. Petit, P. Bonville, C. Colliex, M. P. Pileni, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2096.
- [34] A. Ethirajan, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kästle, P. Ziemann, K. Fauth, J. Cai, R. J. Behm, A. Romanyuk, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek, U. Kaiser, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 406.
- [35] S. Ramesh, Y. Kolytyn, R. Prozorov, A. Gedanken, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 546.
- [36] K. S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11960.
- [37] A. C. S. Samia, J. A. Schlueter, J. S. Jiang, S. D. Bader, C.-J. Qin, X.-M. Lin, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5203.
- [38] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schueth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222.
- [39] B. G. Ershov, E. Janata, M. M., A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8996.
- [40] C. d. M. Donega, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, *1*, 1152.
- [41] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bulletin* **1989**, *14*, 29.
- [42] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [43] A. Chemseddine, H. Weller, *Ber. Bunsen-Ges., Phys. Chem.* **1993**, *97*, 636.
- [44] M. Nagel, S. G. Hickey, A. Froemsdorf, A. Kornowski, H. Weller, *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 427.
- [45] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. Betley, *MRS Bulletin* **2001**, *26*, 985.
- [46] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- [47] D. W. Oxtoby, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 91.
- [48] S. Auer, D. Frenkel, *Nature (London)* **2001**, *409*, 1020.
- [49] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289.
- [50] D. W. Oxtoby, *J. Phys. Cond. Mat.* **1992**, 7627.
- [51] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025.
- [52] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278.
- [53] J. van Embden, J. E. Sader, M. Davidson, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16342.
- [54] V. Monnier, M. Delalande, P. Bayle-Guillemaud, Y. Samson, P. Reiss, *Small* **2008**, *4*, 1139.
- [55] 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.
- [56] A. Henglein, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6767.
- [57] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [58] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1901**, *37*, 385.
- [59] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1188.
- [60] A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 235.
- [61] J. Park, V. Privman, E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 11630.
- [62] E. Ramirez, L. Erades, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219.
- [63] C. Wang, Y. Hou, J. Kim, S. Sun, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6333.
- [64] M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, M. A. El-Sayed, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4590.
- [65] X. Peng, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 459.

- [66] P. Debye, P. Scherrer, *Nachrichten von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen - Mathematisch-physikalische Klasse aus dem Jahre 1918*, Weidemannsche Buchhandlung, Berlin, **1918**.
- [67] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1974**.
- [68] C.-A. Chang, *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 4463.
- [69] G. Bozzolo, J. Ferrante, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1994**, *50*, 5971.
- [70] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11480.
- [71] V. Salgueirino-Maceira, L. M. Liz-Marzan, M. Farle, *Langmuir* **2004**, *20*, 6946.
- [72] C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase, D. Laughlin, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6121.
- [73] I. Zafiropoulou, V. Tzitzios, N. Boukos, D. Niarchos, *J. Magn. Magn. Mater.* **2007**, *316*, e169.
- [74] M. Chen, T. Pica, Y.-B. Jiang, P. Li, K. Yano, J. P. Liu, A. K. Datye, H. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6348.
- [75] M. Nakaya, M. Kanehara, T. Teranishi, *Langmuir* **2006**, *22*, 3485.
- [76] B. Stahl, J. Ellrich, R. Theissmann, M. Ghafari, S. Bhattacharya, H. Hahn, N. S. Gajbhiye, D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmuller, H. Gleiter, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 014422/1.
- [77] I. Zafiropoulou, V. Tzitzios, D. Petridis, E. Devlin, J. Fidler, S. Hoefinger, D. Niarchos, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1603.
- [78] I. Zafiropoulou, E. Devlin, N. Boukos, D. Niarchos, D. Petridis, V. Tzitzios, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1898.
- [79] M. S. Wellons, W. H. Morris, III, Z. Gai, J. Shen, J. Bentley, J. E. Wittig, C. M. Lukehart, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2483.
- [80] H. L. Nguyen, L. E. M. Howard, G. W. Stinton, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, I. M. Ross, A. Serres, J. S. O. Evans, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6414.
- [81] A. Bonakdarpour, J. Wenzel, D. A. Stevens, S. Sheng, T. L. Monchesky, R. Lobel, R. T. Atanasoski, A. K. Schmoekkel, G. D. Vernstrom, M. K. Debe, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A61.
- [82] K. Watanabe, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **1991**, *32*, 292.
- [83] H. Kahler, *Phys. Rev.* **1921**, *18*, 210.

3. CVD-Synthese von MWCNT-Si/SiO₂-Kompositrägern

3.1. Einleitung

Dieser Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit dem Aufbau eines stationären Reaktors zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes* – CNTs). Diese sollen als Substrate für katalytisch aktive NPs zur Anwendung kommen. Die zu erstellenden CNT-Schichten sollten daher einen möglichst geringen elektrischen Widerstand aufweisen. Gleichzeitig sind eine hohe spezifische Oberfläche der Schichten und eine gute Erreichbarkeit der Katalysatorpartikel durch Moleküle aus der Lösung nötig. Daher wurden offene, ungeordnete Strukturen angestrebt.

3.2. Theoretische Einführung

Kohlenstoff existiert in einer Vielzahl von molekularen und elementaren Formen. Darunter sind auch verschiedene graphitähnliche Strukturen. Mit der weiten Verbreitung von Elektronenmikroskopen wurden Anfang der sechziger Jahre Kohlenstofffasern aus im Wesentlichen amorphen Kohlenstoff mit unterschiedlich stark graphitisierter Oberfläche beobachtet. Diese waren als unerwünschtes Nebenprodukt während der Pyrolyse von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffen oder komplexeren Kohlenstoffverbindungen entstanden.^[1, 2] Durchmesser von 10-100 nm und Längen von mehreren µm wurden gefunden. Im Laufe der Zeit erkannte man ihr Potential z.B. als Ausgangsstoff für makroskopische Kohlenstofffasern, entwickelte ihre Synthese weiter, erforschte ihre Struktur und Entstehung^[3, 4] und entdeckte dabei auch hohle Kohlenstofffasern – die Kohlenstoff-Nanoröhren.^[5, 6]

Es gelang jedoch erst 1991 IJIMA nach der Entdeckung der Fullerene^[7] und der folgenden Intensivierung der Forschung an dieser vollständig sp²-hybridisierten Kohlenstoffmodifikation, CNTs zu synthetisieren und mit Hilfe fortgeschrittener Elektronenmikroskope zu charakterisieren.^[8] Er erkannte ihren Aufbau als aufgerolltes, völlig sp²-hybridisiertes, wabenförmiges Kohlenstoffnetz und die mehrwandige Anordnung (Abb. 3.1).

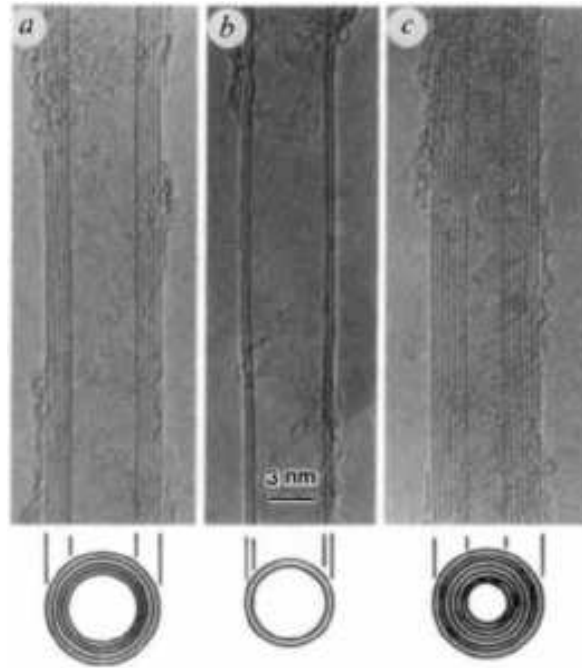


Abb. 3.1 CNTs aus fünf (a), zwei (b) und sieben (c) Schichten.^[8]

Nur zwei Jahre später gelang die Synthese von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren.^[9, 10] Einwandige und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren werden als *singlewall carbon nanotubes* (SWCNTs) und *multiwall carbon nanotubes* (MWCNTs) bezeichnet. Übersteigt der Durchmesser der MWCNTs deutlich 15 nm, werden sie als Nanofasern bezeichnet und bilden den Übergang zu den Kohlenstofffasern.

3.2.1. Struktur und Benennung

Eine SWCNT kann als eine einzelne Lage eines Graphitkristalls, die zu einem Zylinder mit einer Wandstärke genau eines Atoms aufgerollt wurde, beschrieben werden.^[11] Während der Umfang des Zylinders nur durch etwa zehn bis vierzig Kohlenstoffatome bestritten wird, sind Längen in der Größenordnung von Zentimetern möglich.^[12, 13] Man definiert eine SWCNT über den chiralen Vektor C_h .

$$C_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (3.1)$$

Die Indizes n und m beschreiben, wie viele Einheitsvektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 der Wabenstruktur im chiralen Vektor C_h enthalten sind. Wie in Abb. 3.2 gezeigt, spannen der chirale Vektor C_h und der Einheitsvektor \mathbf{a}_1 den Winkel θ auf. Bei einem Winkel von 0° handelt es sich um eine „zigzag“ SWCNT, bei 30° um eine „armchair“ SWCNT und bei allen Winkeln dazwischen um eine chirale SWCNT. Die Elementarzelle einer SWCNT wird durch den Translationsvektor T

und den chiralen Vektor C_h definiert. T ist die kürzest mögliche Strecke bis zur ersten Wiederholung auf der Strecke OB .

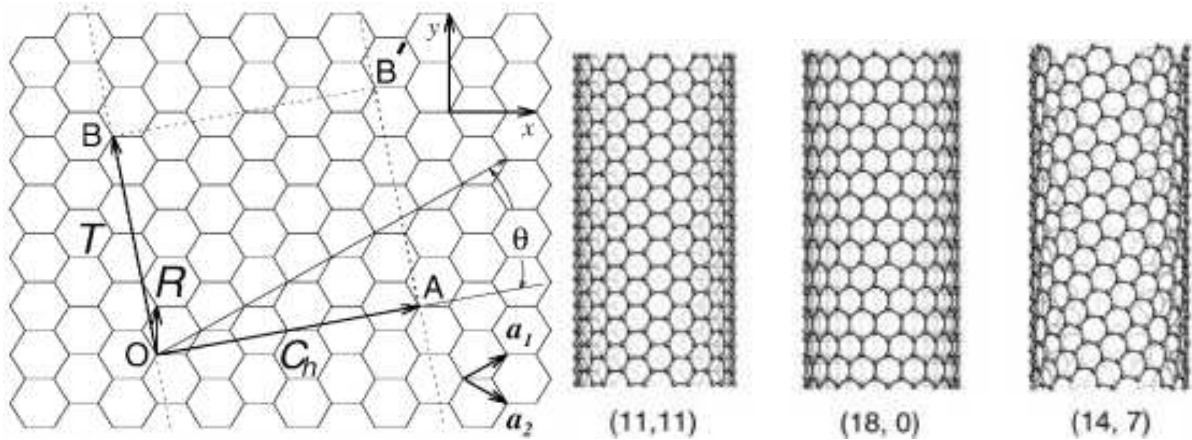


Abb. 3.2 (links) Die entrollte Wabenstruktur einer SWCNT. Verbindet man die Punkte O und A sowie B und B', konstruiert man eine SWCNT. Die Vektoren OA und OB sind der chirale Vektor C_h beziehungsweise der Translationsvektor T der SWCNT. Das Rechteck $OAB'B$ definiert die Elementarzelle einer SWCNT. Die Abbildung zeigt eine (4,2) SWCNT.^[11] (rechts) Beispiele für aufgerollte SWCNTs.^[14]

Die Elementarzelle einer SWCNT ist viel größer als die Elementarzelle von Graphen (Abb. 3.3), daher ist die erste BRILLOUIN-Zone (BZ) viel kleiner. Da die lokale Kristallstruktur einer SWCNT der von Graphen sehr ähnelt und sehr klein ist, kann man in guter Näherung BZ-Faltungstechniken über die hochsymmetrischen Punkte Γ , K und M verwenden, um die Elektronen- und Phonondichteverteilungsfunktionen für CNTs verschiedener Chiralität zu bestimmen.

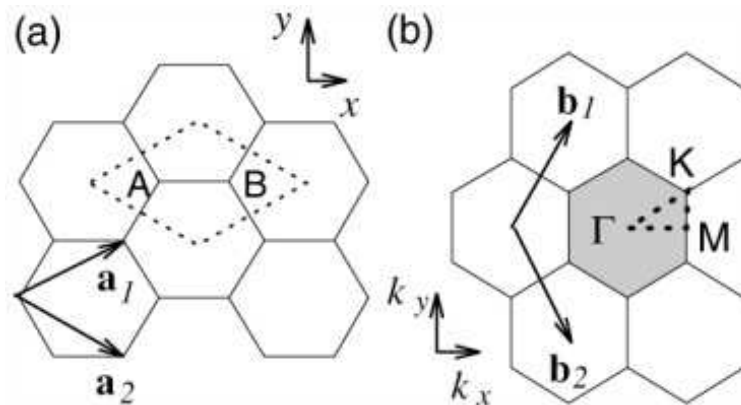


Abb. 3.3 (a) Die Elementarzelle einer zweidimensionalen Graphenschicht. Die Kohlenstoffatome sind an den Punkten A und B zu finden. (b) Die erste BRILLOUIN-Zone von

Graphen (gepunktet in (a), grau hinterlegt in (b)) mit den hochsymmetrischen Punkten Γ , K und M. \mathbf{a}_i und \mathbf{b}_i ($i = 1,2$) sind die Basisvektoren im realen beziehungsweise reziproken Raum.^[11]

3.2.2. Bandstruktur und elektronische Eigenschaften

Während Graphen ein bandlückenloser Halbleiter ist, hängen die elektronischen Eigenschaften von SWCNTs sehr stark von ihrer Chiralität ab. Sie können entweder metallische Leiter oder Halbleiter sein. Die Bandlücke der Halbleiter schwankt sehr stark mit dem Durchmesser und der Chiralität der SWCNTs. Der Grund dafür kann im gefalteten Zonenschema veranschaulicht werden (Abb. 3.4). Die Bandstruktur von Graphen in der Nähe der FERMI-Energie wird durch das besetzte π -Band und das unbesetzte π^* -Band gestellt. Diese haben in der Nähe des Punktes K eine lineare Verteilung von $E(k)$ und treffen sich im Punkt K bei der FERMI-Energie. Daher ist Graphen ein bandlückenloser Halbleiter. Die FERMI-Fläche von Graphen besteht aus drei Punkten K sowie drei Punkten K' an den Ecken der BZ. Wenn man eine SWCNT daraus aufrollt, sind aufgrund der periodischen Randbedingungen, die durch die gerollte Form vorgegeben sind, nur bestimmte Sätze der Wellenvektoren \vec{k} erlaubt. Die erlaubten Sets werden in Abb. 3.4 als Schnittlinien durch drei Beispiel-BZ für (5,5), (7,1) und (8,0) SWCNTs gezeigt und hängen vom Durchmesser und der Chiralität der SWCNTs ab. Wenn die erlaubten Wellenvektoren durch die Punkte K oder K' gehen, handelt es sich bei dem System um einen metallischen Leiter mit einer endlichen Zustandsdichte beim FERMI-Niveau. Wenn die Punkte K oder K' keine erlaubten Zustände sind, handelt es sich bei dem System um einen Halbleiter, dessen Bandlücke größer wird, wenn der Durchmesser der SWCNT steigt. Beim Halbleiter sind die Energieniveaus, die in der Nähe der FERMI-Energie liegen alles Zustände in der Nähe der Punkte K und K'. Daher hängen die elektronischen Eigenschaften auch hier direkt mit den erlaubten Zuständen auf den Wellenvektoren zusammen.

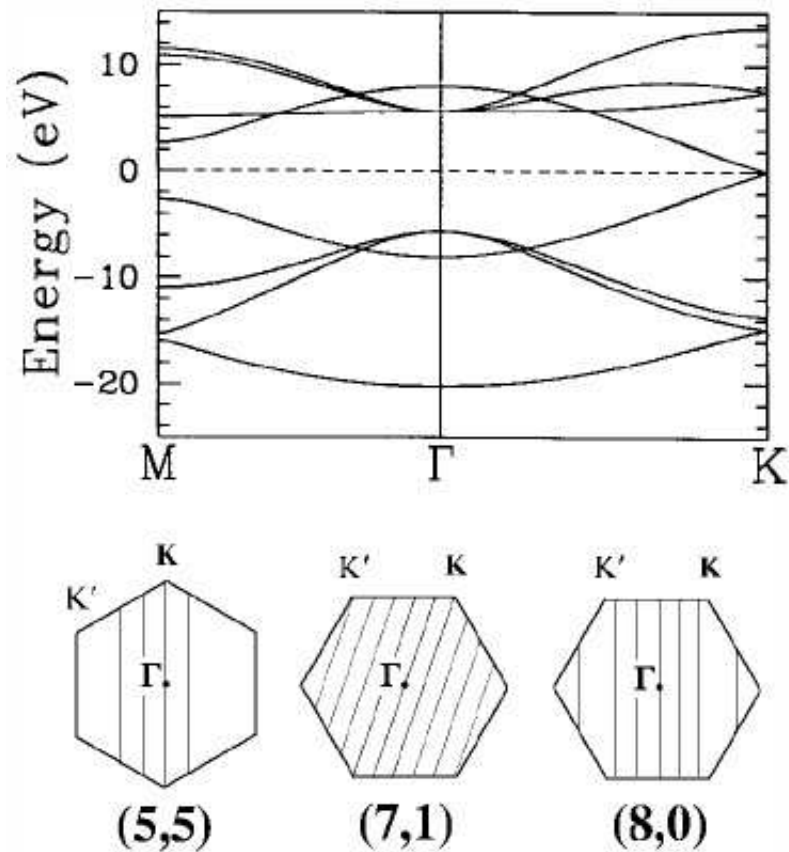


Abb. 3.4 (oben) Die Bandstruktur von Graphen über die hochsymmetrischen Punkte Γ , K und M. (unten) Erlaubte Wellenvektoren \vec{k} von (5,5), (7,1) und (8,0) SWCNTs als Schnittlinien in der BZ von Graphen.^[11]

Aus diesen Betrachtungen kann man folgende einfache Regeln ableiten, um die SWCNTs in halbleitend und metallisch zu unterteilen. (n,n) SWCNTs sind Metalle, (n,m) SWCNTs sind Halbleiter mit einer sehr kleinen Bandlücke, wenn $n - m = 3j$ gilt. Dabei ist j eine natürliche Zahl und nicht Null. Eigentlich müssten diese SWCNTs auch metallisch sein, aufgrund von Krümmungseffekten öffnet sich für SWCNTs mit $j = 0$ jedoch eine Bandlücke. Alle SWCNTs mit $n - m = 3j \pm 1$ sind Halbleiter mit großen Bandlücken (~ 1.0 eV bei einem Durchmesser von ~ 0.7 nm). Bei halbleitenden SWCNTs mit sehr kleinen Bandlücken sinken diese umgekehrt proportional zum Quadrat des Durchmessers, daher sind sie bei Raumtemperatur kleiner als die thermische Energie und sie verhalten sich daher metallisch. Die Bandlücken der Halbleiter-SWCNTs mit großen Bandlücken sinken dagegen nur direkt antiproportional zum Durchmesser. Die dazugehörigen elektronischen Zustandsdichtefunktionen sind in Abb. 3.5 zu sehen. Die scharfen Maxima in der Zustandsdichte sind charakteristisch für eindimensionale Systeme und heißen VAN-HOVE-Singularitäten. MWCNTs sind aufgrund ihres größeren Durchmessers und der multiplen Hüllen häufig metallisch leitend.

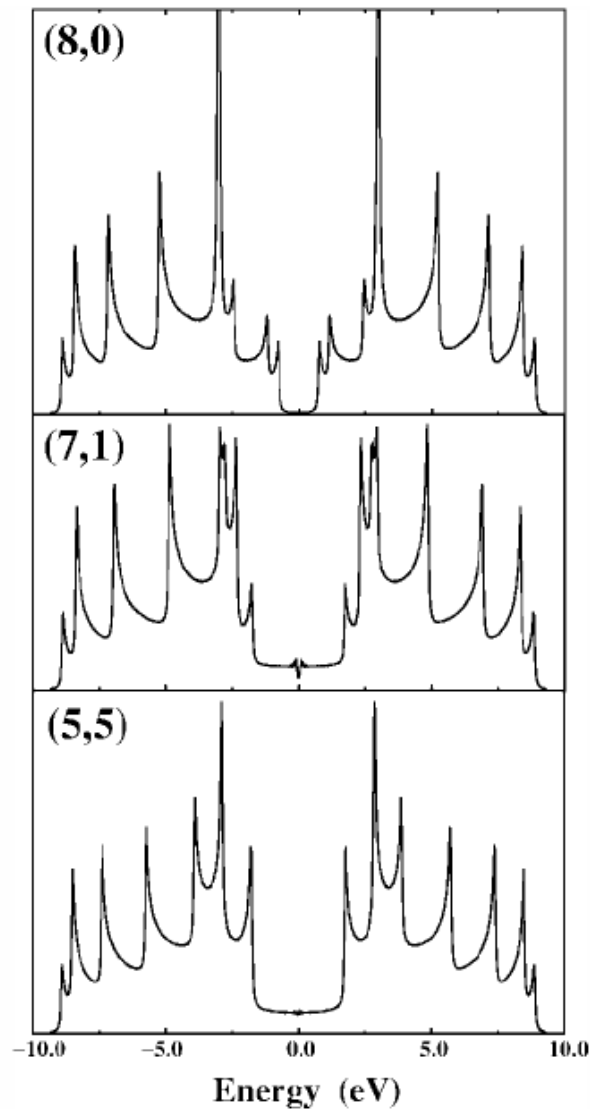


Abb. 3.5 Die elektronischen Zustandsdichtefunktionen von (5,5), (7,1) und (8,0) SWCNTs.^[11]

Auf Grund ihrer elektronischen Eigenschaften und ihrer eindimensionalen Struktur eignen sich SWCNTs als Feldemitter und bieten daher Anwendungsmöglichkeiten in Flachbildschirmen, Mikrowellenverstärkern sowie als Emitter in Elektronenmikroskopen und als Spitzen für Rasterkraftmikroskope.

Des Weiteren ist es möglich, mit einer halbleitenden Elektrode einen Feldeffekttransistor zu bauen, in dem die Leitfähigkeit des SWCNTs durch ein angelegtes Feld gesteuert werden kann.

Auch eine Anwendung als elektrochemischer Superkondensator scheint erreichbar, in dem die SWCNTs eine Elektrode sind, während der sie umgebende Elektrolyt die Gegenelektrode darstellt. Durch die hohe Oberfläche und geringe Entfernung der Elektroden sind äußerst hohe Kapazitäten möglich.^[11]

3.2.3. Chemische Reaktivität

Die Reaktivität eines CNTs ist gegenüber der von Graphen erhöht.^[15] Dies ist mit der Krümmung der Oberfläche der CNTs zu begründen, die die perfekte Ausrichtung der p-Orbitale zueinander unmöglich macht. Daher nimmt die Reaktivität der Seitenwände der CNTs zu, wenn ihr Durchmesser abnimmt. Ihre Enden sind aus dem gleichen Grund und wegen der dort vermehrt auftretenden Fünfringe noch reaktiver. Funktionalisierung der Seitenwände und Enden der CNTs ist möglich, zum Beispiel um ihre Dispersion in organischen Lösungsmitteln zu erleichtern.

3.2.4. Mechanische Eigenschaften

SWCNTs haben ein sehr großes Elastizitätsmodul in axialer Richtung und sind wegen ihrer großen Länge trotzdem sehr flexibel. Sie werden daher als Ersatz für Kohlenstofffasern in sehr festen und leichten Kompositen untersucht. Auch ist eine Anwendung als Templat denkbar, wenn die Seitenwände in einer Weise funktionalisiert sind, dass Flüssigkeiten in die Zwischenräume von SWCNT-Bündeln eindringen können. Diese Zwischenräume sind auch für eine Anwendung zur Wasserstoff- oder Lithiumspeicherung in der Diskussion.

3.2.5. Synthesemethoden

Die drei gebräuchlichsten Methoden zur Herstellung von CNTs sind Bogenentladung, chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition* – CVD) und Laserablation.^[16]

3.2.5.1. Bogenentladung

Bei der Bogenentladung wird an zwei Graphitelektroden, die in einem Abstand von wenigen Millimetern aufgestellt sind, ein Strom von ca. 100 A angelegt. Kohlenstoff verdampft unter diesen Bedingungen und es wird ein Plasma gebildet, aus dem die CNTs entstehen. SWCNTs und MWCNTs sind auf diese Weise ohne Katalysator herstellbar und häufig von hoher Qualität. Zudem ist die Synthese an Luft durchführbar. Allerdings sind oft aufwendige Reinigungsschritte notwendig.

3.2.5.2. Chemische Gasphasenabscheidung

Bei der CVD-Methode wird ein Substrat in einem Ofen auf ca. 600 °C erhitzt bevor ein kohlenstoffhaltiges Gas (z.B. Methan oder Acetylen) zugeführt wird. Das Gas kann je nach Temperatur thermisch oder katalytisch zersetzt werden. Als Katalysatoren werden häufig Eisen, Nickel und Cobalt verwendet. Die CVD-Methode kann gut auf industrielle Maßstäbe skaliert werden, die Produkte sind relativ sauber und große Längen sind erreichbar. Jedoch weisen die CNTs häufig Defekte auf.

3.2.5.3. Laserablation

Schließlich ist es möglich, Kohlenstoff mit energiereichen Laserpulsen zu verdampfen. Aus dem resultierenden kohlenstoffhaltigen Gas können sich CNTs bilden. Durch diese Methode sind SWCNTs mit guter Kontrolle über den Durchmesser und hoher Reinheit herstellbar, sie ist aufgrund der benötigten Geräte und des Energieaufwands jedoch relativ teuer.

3.2.6. Wachstumsmechanismus

Der Wachstumsmechanismus der CNTs ist von der verwendeten Methode weitgehend unabhängig. Allerdings hat die Verwendung eines Katalysators einen starken Einfluss.

3.2.6.1. Wachstum ohne Katalysator

Wird kein Katalysator verwendet, bilden frei gewordene Kohlenstoffatome miteinander Bruchstücke von Graphenschichten, die dann ungesättigte Kohlenstoffatome an ihren Rändern enthalten. Thermodynamisch ist es daher günstig, wenn sich das Graphenbruchstück aufrollt, um die Kohlenstoffatome durch zusätzliche Bindungen zu sättigen. Die so geformten CNT-Segmente dienen dann als Keime für das weitere Wachstum. Die genaue Struktur der CNTs kann durch die experimentellen Bedingungen wie Temperatur und Druck in Grenzen gesteuert werden. Als Vorteil ergibt sich gegenüber der Verwendung eines Katalysators die hohe Reinheit der erhaltenen CNTs.^[17]

Das Ende des Wachstums kommt durch die Schließung der CNTs zustande. Wenn diese vollzogen ist, ist kein weiteres Wachstum ohne vorheriges Öffnen der CNTs möglich. Die Schließung kann durch Defekte wie Fünf- oder Siebenringe in der Struktur zustande kommen, die eine zusätzliche Krümmung der CNT-Wand nach innen und damit ihre Schließung verursachen.^[18]

Möglich ist auch die Ausbildung von vorstehenden „Lippen“, bestehend aus Graphenfragmenten, die sich verbinden und so das Wachstum beenden.^[19]

3.2.6.2. Katalysiertes Wachstum

Durch Verwendung eines Katalysators kann die zur Synthese benötigte Temperatur deutlich gesenkt werden. Im Weiteren wird zunächst Acetylen als Beispiel für das Synthesegas gewählt, während Eisen als Katalysator gewählt wird. Acetylen zersetzt sich ab einer Temperatur von 800 °C thermisch. Bei niedrigeren Temperaturen werden kleine Metall- beziehungsweise Metalloxidkatalysatorpartikel auf der Substratoberfläche benötigt. Zunächst müssen die Metalloxidpartikel reduziert werden.^[20, 21]



Durch Vorhandensein von H₂ in der Gasphase kann dieser Schritt beschleunigt werden.^[22] Es folgt die Adsorption und Zersetzung von Acetylen auf der Metalloberfläche. Diese findet an den reaktiveren der freiliegenden Kristallfacetten statt und ist deutlich exotherm.



Das Katalysatorpartikel wird nun innerhalb einer bestimmten Zeit mit Kohlenstoff übersättigt.^[23] Dazu muss zur Synthese von MWCNTs Diffusion des Kohlenstoffs im Partikel möglich sein. Dies ist ab ca. 500 °C der Fall und ist ab ca. 620 °C deutlich beschleunigt.^[21, 24] Zur Synthese von SWCNTs kann auch Diffusion auf der Oberfläche genügen, weil nicht gleichzeitig mehrere ineinander verschachtelte Kohlenstoffwände aus dem Partikel wachsen müssen. Ist das Katalysatorpartikel übersättigt, kommt es zu einer Phasentrennung und Kohlenstoff diffundiert durch eine wenig reaktive Facette an die Oberfläche des Partikels. Es folgt die Ausbildung kleiner Bruchstücke des sp²-hybridisierten graphenartigen Kohlenstoffnetzwerks. Dies ist bei Fe, Ni und Co besonders begünstigt, weil diese Metalle starke Bindungen mit Kohlenstoff eingehen können, und die Kohlenstoffatome daher trotz der hohen Temperatur lange adsorbiert bleiben. Auf anderen Oberflächen wie z.B. Gold wäre dies nicht der Fall und es könnten sich keine Fragmente bilden.^[25]

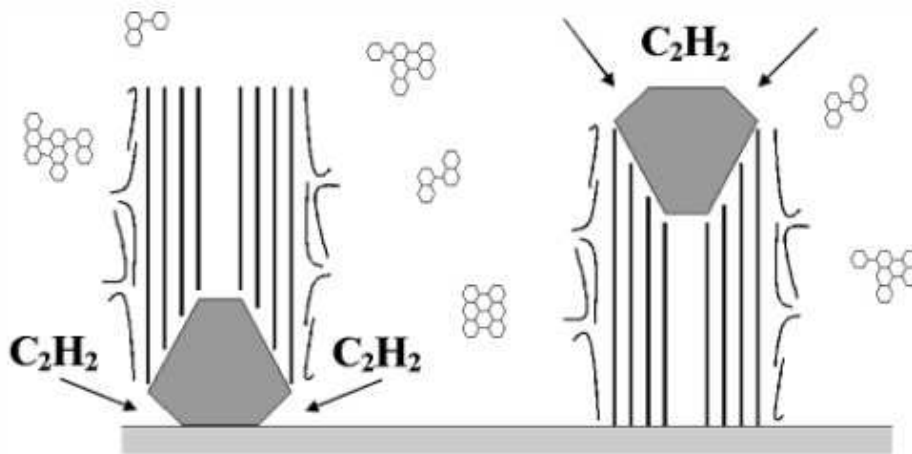


Abb. 3.6 Katalytisches Wachstum einer MWCNT entweder aus einem auf dem Substrat gebundenen Katalysatorpartikel oder einem an der Spitze der MWCNT sitzenden Partikels.^[23]

Haben sich die ersten Bruchstücke gebildet, kommt es zum Wachstum der CNT aus dem Partikel. Die Bildung der sp²-hybridisierten Strukturen verläuft endotherm. Aufgrund der geringen Größe der Katalysatorpartikel kommt es zwischen den Facetten, an denen Acetylen exotherm zersetzt wird und denen an denen sich das CNT bildet, jedoch nicht zu einem nennenswerten Temperaturgradienten, der die weitere Diffusion des Kohlenstoffs zwischen diesen Facetten steuert.^[26] Vielmehr ist allein der entstehende Unterschied der Kohlenstoffkonzentration zwischen diesen Facetten bestimmend.

Ist das Katalysatorpartikel stark an das Substrat gebunden, wächst das CNT nach oben aus ihm heraus (*bottom growth* - Abb. 3.6 links). Ist dies nicht der Fall, kann das Katalysatorpartikel auch von der Oberfläche abheben und das Wachstum fortan von der Spitze des CNTs weiterführen. Dabei kann mit Hilfe der Temperatur bei gleichem Substrat teilweise auch eine Kontrolle über dieses Phänomen erlangt werden.^[27]

Das Wachstum der CNTs erfolgt sehr schnell. Der Zusatz weiterer Kohlenstoffquellen wie z.B. Benzol kann die Geschwindigkeit des Wachstums erhöhen.^[22] Entstehende Defekte (Ausbildung von Fünf-/Siebenringen, ungesättigte Kohlenstoffatome) werden wegen der hohen Temperatur häufig trotzdem noch korrigiert.

Die Größe und Chiralität der CNTs hängt wesentlich von der Größe und der Struktur des Katalysatorpartikels ab (Abb. 3.7).^[28] Ist das Katalysatorpartikel kleiner als der minimale CNT-Durchmesser (ca. 0.7 nm ohne äußere Beschränkung) wird trotzdem die minimale Größe gebildet. Es kommt jedoch vermehrt zu Defekten.

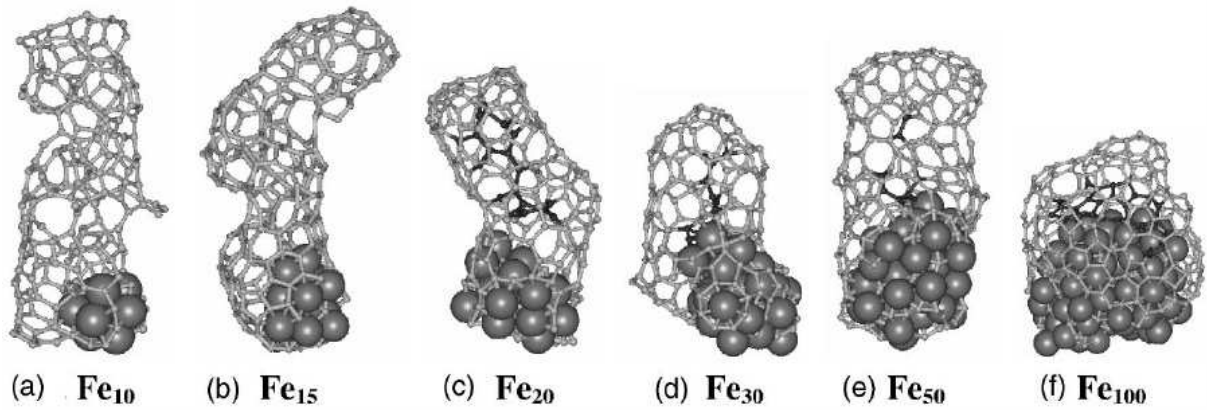


Abb. 3.7 Katalytisches Wachstum von SWCNTs verschiedener Durchmesser aus Fe-Clustern mit unterschiedlichen Mengen an Fe-Atomen. (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 30, (e) 50, (f) 100.^[29]

Wachstum kann nicht nur aus Partikeln, sondern auch aus einer Oberfläche des katalytischen Materials erfolgen. In diesem Fall erweisen sich Legierungen sowie eine feine Strukturierung der Oberfläche als zuträglich.^[22, 30]

Das Wachstum des CNTs findet ein Ende, wenn die Oberfläche des Katalysatorpartikels nicht mehr in der Lage ist, weiteren Kohlenstoff aufzunehmen. Dies kann durch Bedeckung der Oberfläche mit amorphem Kohlenstoff geschehen, der sich zusätzlich zum CNT mehr und mehr ausbildet. Diesem Effekt kann durch Zugabe von Wasser entgegengewirkt werden, welches eine Oxidation dieser Kohlenstoffschichten erleichtert^[31] und er beschleunigt sich bei einem Überangebot an Kohlenstoff. In diesem Fall kann sich Eisencarbid Fe₃C ausbilden, das nur sehr schlecht durch Eisen diffundiert.^[21]

3.2.7. Reinigung

Auf Grund des Vorhandenseins verschiedenster Verunreinigungen wie der Katalysatorpartikel oder amorphem Kohlenstoff sind vielfältige Reinigungsmethoden etabliert. Unter ihnen sind Oxidation mit Säuren, Ultraschallbehandlung, magnetische Reinigung, Mikrofiltration, organische Funktionalisierung zur Erhöhung der Löslichkeit mit anschließender Trennung oder Chromatographie.

3.3. Experimenteller Teil

3.3.1. Aufbau des CVD-Reaktors

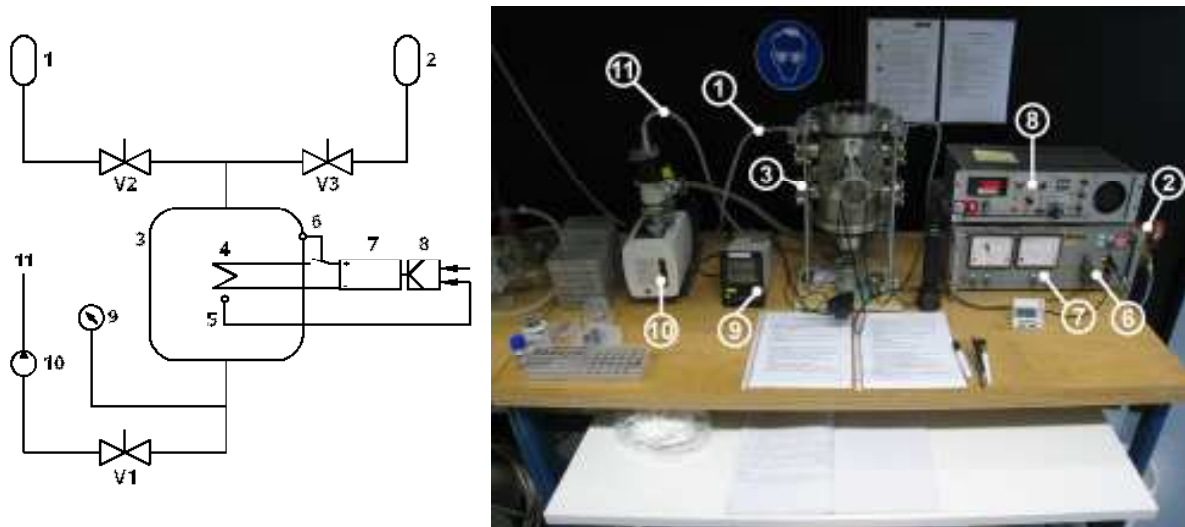


Abb. 3.8 Aufbau des CVD-Reaktors: 1 - Druckgasflasche N₂, 2 - Druckgasflasche C₂H₂, 3 - Reaktorgehäuse, 4 - Boralectric Heizelement, 5 - Temperaturfühler, 6 - Freischaltungselektronik, 7 - Stellglied der Stromversorgung, 8 - PID-Regler, 9 - Manometer, 10 - Drehschieberpumpe, 11 - Verbindung zum Abzug.

Der Aufbau des CVD-Reaktors erfolgte in Zusammenarbeit mit Beate Ritz und Frank Bürli. Die Durchführung der Experimente mit dem CVD-Reaktor erfolgte in Zusammenarbeit mit Beate Ritz. Abb. 3.8 zeigt den Aufbau zur CVD-Synthese der MWCNTs. Die Synthese wurde in einem einfachen Druckbehälter (3) durchgeführt. Dieser konnte aus der Druckgasflasche (1) über das Absperrventil V2 mit Stickstoff 5.0 befüllt werden. Aus der Druckgasflasche (2) erfolgte über das Absperrventil V3 die Versorgung mit Acetylen 2.6. Geheizt wurde über ein Bornitrid-Heizelement des Typs Boralectric Heater HTR1001 (4). Die Temperatur wurde mit Hilfe eines 0.5 mm durchmessenden Typ K Miniaturthermoelements (NiCr-Ni) in einer kleinen Aussparung im Bornitrid-Heizelement gemessen (5). Eine Freischaltelektronik (6) war an dem Verschlussflansch des Reaktorgehäuses angebracht. War dieser Flansch nicht geschlossen, unterbrach die Schaltung die Leitung mit hohem Potential (ca. 30 V) der Stromversorgung. Das Stromversorgungsgerät war von der Firma Rohde & Schwarz vom Typ NGRE 100/7. Als Regler (8) kam ein modular aufgebauter PID-Regler (Proportional-Integral-Differential -PID) mit einstellbarer Heizrate zum Einsatz. Der Druck im Reaktorgehäuse (3) konnte über ein digitales Manometer (9) abgelesen werden. Die Evakuierung des Reaktorgehäuses erfolgte mit der Drehschieberpumpe (10), die über das Absperrventil V1 mit dem Reaktorgehäuse verbunden war. Die abgesaugte Luft wurde über einen Schlauch (11) in eine Abzugsöffnung geleitet.

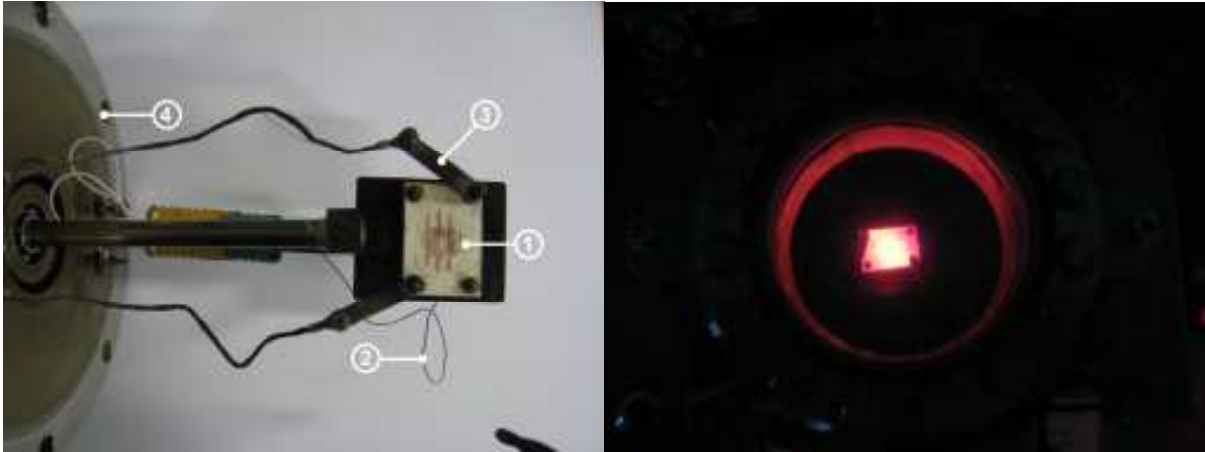


Abb. 3.9 Links: Innenansicht des CVD-Reaktors mit Bornitrid-Heizelement (1), Thermoelement (2), Kontakten aus feuerverzinktem Stahl, befestigt am Schott (4). Rechts: Bild des Heizelements in Betrieb, aufgenommen durch das Sichtfenster.

Das Bornitrid-Heizelement (1) war, wie in Abb. 3.9 zu sehen, über eine um die eigene Achse drehbare Verbindung mit dem Flansch (4) verbunden. Das Thermoelement (2) war seitlich in das Bornitrid-Heizelement gesteckt. Zwei Streifen aus feuerverzinktem Stahl (3) dienten zur Herstellung des elektrischen Kreises über die Kontakte am Bornitrid-Heizelement. Dies geschah, um den Verschleiß an Leitungsdrähten zu reduzieren. Die Temperatur war durch diesen Aufbau in den Stromzuführungsleitungen deutlich geringer, als wenn diese direkt an der Bornitridheizplatte angeschlossen worden wären.

Der Verlauf der CVD-Synthese konnte über ein Fenster im Reaktorgehäuse (Abb. 3.9, rechts) von oben beobachtet werden.

3.3.2. CVD-Synthesen der MWCNTs

3.3.2.1. Allgemeine Vorschrift

Zu Beginn eines Tages müssen der CVD-Reaktor und insbesondere die Gaszuleitungen zunächst von eindiffundierter Luft und Wasser befreit werden. Dazu erfolgt dreimaliges Spülen der Leitungen und des CVD-Reaktors mit Stickstoff. Dann werden drei Probesynthesen mit Acetylen durchgeführt. Die dritte zeigt üblicherweise gute Ergebnisse und darauf folgend kann den restlichen Tag mit reproduzierbaren Ergebnissen gearbeitet werden.

Ca. 1·1 cm große Si/SiO₂-Träger ((100), 300 nm SiO₂) wurden mit 10 µL Ethanol betropft und im Spincoater 30 s bei 3000 U/min rotiert, um grobe Verunreinigungen zu entfernen.

Die so vorgereinigten Träger wurden für 30 min bei einer Leistung von 100 W und einem Druck von ca. 350 mbar Sauerstoff (Westfalen 4.5) mit einem Sauerstoffplasma (SPI Plasma Prep II) behandelt.

Die gereinigten Träger wurden nun mit 10 µL einer ethanolischen Eisensalzlösung betropft und im Spincoater 30 s bei 3000 U/min rotiert, um den Träger mit einer dünnen Eisenschicht zu belegen.

Die nun mit Katalysatorlösung belegten Träger wurden in den CVD-Reaktor eingeschleust. In diesem lagen sie mittig auf dem Bornitrid-Heizelement. Der Ofen wurde mit Hilfe einer Drehschieberpumpe evakuiert und mit Stickstoff (Westfalen 5.0) gespült. Dieser Vorgang wurde wiederholt und der Druck im CVD-Reaktor anschließend auf $3 \cdot 10^{-2}$ mbar gesenkt. Die Temperatur des Bornitrid-Heizelements wurde auf die Reaktionstemperatur erhöht. Ab einer Temperatur von 500 °C begann das Heizelement zunehmend rötlich zu glühen. Nun wurde Acetylen (Westfalen 2.6) bis zu einem bestimmten Druck in den Ofen geleitet. Durch das Sichtfenster ist es je nach Reaktionsbedingungen nach einiger Zeit möglich, eine sichtbare Verdunkelung der Oberfläche des Trägers zu beobachten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Ofen erneut evakuiert und die Temperatur durch Unterbrechen der Stromversorgung innerhalb von ca. 2 min auf unter 200 °C gesenkt. Der Ofen wurde nun mit Stickstoff geflutet und dann geöffnet, um den mit MWCNTs belegten Träger (MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger – CNT-Kompositsträger) zu entnehmen.

3.3.2.2. CVD-Synthesen mit FeCl₂ als Katalysator

Zur Synthese mit FeCl₂ wurden ethanolische Lösungen mit Konzentrationen von 5, 10, 20 und 25 mmol/L hergestellt. Sie wurden über Nacht im Ultraschallbad behandelt. Danach hatten sie je nach Konzentration eine hellgelbe bis rote Farbe und wurden für zwei weitere Tage bei Raumtemperatur gelagert. Nun konnten sie für ca. drei Tage genutzt werden, bevor sie trüb wurden. Zur Homogenisierung wurden die Lösungen vor dem Betropfen der Träger für eine Stunde in ein Ultraschallbad gestellt.

Die Synthese erfolgte wie in 3.2.2.1 beschrieben. Jeweils einer der Parameter FeCl₂-Konzentration, Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Acetylendruck wurde variiert. Die Standardparameter waren 20 mmol/L FeCl₂, zehn Minuten Reaktionszeit, 700 °C Reaktionstemperatur und 10 mbar Acetylendruck.

3.3.2.3. CVD-Synthesen mit Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O als Katalysator

Zur Synthese mit Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O wurden ethanolische Lösungen mit Konzentrationen von 10, 20, 40 und 60 mmol/L hergestellt. Die Farbe änderte sich mit steigender Konzentration von gelb zu rot. Nach einem Tag Lagerung bei Raumtemperatur konnten sie für ca. fünf Tage genutzt werden, bevor sie trüb wurden.

Die Synthese erfolgte wie in 3.2.2.1 beschrieben. Jeweils einer der Parameter Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O-Konzentration, Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Acetyldruck wurde variiert. Die Standardparameter waren 40 mmol/L Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O, zehn Minuten Reaktionszeit, 700 °C Reaktionstemperatur und 10 mbar Acetyldruck.

3.3.2.4. CVD-Synthesen ohne Katalysator

Zusätzlich zu den Synthesen von MWCNTs wurden amorphe Kohlenstofffilme im CVD-Reaktor produziert. Dazu wurde ein wie in 3.2.2.1. gereinigter, aber blanker Träger oder ein schon mit MWCNTs belegter Träger in den Ofen eingeschleust und bei einer Temperatur von 700 °C und 100 mbar Acetyldruck für eine Stunde reagieren lassen. Die Durchführung entspricht Abschnitt 3.2.2.1.

3.3.2.5. Charakterisierung der MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger

Die NT-Kompositsträger wurden primär im REM untersucht, in Einzelfällen wurden MWCNTs mit Hilfe eines Skalpell von der Si/SiO₂-Trägeroberfläche entfernt und in ein Präparateglas überführt. Nach Dispersion in 0.5 mL Chloroform konnten sie durch Tropfen auf ein mit amorphem Kohlenstoff belegtes Kupfernetzchen verteilt und im TEM analysiert werden.

Zusätzlich wurde der elektrische Widerstand der mit MWCNTs belegten Si/SiO₂-Träger untersucht. Dazu wurden zwei jeweils ca. acht mm lange und einen mm breite Streifen von Silberleitlack in einer Entfernung von ca. acht mm auf dem NT-Kompositsträger aufgebracht und die Leitfähigkeit mit einem handelsüblichen Multimeter gemessen. Die Messung erfolgte jeweils dreimal an unterschiedlichen Stellen der Silberleitlackstreifen.

3.3.2.6. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Aufnahmen wurden mit dem Modell LEO 1550 Ultra der Firma Zeiss durchgeführt. Aufgrund der guten Leitfähigkeit der MWCNTs war keine Beschichtung der Oberfläche

notwendig und die MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger konnten direkt im Mikroskop untersucht werden.

3.4. Ergebnisse und Diskussion

Durch die Synthese der MWCNTs auf den Si/SiO₂-Trägern bildet sich eine schwarze Schicht auf den Si/SiO₂-Trägern. Schon anhand dieser Schicht sind erste Rückschlüsse über die Menge und auch Länge der synthetisierten MWCNTs möglich. Um die Beschreibung der Beobachtungen zu vereinfachen, werden vier Arten der Belegung eingeführt, die sich optisch leicht unterscheiden lassen. Jeweils fünf Beispiele für diese Belegungsarten sind in Abb. 3.10 jeweils übereinander angeordnet und als (a), (b), (c) und (d) gekennzeichnet.

Ist unter den gegebenen Bedingungen keine Synthese von MWCNTs möglich, so bleibt der Si/SiO₂-Träger unverfärbt und ähnelt stark einem unbehandelten Si/SiO₂-Träger (Abb. 3.10 (a)). Einzig einige Flecken von gesintertem Eisen sind zu erkennen. Dieser Zustand wird als „nicht belegt“ bezeichnet.

Sind die Parameter zur Synthese der MWCNTs ungünstig, so entsteht eine dünne Schicht meist kurzer MWCNTs. Durch diese ist der Si/SiO₂-Träger deutlich dunkel gefärbt. Man kann jedoch großflächig die glänzende Oberfläche des Trägers unter den MWCNTs erkennen (Abb. 3.10 (b)). Dieser Zustand wird als „schwach belegt“ bezeichnet.

Bei günstiger Wahl der Parameter setzt großflächiges Wachstum ein und eine dichte Schicht der MWCNTs wird gebildet. Durch sie scheint der Si/SiO₂-Träger nicht mehr durch. Der Si/SiO₂-Träger ist also matt (Abb. 3.10 (c)). Dieser Zustand wird als „mittel belegt“ bezeichnet.

Passende Parameter ermöglichen schließlich das Wachstum von sehr langen, sehr dicht gepackten MWCNTs. Die Schicht der erhaltenen MWCNTs ist so hoch, dass sie sich, von der Seite mit bloßem Auge betrachtet, deutlich von dem Si/SiO₂-Träger abhebt (Abb. 3.10 (d)). Dieser Zustand wird „stark belegt“ genannt.

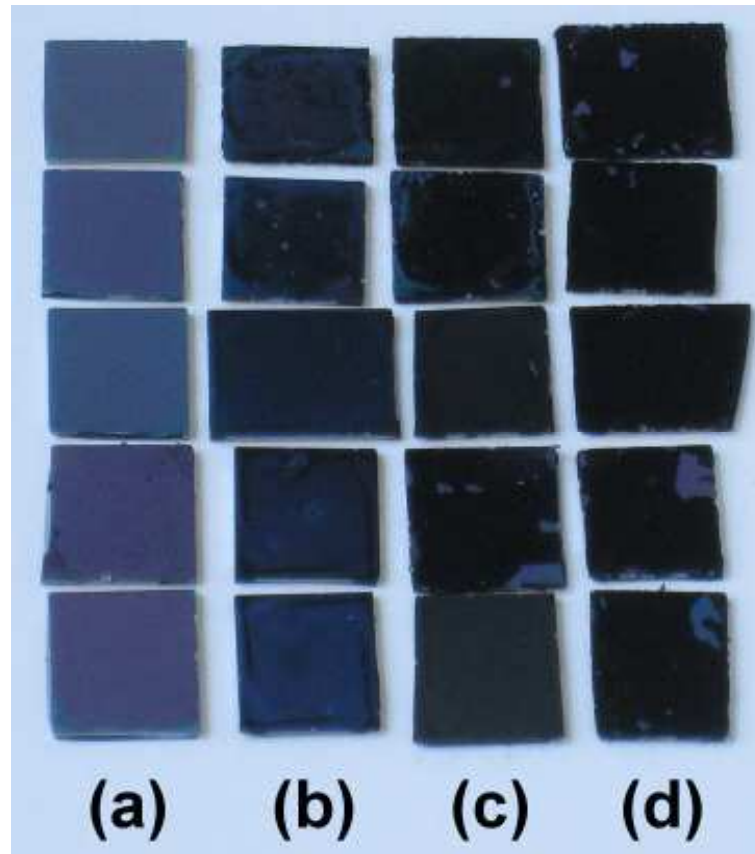


Abb 3.10 Si/SiO₂-Träger ohne (a) und mit schwacher (b), mittlerer (c) und starker (d) Belegung.

3.4.1. CVD-Synthese mit ethanolischen FeCl₂-Katalysatorlösungen

FeCl₂ kann durch Behandlung im Ultraschallbad in verschiedenen Konzentrationen in Ethanol gelöst werden. Nach der Herstellung der Lösung muss drei Tage gewartet werden, bis mit dieser Synthesen durchgeführt werden können. Direkt vor dem Aufbringen des Katalysators muss die Lösung für eine Stunde mit Hilfe des Ultraschallbades homogenisiert werden. Es zeigte sich, dass ethanolische FeCl₂-Lösungen am vierten, fünften und sechsten Tag nach ihrer Erstellung reproduzierbar zur Synthese genutzt werden können. Danach werden sie trüb und klären sich auch nach längerer Ultraschallbehandlung nicht mehr. Der zugrunde liegende Effekt ist, dass sich die Größe des in der Lösung vorliegenden Metallkomplexes mit der Zeit erhöht. Zunächst ist die Größe ungenügend, dann ideal und zuletzt zu groß.^[24, 32]

3.4.1.1. Änderung der FeCl₂-Konzentration

Die Konzentration der ethanolischen FeCl₂-Lösung wurde zwischen 5, 10, 15, 20 und 25 mmol/L variiert (Tab. 3.1). Die angegebene Höhe wurde im REM aus Bildern ermittelt, die

MWCNTs zeigten, die am Trägerrand nach außen gewachsen waren. Dieser Wert gibt nur die maximale gefundene Höhe der MWCNT-Schicht an und kann keine präzise Messung der Länge ersetzen. Die beobachteten Trends sind jedoch sehr zuverlässig.

Tab. 3.1 Änderung der FeCl₂-Konzentration.

c(FeCl ₂) /mmol/L	Belegung	Höhe /μm
5	keine	-
10	schwach	10
15	mittel	60
20	stark	100+
25	stark	100+

Die Erhöhung der FeCl₂-Konzentration von 5 auf 10 mmol/L ermöglicht zunächst das Wachstum der MWCNTs. Bei einer Konzentration von 5 mmol/L war noch nicht ausreichend Eisen auf der Oberfläche des Si/SiO₂-Trägers vorhanden. Bei 10 mmol/L FeCl₂ sind auch in der REM-Aufnahme (Abb. 3.11(a)) noch deutliche Lücken in der Belegung des Si/SiO₂-Trägers zu erkennen. Die Höhe der MWCNT-Schicht sagt hier nicht viel über die Länge MWCNTs aus, da sich diese wegen der geringen und inhomogenen Belegung ungehindert krümmen können. Bei einer Konzentration von 15 mmol/L FeCl₂ ist der Si/SiO₂-Träger schon sehr stark belegt und auch die Höhe der MWCNTs ist mit 60 μm schon recht groß. Der Boden des Si/SiO₂-Trägers ist nicht mehr zu erkennen (Abb. 3.11(b)).

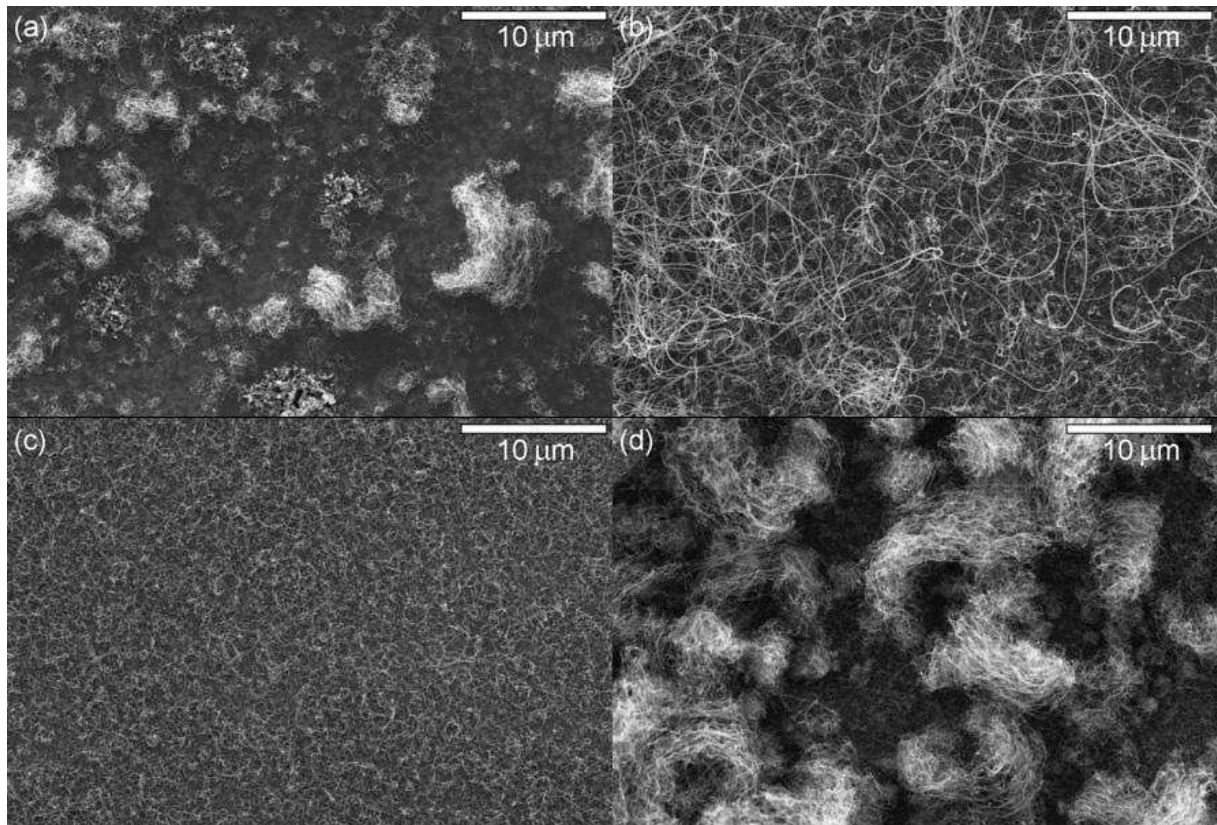


Abb 3.11 Si/SiO₂-Träger nach Synthese mit einer FeCl₂-Lösung der Konzentration 10 mmol/L (a), 15 mmol/L (b), 20 mmol/L (c) und 25 mmol/L (d).

Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration steigt die Bedeckung nicht mehr (Abb. 3.11(c)). Bei 20 mmol/L scheint die Höhe der MWCNTs jedoch noch einmal etwas gestiegen zu sein. Höhen bis zu 150 µm wurden beobachtet (Abb. 3.12(a)). Eine Steigerung der Konzentration auf 25 mmol/L zeigte gegenüber einer Konzentration von 20 mmol/L bezüglich der Bedeckung und Höhe der MWCNT-Schicht keine weitere Änderung. Es bilden sich jedoch Büschel von MWCNTs, die höher gewachsen sind als die übrige Schicht (Abb. 3.11(d)). Die Konzentration steuert daher vornehmlich die Bedeckung des Si/SiO₂-Trägers mit Katalysatorpartikeln und somit MWCNTs. In den weitem Versuchen wurde aufgrund dieser Ergebnisse eine Konzentration von 20 mmol/L FeCl₂ verwendet.

Abb. 3.12(b) zeigt eine TEM-Aufnahme eines mit FeCl₂ synthetisierten MWCNTs. Der Durchmesser der untersuchten MWCNTs schwankt zwischen 10 und 50 nm. Die kristallinen Graphenebenen der Seitenwände sind im Bild gut zu erkennen. Da die MWCNT-Schichten von oben sehr ähnlich aussehen unabhängig davon, ob sich unter ihnen einer hoher Bereich an vertikal angeordneten MWCNTs befindet, kann davon ausgegangen werden, dass die Katalysatorpartikel im Vergleich zur Wachstumszeit in einem ähnlichen Zeitraum übersättigt werden. Da dies jedoch nicht vollkommen gleichzeitig erfolgt, können die ersten MWCNTs in jede Richtung wachsen, wodurch sich über der dichten vertikalen Anordnung von MWCNTs

die für die spätere Anwendung günstige ungeordnete Anordnung mit vielen Freiräumen zwischen den MWCNTs ergibt. Beginnend MWCNTs aus quasi allen Katalysatorpartikeln zu wachsen, müssen sie auf Grund des begrenzten Platzangebots relativ gerade in die Höhe wachsen. Dies lässt auf ein vorherrschendes Wachstum der MWCNTs aus auf dem Substrat adsorbierten Katalysatorpartikeln im Gegensatz zu Wachstum aus Katalysatorpartikeln an der Spitze der MWCNTs schließen. Wäre dies nicht der Fall, würde das Wachstum an der Spitze der MWCNTs erfolgen und es würde sich nicht die geordnete Struktur aus Abb. 3.12(a) bilden.

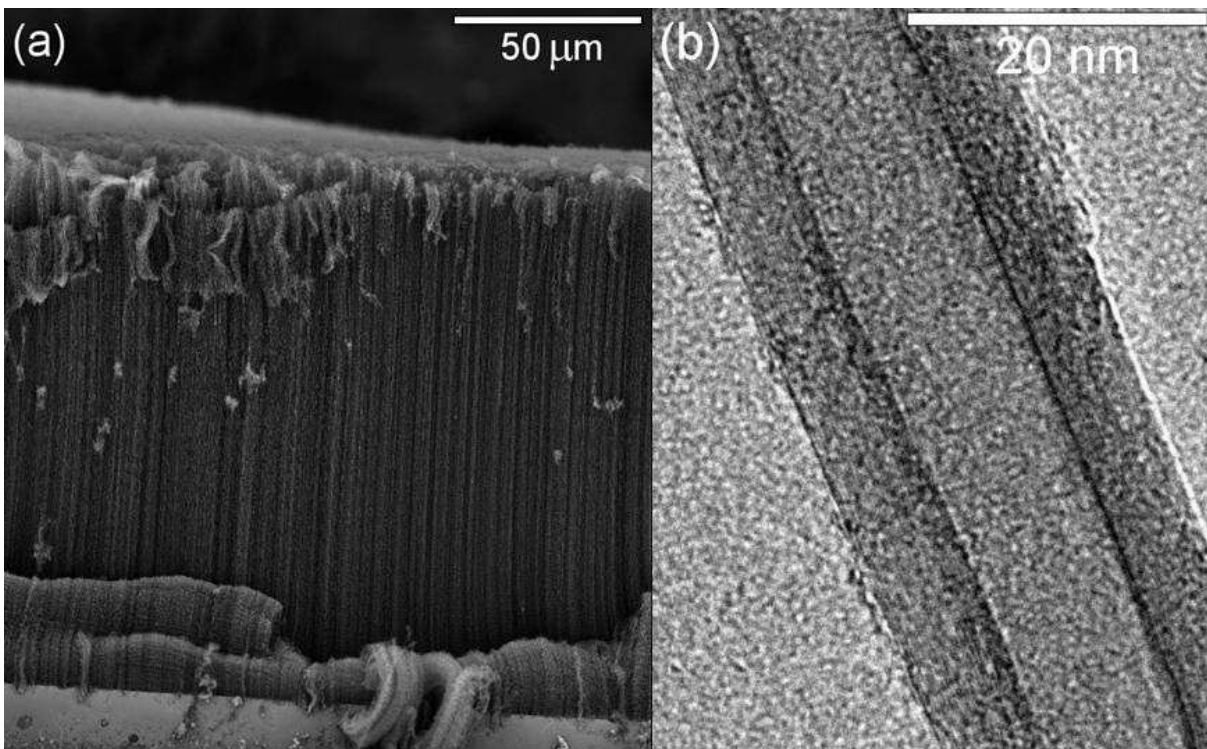


Abb. 3.12 Seitliche Ansicht eines Si/SiO₂-Trägers nach Synthese mit einer FeCl₂-Lösung der Konzentration 20 mmol/L (a). TEM-Aufnahme eines MWNTs (b).

3.4.1.2. Änderung der Reaktionszeit

Entsprechend dem Wachstumsmodell wird zunächst einige Zeit benötigt, bis die Eisenkatalysatorpartikel auf der Oberfläche des Si/SiO₂-Trägers mit Kohlenstoff übersättigt sind. Im Fall von FeCl₂ als Katalysator ist dies nach fünf Minuten der Fall (Tab. 3.2). Bei den gezeigten Proben wurden nach Erreichen der Reaktionszeit sowohl die Stromzufuhr unterbrochen als auch sofort der Reaktionsraum evakuiert, um das Wachstum zu beenden.

Tab. 3.1 Änderung der Reaktionszeit.

Zeit /min	Belegung	Höhe /μm
4	nicht	-
5	schwach	10
6	mittel	50
7	stark	70
10	stark	100+

Das Wachstum erfolgt sehr schnell in einem schmalen Zeitfenster zwischen ca. fünf und sieben Minuten und eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 30 oder 60 min führt zu keinen weiteren Veränderungen der erhaltenen MWCNTs. Man kann das Wachstum der MWCNTs durch das Fenster im CVD-Reaktor beobachten, da der Si/SiO₂-Träger schlagartig matt wird. Es kann also davon ausgegangen werden, dass auch hier der Abbruch des Wachstums im Wesentlichen mit der Vergiftung des Katalysators zusammenhängt.

3.4.1.3. Änderung des Acetyldrucks

Dies wird auch durch den Einfluss der Änderung des Acetyldrucks bestätigt. Während es bei einem Druck von 1 mbar offensichtlich nicht zur Übersättigung der Katalysatorpartikel kommt, findet bei 5 mbar Wachstum statt (Tab. 3.3). Die MWCNTs stehen sehr dicht und weisen zudem sehr gleichmäßige Höhen auf. Die erreichten Werte sind jedoch nicht sehr groß. Erhöht man den Druck weiter über den idealen Wert von 10 mbar, nimmt die Belegung und erreichte Höhe wieder ab. Die MWCNTs weisen zudem sehr unregelmäßige Höhen auf. Dieser Trend verstärkt sich bei einer weiteren Vergrößerung des Drucks auf 100 mbar. Bei diesem Druck werden nur noch vereinzelte Inseln von MWCNTs auf einem sonst leeren Si/SiO₂-Träger beobachtet. Die MWCNTs zeigen trotzdem beachtliche Längen von über 100 μm. Die Menge des verfügbaren Acetylens führt also bei hohen Drücken zu einer vermehrten Vergiftung der Katalysatorpartikel. Bei 100 mbar sind dann nur noch wenige Partikel überhaupt in der Lage MWCNTs auszubilden, bevor sie mit einer amorphen Kohlenstoffschicht überzogen sind.

Tab. 3.3 Änderung des Acetylendrucks.

$p(\text{C}_2\text{H}_2)$ /mbar	Belegung	Höhe /μm
1	nicht	-
5	mittel	30
10	stark	100+
50	mittel	40
100	schwach	10

3.4.1.4. Änderung der Temperatur

Die Synthese wurde bei 600, 625, 650, 675 und 700 °C durchgeführt. Bei 600 °C kam es zu keinem MWCNT-Wachstum. Als Erklärung wird die geringe Beweglichkeit von Kohlenstoff in Eisen bei Temperaturen unter 620 °C herangezogen.^[24] Bei 625 °C ist vereinzelt Wachstum von MWCNTs auf dem Si/SiO₂-Träger zu beobachten, doch erst bei 650 °C kommt es zu einem Wachstum, das mit dem bei 700 °C vergleichbar ist. Auch bei einer Reaktionstemperatur von 675 °C zeigten sich zu den Ergebnissen bei 700 °C keine relevanten Unterschiede.

3.4.2. CVD-Synthese mit ethanolischen Fe(NO₃)₃-Katalysatorlösungen

Die Synthese unter Verwendung von ethanolischen Fe(NO₃)₃-Katalysatorlösungen ist mit der Synthese unter Verwendung der ethanolischen FeCl₂-Katalysatorlösungen weitgehend identisch. Aufgrund der beschränkten Einsetzbarkeit der FeCl₂-Katalysatorlösungen auf die Tage 4-6 nach ihrer Herstellung wurde jedoch eine besser zu handhabende Alternative gesucht und in Fe(NO₃)₃ gefunden. Die Fe(NO₃)₃-Katalysatorlösungen wurden genau wie bei der Verwendung von FeCl₂ dargestellt, jedoch war kein Einsatz des Ultraschallbades nötig. Sie konnten nach nur einer Nacht Reifung verwendet werden und waren dann für eine Woche stabil, bevor es auch hier zur Eintrübung der Lösung kam und kein MWCNT-Wachstum mehr beobachtet werden konnte.

3.4.2.1. Änderung der Fe(NO₃)₃-Konzentration

Konzentrationen von 10, 20, 40 und 60 mmol/L Fe(NO₃)₃ wurden getestet und zeigten alle vergleichbare Ergebnisse. Sie entsprachen denen, die bei der Verwendung von FeCl₂ mit einer Konzentration von 20 und 25 mmol/L erreicht wurden. Dies weist auf eine höhere Reaktivität der Katalysatorlösung hin.

Die Si/SiO₂-Träger sind gleichmäßig belegt (Abb. 3.13 (a-c)). Die Inhomogenitäten sind auf Verunreinigungen des Si/SiO₂-Trägers und ungleichmäßig verteilte Katalysatorpartikel zurückzuführen.

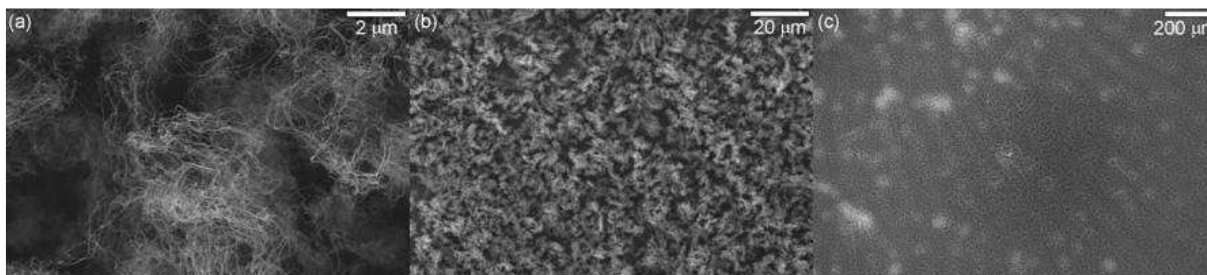


Abb 3.13 REM-Aufnahmen eines mit MWCNTs belegten Si/SiO₂-Trägers bei einer Vergrößerung von 25000x (a), 2500x (b) und 200x (c). Die Synthese war mit einer Fe(NO₃)₃-Konzentration von 40 mmol/L bei 700 °C durchgeführt worden.

3.4.2.2. Änderung der Reaktionszeit

Bei der Verwendung von Fe(NO₃)₃-Katalysatorlösungen wurde der Start des MWCNT-Wachstums schon 2.5 Minuten nach Einlassen des Acetylen beobachtet. Wieder scheint die Katalyse bei Verwendung des Nitrats gegenüber dem Chlorid günstiger zu verlaufen.

Tab. 3.4 Änderung der Reaktionszeit.

Zeit /min	Belegung	Höhe /μm
2	keine	-
2.5	mittel	10
3	mittel	90
5	stark	80
10	stark	80

3.4.2.3. Änderung des Acetyldrucks

Ein ähnliches Bild ergibt die Betrachtung der Änderung des Acetyldrucks. Bei Verwendung der Fe(NO₃)₃-Katalysatorlösung ist im ganzen Bereich zwischen einem und 100 mbar Acetylen ein dichtes Wachstum der MWCNTs möglich. Bei 1 mbar werden jedoch, offensichtlich aufgrund der geringen Menge an vorhandenem Kohlenstoff nur Höhen bis 30 μm erreicht.

Tab. 3.5 Änderung des Acetylendrucks.

$p(\text{C}_2\text{H}_2)$ /min	Belegung	Höhe /μm
1	stark	30
10	stark	80
100	stark	70

3.4.2.4. Änderung der Temperatur

Erneut wurde die Temperatur zwischen 600, 625, 650, 675 und 700 °C variiert. Analog zu Abschnitt 3.4.1.4 konnte bei 600 °C kein MWCNT-Wachstum beobachtet werden, während es zwischen den Ergebnissen bei 650 und 700 °C keine Unterschiede gab. Mit der Fe(NO₃)₃-Katalysatorlösung wurden bei 625 °C jedoch bessere Ergebnisse erhalten als mit der FeCl₂-Katalysatorlösung bei 625 °C, und es kam zu einem dichten Wachstum der MWCNTs mit einer Höhe von bis zu 40 μm.

3.4.3. Synthese von amorphen Kohlenstoffschichten

Wird kein Katalysator verwendet, können amorphe Kohlenstoffschichten auf verschiedene Oberflächen aufgebracht werden. Nötig ist dazu die Verwendung eines hohen Acetylendrucks von 100 mbar. Abb. 3.14 (a) zeigt eine amorphe Kohlenstoffschicht auf einem Si/SiO₂-Träger. Abb. 3.14 (b) zeigt einen mit MWCNTs belegten Si/SiO₂-Träger vor der Synthese einer amorphen Kohlenstoffschicht auf ihm und Abb.3.14 (c) zeigt ihn danach. Die unregelmäßige Struktur des amorphen Kohlenstoffs ist gut in (a) zu erkennen. Die Stärke der Schicht konnte aus (c) und aus TEM-Aufnahmen auf ~ 30 nm geschätzt werden.

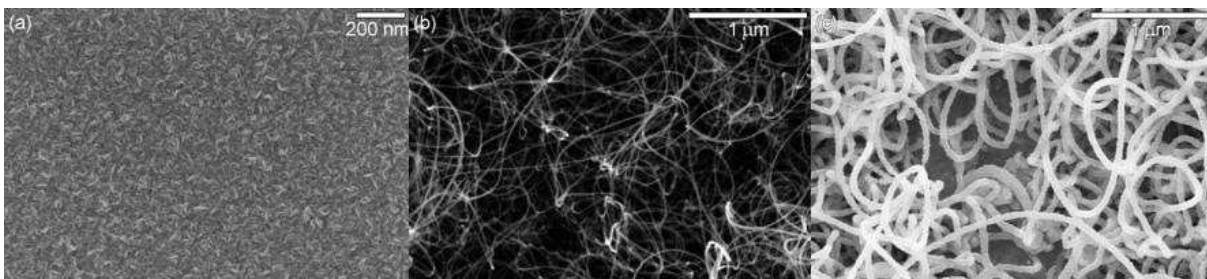


Abb 3.14 REM-Aufnahmen eines mit amorphem Kohlenstoff belegten Si/SiO₂-Trägers (a), sowie eines mit MWCNTs belegten Si/SiO₂-Trägers vor (b) und nach der Synthese einer amorphen Kohlenstoffschicht (c).

3.4.4. Widerstandsmessungen

Der Flächenwiderstand der synthetisierten amorphen Kohlenstoff- und MWCNT-Schichten wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.6 zusammengefasst.

Tab. 3.6 Widerstände der Schichten.

Schicht	Widerstand / Ω_{sq}
keine Bedeckung	$> 2 \cdot 10^7$
schwache Bedeckung	2300 +/- 800
mittlere Bedeckung	1100 +/- 400
starke Bedeckung	540 +/- 150
amorpher Kohlenstoff	440 +/- 250

Wie zu erwarten war, ist der Widerstand der unbelegten Si/SiO₂-Träger sehr hoch. Mit steigender Bedeckung durch MWCNTs nimmt der Widerstand deutlich ab. Durch die gute Leitfähigkeit der MWCNTs werden bei starker Bedeckung zu amorphen Kohlenstoffschichten vergleichbare Widerstände erreicht.

3.5. Zusammenfassung

MWCNTs konnten auf den Si/SiO₂-Trägern mit einer sehr hohen Dichte und vertikaler Anordnung synthetisiert werden. Auf der Oberfläche dieser Schichten ist trotz der vertikalen Ausrichtung ein ungeordnetes Netzwerk an MWCNTs vorhanden, das für die Verwendung als Katalysatorsubstrat notwendig ist. Die Ableitung von Ladungen kann über den dichten Unterbau von MWCNTs bei einem Flächenwiderstand von 540 +/- 150 Ω_{sq} erfolgen. Damit ist auch diese Voraussetzung für die Nutzung als Substrat für elektrokatalytisch aktive Nanopartikel erfüllt.

Eine Alternative stellt die Verwendung eines lockeren Netzwerks von MWCNTs dar, das mit einer Schicht aus amorphem Kohlenstoff überzogen ist. Hier liegt der Widerstand mit 440 +/- 250 Ω_{sq} in der gleichen Größenordnung.

Die Verwendung einer Fe(NO₃)₃-Katalysatorlösung erwies sich gegenüber der Verwendung einer FeCl₂-Katalysatorlösung durch bessere Stabilität und größere Flexibilität als überlegen. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der besseren Löslichkeit des Fe(NO₃)₃ in EtOH. Dadurch wird zu Beginn weniger Zeit benötigt, bis sich in Lösung Partikel der benötigten Größe bilden und der Anteil an ausgefallenem und makroskopisch aggregiertem Eisen ist durchgehend geringer.

-
- [1] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zh. Fiz. Khim.* **1952**, *26*, 88.
- [2] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Chem. Abstr.* **1953**, *47*, 6210.
- [3] G. G. Tibbetts, *J. Cryst. Growth* **1983**, *66*, 632.
- [4] R. T. K. Baker, *Carbon* **1988**, *27*, 315.
- [5] T. Koyama, M. Endo, Y. Onuma, *Jap. J. Appl. Physics* **1972**, *11*, 445.
- [6] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J. Cryst. Growth* **1976**, *32*, 335.
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [8] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [9] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603.
- [10] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605.
- [11] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 247.
- [12] B. H. Hong, J. Y. Lee, T. Beetz, Y. Zhu, P. Kim, K. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15336.
- [13] Z. Jin, H. Chu, J. Wang, J. Hong, W. Tan, Y. Li, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2073.
- [14] S. Iijima, *Physica B* **2002**, *323*, 1.
- [15] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105.
- [16] E. Joselevich, H. Dai, J. Liu, K. Hata, A. H. Windle, *Top. Appl. Phys.* **2008**, *111*, 101.
- [17] S. Botti, L. S. Asilyan, R. Ciardi, F. Fabbri, S. Loreti, A. Santoni, S. Orlanducci, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 1.
- [18] A. Maiti, C. J. Brabec, C. Roland, J. Bernholc, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1995**, *52*, 14850.
- [19] M. B. Nardelli, C. Roland, J. Bernholc, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 471.
- [20] H. Kanzow, A. Schmalz, A. Ding, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *295*, 525.
- [21] C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 035403/1.
- [22] R. L. Vander Wal, L. J. Hall, *Carbon* **2003**, *41*, 659.
- [23] C. Klinke, R. Kurt, J.-M. Bonard, K. Kern, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11191.
- [24] C. Klinke, J. M. Bonard, K. Kern, *Surf. Sci.* **2001**, *492*, 195.
- [25] J.-Y. Raty, F. Gygi, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 096103/1.
- [26] F. Ding, A. Rosen, K. Bolton, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 309.
- [27] Y. Song, J. Choi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, *42*, 155106/1.
- [28] J.-M. Bonard, P. Chauvin, C. Klinke, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 665.
- [29] F. Ding, A. Rosen, K. Bolton, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2775.
- [30] T. Hiraoka, T. Yamada, K. Hata, D. N. Futaba, H. Kurachi, S. Uemura, M. Yumura, S. Iijima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13338.
- [31] M. Stadermann, S. P. Sherlock, J.-B. In, F. Fornasiero, H. G. Park, A. B. Artyukhin, Y. Wang, J. J. De Yoreo, C. P. Grigoropoulos, O. Bakajin, A. A. Chernov, A. Noy, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 738.
- [32] J.-P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stoeckli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham, L. Forro, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 161.

4. Immobilisierung von platinbasierten Nanopartikeln auf Kohlenstoffnanoröhren

4.1. Einleitung

Kompositmaterialien aus metallischen NPs und CNTs sind hochreaktive Katalysatoren für eine große Bandbreite von Reaktionen^[1] und wurden auch auf ihre Tauglichkeit als Wasserstoffspeicher untersucht.^[2] Die Anlagerung der NPs an die CNTs wird auf sehr unterschiedliche Arten vollzogen und konnte bisher unter anderem schon für Pt,^[3, 4] Co,^[10, 11] Ni,^[2, 12] Au,^[13] Ag,^[14] Rh,^[15] NiPt,^[16] SnPt,^[17] und RuPt^[18] gezeigt werden. Des Weiteren konnte eine Ausrichtung und Organisation von mit Ni/NiO-NPs belegten CNTs mit Hilfe eines Magnetfeldes erreicht werden.^[19] NPs aus Platinlegierungen mit Eisen, Nickel oder Cobalt haben mehrere Vorteile gegenüber den NPs aus den reinen Metallen. Die Kontrolle über ihre Zusammensetzung ermöglicht das Einstellen der magnetischen^[20, 21] und katalytischen Eigenschaften.^[22-24] Geordnete 1D-Strukturen aus magnetischen NPs zeigen abweichende magnetische Eigenschaften gegenüber ungeordneten NP-Strukturen. Die Ausrichtung kann die Sättigungsmagnetisierung und die Koerzitivität durch magnetostatische Wechselwirkungen beeinflussen.^[25]

Die Verfahren, die zur Immobilisierung der NPs auf den CNTs verwendet werden, beinhalten unter anderem elektrochemische Abscheidung,^[26] Reduktion von Metallsalzen mit anschließender Anlagerung an funktionalisierte (oxidierte) CNTs^[16, 27] oder chemische Gasphasenabscheidung.^[10, 28]

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Immobilisierung von Fe_xPt_{1-x}- und Pt-Nanopartikeln auf unfunktionalisierten SWCNTs, MWCNTs und *glassy carbon* (GC) in einem einfachen synthetischen Schritt. Dieser basiert zunächst auf der organometallischen Synthese von FePt.^[29] Die in dieser Arbeit schon verwendeten Stabilisatoren Oleylamin und Ölsäure finden wieder Anwendung. Ihr Einfluss auf die Kinetik der NP-Synthese und damit auf die Partikelzusammensetzung, -form und -stabilität sind wohlbekannt.^[30, 31] Hier haben sie zusätzlich entscheidenden Einfluss auf die Anlagerung der NPs an die CNTs. Wie zuvor für CdSe-NPs berichtet wurde, ist eine unzureichend passivierte Oberfläche der NPs der entscheidende Faktor zur erfolgreichen Herstellung von NP-CNT-Kompositen.^[32, 33]

Durch geeignete Wahl der Stabilisatormengen kann eine hohe Belegung der CNTs mit NPs erreicht werden, während gleichzeitig Größe und Zusammensetzung der NPs kontrolliert

werden. Der Mechanismus der Kompositbildung, der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter und die Art der Interaktion zwischen NPs und CNTs werden diskutiert.

4.2. Theoretischer Hintergrund

4.2.1. Phononeneigenschaften und Ramanspektroskopie von CNTs

Phononen sind das quantenmechanische Äquivalent der Gitterschwingungen in Festkörpern. Sie haben einen sehr starken Einfluss auf verschiedene Prozesse in Festkörpern, wie z.B. die elektrische und Wärmeleitung oder mechanische Eigenschaften.

Analog zum Vorgehen bei den elektronischen Eigenschaften in Kapitel 3.2 kann die Dispersion der Phononen in einem SWCNT aus der entsprechenden Dispersion bei zweidimensionalen Graphenschichten abgeleitet werden. Aufgrund der vielen möglichen Phononen und der Eindimensionalität der SWCNTs entstehen auch in den Zustandsdichten der Phononen sehr viele scharfe Maxima ähnlich den van-Hove-Singularitäten.

In der Ramanspektroskopie betrachtet man optische Phononen. Die akustischen Phononen spielen hier keine Rolle. Abb. 4.1 zeigt die Ramanspektren der in dieser Arbeit verwendeten Nanocyl-SWCNTs mit ihren wichtigsten Banden. Die RBM-Banden (*radial breathing mode* –RBM) zwischen 100 und 400 cm^{-1} entsprechen jeweils einem optischen Phonon mit der Symmetrierasse A einer bestimmten Sorte von SWCNTs.^[34] Es handelt sich bei dem Phonon um eine radiale Schwingung der Kohlenstoffatome in Phase. Der Durchmesser der SWCNTs steigt und sinkt also periodisch. Aufgrund der Ähnlichkeit dieses Vorgangs mit dem Atmen entstand ihr Name.

Neben den radialen Schwingungen sind auch tangentielle Schwingungen auf der Oberfläche der SWCNTs möglich. Wegen ihrer Ähnlichkeit zu analogen Schwingungen bei Graphenschichten wird die zu ihnen gehörige Bande G-Bande genannt. Nach der Gruppentheorie muss sie für chirale SWCNTs aus insgesamt sechs Phononen mit den Symmetrierassen A_1 , E_1 und E_2 bestehen und sie liegt zwischen 1400 und 1700 cm^{-1} . Für *zigzag*- und *armchair*-SWCNTs reduziert sich die Zahl auf drei.^[35, 36] Dabei dominieren die beiden Phononen der Symmetrierasse A.

Schließlich tritt bei $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ die D-Bande auf. Diese wird durch Brüche in der Symmetrie der SWCNTs z.B. durch Funktionalisierung, Fehlstellen oder Oxidation verursacht. Zu ihr gehört außerdem ihre 1. Oberschwingung bei 2500-2800 cm^{-1} .^[37] Es existieren noch weitere Banden, deren Intensität jedoch so gering ist, dass sie selten zur Interpretation herangezogen werden.

Abb. 4.1 zeigt diese charakteristischen Banden für eine Anregung mit zwei unterschiedlichen Lasern. Der untere Graph des Bildes entspricht einer Anregung mit einer Wellenlänge von 514.5 nm (2.41 eV) der obere mit einer Wellenlänge von 647.1 nm (1.92 eV). Es sind deutliche Unterschiede in Position und Form der einzelnen Banden zu erkennen. Diese starke und monotone Abhängigkeit der Ramanspektren von der Energie des verwendeten Lasers begründete die Annahme, dass es sich bei der Ramanstreuung an SWCNTs um resonante Prozesse handelt.^[34]

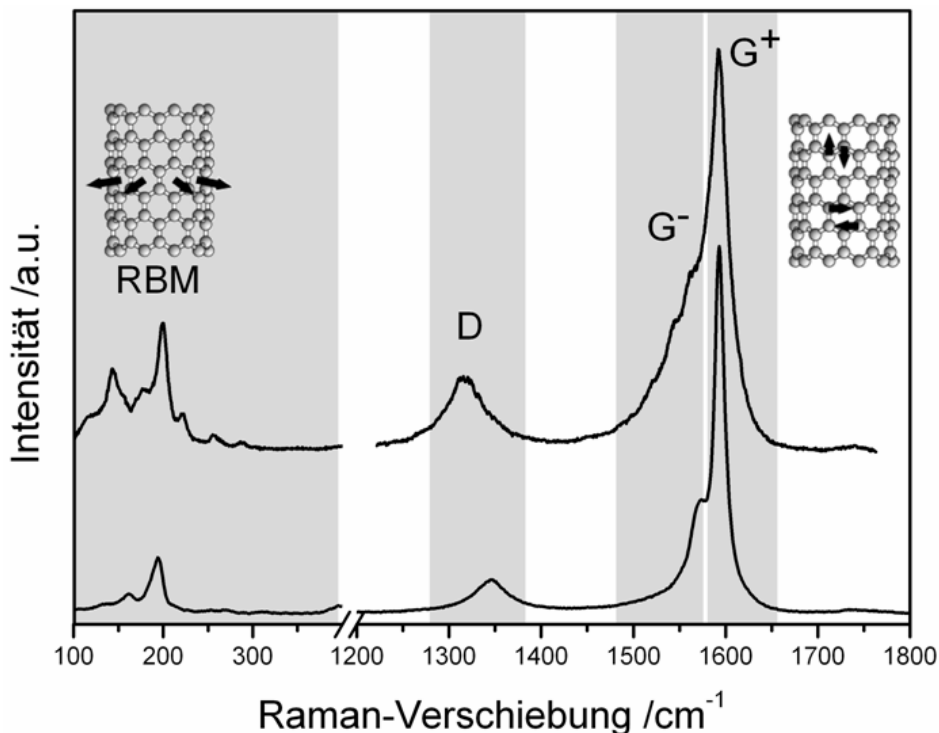


Abb. 4.1 Ramanspektrum der in dieser Arbeit verwendeten Nanocyl-SWCNTs. Eingezeichnet sind die RBM-Banden, die D-Bande und die G-Bande. Das obere Spektrum wurde mit einem 647.1 nm Laser aufgenommen, bei dem unteren kam ein 514.5 nm Laser zum Einsatz.^[34]

Die Laserenergie ist dabei resonant zu einem Übergang zwischen zwei VAN-HOVE-Singularitäten E_{ii} . Auf Grund der hohen Zustandsdichten kommt es zu so großer Verstärkung der Ramansignale, dass sogar Spektren einzelner SWCNTs aufgenommen werden können.

Begründet durch die unterschiedlichen Chiralitäten und Durchmesser der SWCNTs, hat jede ihrer Sorten eine eigene elektronische Zustandsdichteverteilung. Daher sind die Energien der Übergänge zwischen VAN-HOVE-Singularitäten ebenfalls von ihren (n,m) Indizes abhängig. Die Auftragung der Übergangsenergien E_{ii} gegen den SWCNT-Durchmesser d wird KATAURA-Plot genannt und ist in Abb. 4.2 zu sehen.^[38, 39] Jeder einzelne Punkt im Diagramm

ist genau einer SWCNT-Sorte mit bestimmten (n,m) Indizes zuzuordnen. Die Frequenz der RBM-Banden ist für eine große Bandbreite von SWCNT-Durchmessern direkt von E_{ii} abhängig. Es kann daher bei bekannter E_{ii} auf den Durchmesser und die Chiralität geschlossen werden. Der Durchmesser d kann nach der Formel $\omega_{\text{RBM}} = A/d + B$ mit $A = 217.8$ und $B = 15.7$ direkt berechnet werden.^[35, 40]

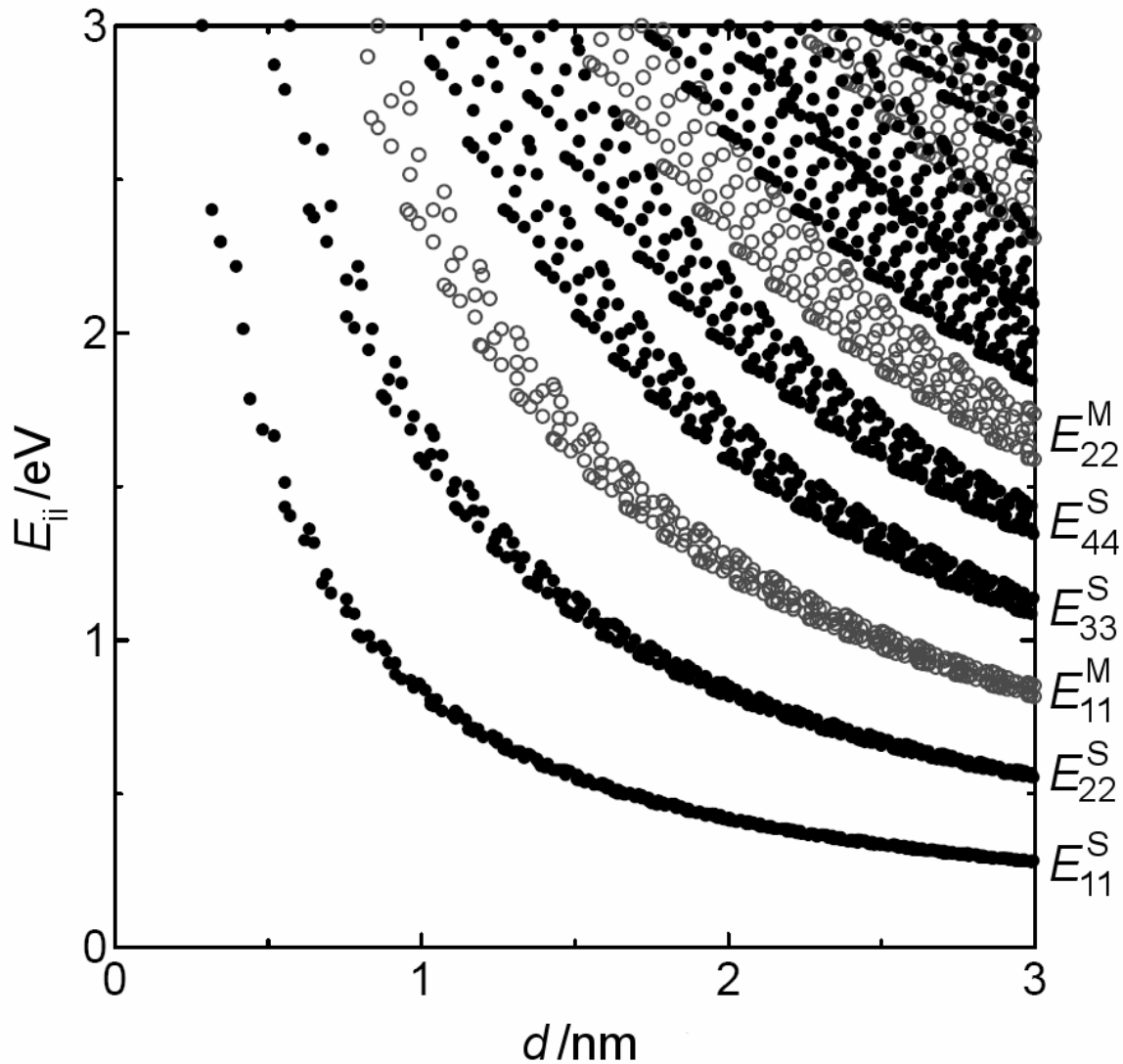


Abb. 4.2 KATAURA-PLOT von berechneten Übergangsenergien E_{ii} zwischen VAN-HOVE-Singularitäten aufgetragen gegen den Durchmesser d . Alle Punkte entsprechen einer bestimmten SWCNT-Sorte mit eindeutig definierten (n,m) -Indizes. Gefüllte schwarze Punkte gehören zu Übergängen von halbleitenden SWCNTs (E_{ii}^S) während offene graue Punkte zu Übergängen von metallischen SWCNTs (E_{ii}^M) gehören.^[39]

Im Gegensatz zu den einfach resonanten RBM-Banden geht man bei den D- und G-Banden von einem doppelt resonanten Prozess aus. Das bedeutet, dass zwei reale Übergänge an ihm

beteiligt sind (Abb. 4.3). Das Beispiel zeigt eine resonante Absorption eines Photons in der Nähe des Minimums des Leitungsbandes, das dann im zweiten Schritt resonant in diesem Band gestreut wird. Geschieht dies über das Zentrum der BRILLOUIN-ZONE, handelt es sich nach der folgenden Streuung an einem Defekt bei der strahlenden Rekombination um einen Übergang der D-Bande.^[41] Aus der Höhe der D-Bande im Vergleich zur G-Bande kann grob auf die Menge der Defekte oder Funktionalisierungen der SWCNTs zurückgeschlossen werden.

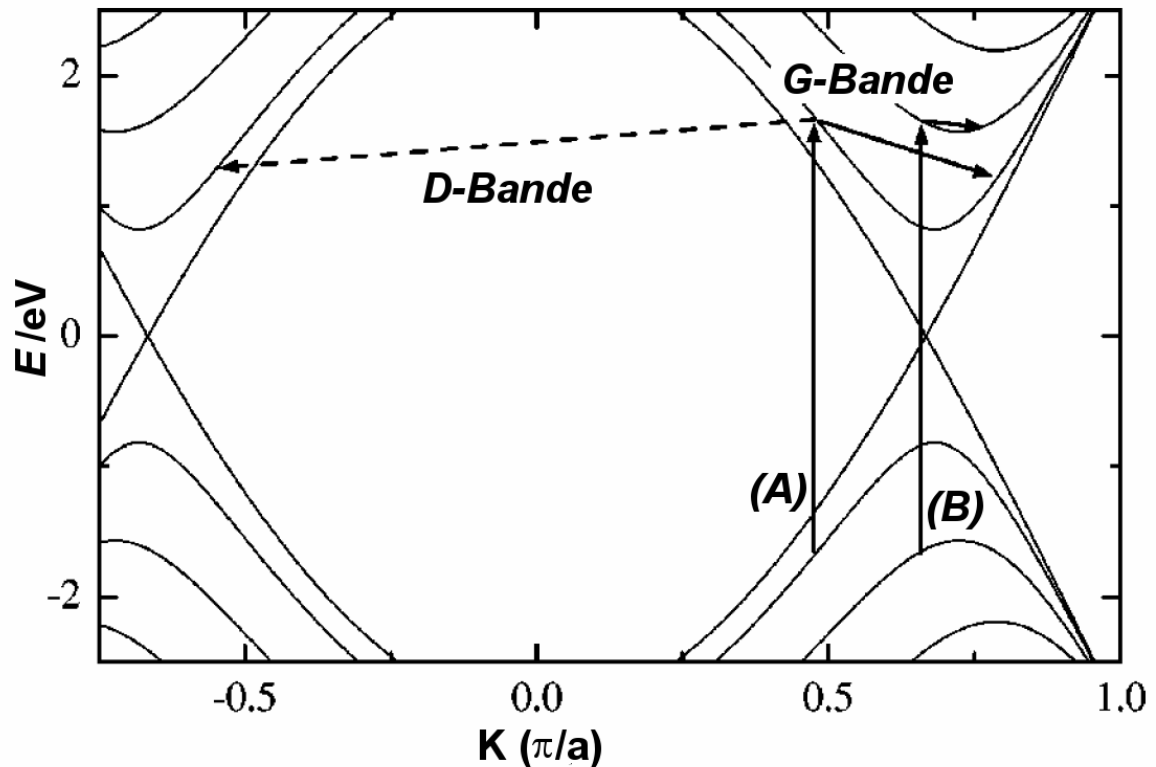


Abb. 4.3 Bandstruktur einer (11,11) SWCNT. Drei doppelt resonante Streuprozesse sind zu erkennen. Der gestrichelte Prozess führt zur D-Bande, während die beiden Prozesse (A) und (B) die Grundlage der G-Bande sind. Ihre unterschiedlichen Phononenfrequenzen verursachen die Aufspaltung der G-Bande.^[42]

Die Streuung des angeregten Elektrons kann auch über das Minimum des Leitungsbands erfolgen. Diese Prozesse (A) und (B) gehören zur G-Bande. In den verschiedenen Übergangsmöglichkeiten ist die Aufspaltung der G-Bande in die bis zu sechs einzelnen Anteile zurückzuführen. Eine Änderung der Anregungsenergie ändert auch hier die Anteile der einzelnen Übergänge. Zusätzlich haben weitere Effekte, wie die Elektron-Phonon-Kopplung,^[43] KOHN-Anomalien^[44] und PEIERLS-Verzerrungen,^[45] deutlichen Einfluss auf die Intensität und Frequenz der einzelnen Banden.

Übereinstimmung besteht heute weitestgehend darin, dass die G⁻-Bande, also der niederenergetische Teil der G-Bande, bei metallischen SWCNTs von einem transversal optischen (TO) Phonon der Symmetrierasse A₁ dominiert wird, während die G⁺-Bande von einem longitudinal optischen (LO) Phonon der Symmetrierassen A₁ gestellt wird.^[44, 45] Bei halbleitenden SWCNTs ist die Zuordnung nur in der Hinsicht unterschiedlich, dass die LO- und TO-Phononen vertauscht sind. Die genaue Zuordnung der maximal sechs Phononen ist jedoch immer noch in der Diskussion. Eine uneingeschränkte Vergleichbarkeit der verschiedenen Studien ist durch die unterschiedlichen Durchmesser, die unterschiedliche Bündelung und die Reinheit der untersuchten SWCNTs schwer herzustellen.

Zusätzlich können verschiedene Adsorbate die elektronischen Eigenschaften und damit auch das Aussehen der Ramanspektren beeinflussen. Ein prominentes Beispiel ist adsorbierter Sauerstoff, der zu einer p-Dotierung der SWCNTs führt.^[46-48] Auch die Adsorption von elektronenziehenden oder -schiebenden organischen Molekülen,^[49, 50] Metallen,^[51] Makromolekülen^[52] oder verschiedene Dotierungen können Einfluss auf die Ramanspektren nehmen.^[53]

4.3. Experimenteller Teil

4.3.1. Chemikalien

Wenn nicht gesondert erwähnt, wurden alle Chemikalien ohne zusätzliche Aufreinigung verwendet. Die Chemikalien sind im Anhang mit ihren Sicherheitshinweisen aufgelistet.

4.3.2. Synthese der NP-CNT-Komposite

4.3.2.1. Synthese der Pt-NP-CNT-Komposite

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Thermoelement, Magnetrührstäbchen und Septum wurden 8 mL Diphenylether und 0.17 mmol (43 mg) 1,2-Hexadecandiol vorgelegt. Je nach Synthesevorschrift wurden zudem verschiedene Mengen von Ölsäure und Oleylamin zugegeben. Eine Suspension aus 2 mL Diphenylether und 2 mg CNTs oder 2 mg *glassy carbon* Kugeln (SPI Glas 11) wurde eine Stunde im Ultraschallbad behandelt und in den Dreihalskolben gegeben. Unter starkem Rühren wurde nun auf 80 °C geheizt. Die Apparatur wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, um Reste von Wasser zu entfernen. Anschließend wurde die Suspension eine Stunde unter Vakuum gerührt. Die Temperatur wurde auf 200 °C erhöht und die schwarze Suspension wurde für 30 Minuten auf dieser

Temperatur gehalten. Durch leichtes Erhitzen wurden 0.17 mmol (65 mg) $\text{Pt}(\text{acac})_2$ in 0.6 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Nach vorsichtiger Konditionierung folgte die Injektion der gelben Lösung. Bei 10, 30, 60, 120, 180, 240 und 600 s wurden jeweils ~ 0.5 mL der Reaktionslösung mit einer wassergekühlten Pipette entnommen. Nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde wurde die Lösung durch Entfernen des Heizpilzes auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Zugabe von 10 mL Chloroform konnten die NP-CNT-Komposite durch Zentrifugieren bei 4500 U/min (3260 g) für 10 Minuten oder durch Stehenlassen für mehrere Stunden ausgefällt werden. Die überstehende klare Lösung wurde abdekantiert und der Niederschlag zwei weitere Male mit Chloroform gewaschen.

4.3.2.2. **Synthese der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -NP-CNT-Komposite**

Die Synthese der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -NP-CNT-Komposite erfolgte analog zu 4.3.2.1, jedoch wurde in einer *glovebox* gearbeitet. Diphenylether und Oleylamin waren über Molsieb 3A getrocknet worden. Das 1,2-Hexadecandiol war umkristallisiert worden und es kam 99 % reine Ölsäure zur Anwendung. Es wurden 0.33 mmol (~50 μL) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit einer gasdichten Spritze, die im Trockenschrank gelagert und nach Entnahme sofort eingeschleust worden war, gleichzeitig mit der $\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Lösung injiziert. Die Aufarbeitung wurde außerhalb der *glovebox* durchgeführt. Die erste überstehende Lösung war in diesem Fall häufig braun oder rot.

4.3.2.3. **Änderung der Stabilisatorkonzentration**

Die Konzentration jeweils eines Stabilisators wurde geändert. Dazu wurde das Verhältnis zwischen der eingesetzten molaren Menge an Stabilisator und $\text{Pt}(\text{acac})_2$ variiert. Die jeweiligen Verhältnisse und eingesetzten Volumina sind den Tabellen 4.1 für Ölsäure zu entnehmen. Oleylamin wurde nur im Verhältnis 1:1 und 40:1 gegenüber der Platinmenge eingesetzt.

Tab. 4.1 Verhältnis von Ölsäure zu Platin.

$n(\text{Ölsäure}):n(\text{Pt}(\text{acac})_2)$	0:1	1:1	20:1	40:1
$V(\text{Ölsäure}) / \text{mL}$	0.0	0.05	1.0	2.0

4.3.2.4. **Darstellung der NP-CNT-Komposite mit später Injektion der CNTs in die Synthese**

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Thermoelement, Magnetrührstäbchen und Septum wurden 9 mL Diphenylether und 0.17mmol (43 mg) 1,2-Hexadecandiol vorgelegt. Je

nach Synthesevorschrift wurden zudem verschiedene Mengen von Ölsäure und Oleylamin zugegeben. Es wurden entweder nur 0.17 mmol (0.05 mL), 6.67 mmol (~2 mL) Oleylamin oder je 0.67 mmol (~0.2 mL) Ölsäure und Oleylamin verwendet. Unter starkem Rühren wurde nun auf 80 °C geheizt. Die Apparatur wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, um Reste von Wasser zu entfernen. Anschließend wurde die Lösung eine Stunde unter Vakuum gerührt. Die Temperatur wurde auf 200 °C erhöht und die klare Lösung 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Durch leichtes Erhitzen wurden 0.17 mmol (65 mg) Pt(acac)₂ in 0.6 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Nach vorsichtiger Konditionierung folgte die Injektion der gelben Lösung und gegebenenfalls von zusätzlichen 0.33 mmol (~50 µL) Fe(CO)₅. Nach einer Reaktionsdauer von einer Stunde wurden ca. 0.2 mL der Lösung zur Analyse im TEM entnommen. Dann wurde eine Suspension aus 2 mL Diphenylether und 2 mg CNTs injiziert. Diese war eine Stunde im Ultraschallbad behandelt worden. Nach Ablauf einer weiteren Stunde wurde die Lösung durch Entfernen des Heizpilzes auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden 10 mL Chloroform zugegeben und die NP-CNT-Komposite konnten durch Zentrifugieren bei 4500 U/min (3260 g) für 10 Minuten oder durch Stehenlassen für mehrere Stunden ausgefällt werden. Die überstehende klare Lösung wurde abdekantiert und der Niederschlag zwei weitere Male mit Chloroform gewaschen.

4.3.2.5. Anlagerung der NPs an die CNTs nach der Synthese

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Thermoelement, Magnetührstäbchen und Septum wurden 10 mL Diphenylether und 0.17 mmol (43 mg) 1,2-Hexadecandiol vorgelegt. Es wurden je 0.67 mmol (~0.2 mL) Ölsäure und Oleylamin verwendet. Unter starkem Rühren wurde nun auf 80 °C geheizt. Die Apparatur wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült, um Reste von Wasser zu entfernen. Anschließend wurde die Lösung eine Stunde unter Vakuum gerührt. Die Temperatur wurde auf 200 °C erhöht und die klare Lösung 30 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Durch leichtes Erhitzen wurden 0.17 mmol (65 mg) Pt(acac)₂ in 0.6 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Nach vorsichtiger Konditionierung folgte die Injektion der gelben Lösung und gegebenenfalls von zusätzlichen 0.17 mmol (~25 µL) Fe(CO)₅. Nach Ablauf einer weiteren Stunde wurde die Lösung durch Entfernen des Heizpilzes auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die schwarze Nanopartikeldispersion wurde in ein Zentrifugenglas überführt und 30 mL Ethanol wurden als Fällungsmittel hinzugegeben. Es folgten zehn Minuten Zentrifugation bei 4500 U/min (3260 g). Der Überstand wurde entsorgt. Der Niederschlag wurde in 2 mL Chloroform aufgenommen und kurz im Ultraschallbad behandelt. Die schwarze

Suspension wurde fünf weitere Male wie oben gefällt und wieder suspendiert, um möglichst viel Stabilisator von der Oberfläche der Partikel zu entfernen. Der finale Niederschlag wurde in 2 mL Diphenylether mit 0.17 mmol (0.05 mL) Oleylamin aufgenommen und durch Behandlung im Ultraschallbad für eine Stunde suspendiert.

Diese Suspension wurde mit 6 mL Diphenylether und 2 mg CNTs, die zuvor mit Hilfe des Ultraschallbades in 2 mL Diphenylether suspendiert worden waren, in einem Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflusskühler, Thermoelement und Septum vorgelegt. Nach Erhöhen der Temperatur auf 80 °C und Konditionierung unter starkem Rühren wurde die Temperatur auf 200 °C erhöht und für eine Stunde gehalten. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte durch Entfernen des Heizpilzes.

Es wurden 10 mL Chloroform zugegeben und die NP-CNT-Komposite konnten durch Zentrifugieren bei 4500 U/min (3260 g) für 10 Minuten oder durch Stehenlassen für mehrere Stunden ausgefällt werden. Die überstehende klare Lösung wurde abdekantiert und der Niederschlag zwei weitere Male mit Chloroform gewaschen.

4.3.2.6. Ablösung der NPs durch Ligandenaustausch

Unter der Annahme, dass die CNTs als Stabilisatoren fungieren, wurden die NP-CNT-Komposite einem Ligandenaustausch mit Ölsäure und Oleylamin unterzogen. Dazu wurde ~1 mg der NP-CNT-Komposite in entweder 1.5 mL Chloroform, 0.5 mL Chloroform mit 1 mL Oleylamin oder 0.5 mL Chloroform mit 1 mL Ölsäure suspendiert. Die Suspensionen wurden im Ultraschallbad behandelt. Nach 5 min und 60 min wurden die NP-CNT-Komposite mit Hilfe eines Elektronenmikroskops untersucht.

4.3.2.7. Resonanz-Ramanspektroskopie

Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurden die Chloroformsuspensionen der NP-CNT-Komposite auf einen Si/SiO₂-Träger getropft. Das Chloroform verdampfte innerhalb kurzer Zeit. Es kamen zwei Ar-Kr-Laserlinien bei 514.5 nm (2.41 eV) und 647.1 nm (1.92 eV) zum Einsatz. Ein Zeiss Epiplan Apochromat Objektiv (150x, NA = 0.9) mit hoher numerischer Apertur wurde verwendet. Der Laser hatte eine Leistung von 2.5 mW, was einer Leistung von 2 MW/cm² entsprach. Das Gitter hatte 1200 Spalten/mm.

4.3.2.8. Simulation der Interaktion zwischen Pt-Clustern und SWCNTs

Die *ab initio* Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT – Dichtefunktionaltheorie) wurden von Francisco J. Martin-Martinez, Santiago Melchor und Jose A. Dobado an der Universität Granada ausgeführt. Für die Rechnungen wurden die Programme Gaussian 03^[54] und Nwchem 5.1^[55] verwendet, während die Konstruktion der CNTs mit CoNTub 1.0 erfolgte.^[56, 57] Die Gesamtenergien und optimierten Geometrien wurde mit Hilfe des Hybridverfahrens B3LYP (Becke-3-Parameter-Lee-Yang-Parr)^[58, 59] zusammen mit dem Basissatz LanL2DZ ECP^[60-64] mit effektiven Kernpotentialen für die Platinatome und dem Basissatz STO-3G^[65] für Kohlen- und Wasserstoffatome errechnet.

Zur Bestimmung des Ladungstransfers und der Art der Bindung wurden das *molecular electrostatic potential* (MEP), die *quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM)^[66] und die Verteilung der *electron localization function* untersucht.^[67]

4.4. Ergebnisse und Diskussion

4.4.1. Steuerung der Immobilisierung der NPs über die Oleylaminkonzentration

Die einfache Zugabe von CNTs oder GC-Kugeln zu den bekannten organometallischen Synthesen für Fe_xPt_{1-x}- und Pt-Nanopartikeln führt nicht zu einer Anlagerung der NPs. Die NPs sind gut in Lösung stabilisiert und ihre Oberfläche ist zu stark passiviert, um mit den CNTs in Interaktion treten zu können. Im Falle der platinbasierten Legierungen werden Platinatome an der Oberfläche schwach durch das verwendete Oleylamin stabilisiert, wobei die Ölsäure ein noch deutlich schwächerer Stabilisator für Platin ist.^[31, 68, 69] Dagegen kann Ölsäure Eisen sehr gut stabilisieren.

Nur wenn die Menge an Oleylamin niedrig ist, gelingt die Immobilisation der NPs auf den CNTs. Abb. 4.4 zeigt repräsentative TEM-Bilder der Ergebnisse einer FePt-MWCNT-Kompositsynthese, bei der Oleylamin im Verhältnis 1:1 zur Platinmenge (Abb. 4.4(a)) oder ~ 40:1 (Abb. 4.4(b)) eingesetzt wurde. Im linken Bild ist die gleichmäßige und hohe Belegung der MWCNTs mit FePt-NPs erkennbar, während rechts kaum FePt-NPs angelagert wurden. Die Ergebnisse sind äquivalent, wenn nicht MWCNTs sondern SWCNTs verwendet werden. In den folgenden Abschnitten werden daher immer nur TEM-Bilder mit entweder MWCNTs oder SWCNTs gezeigt und die Reaktionsparameter werden zusammen behandelt. Bis auf wenige Ausnahmen gleicht sich das Verhalten von Pt- und FePt-NPs auch so weit, dass die Effekte nicht gesondert diskutiert werden. Wenn nicht anders erwähnt sind alle gezeigten Ergebnisse also direkt von Pt- auf FePt-NPs oder umgekehrt zu übertragen.

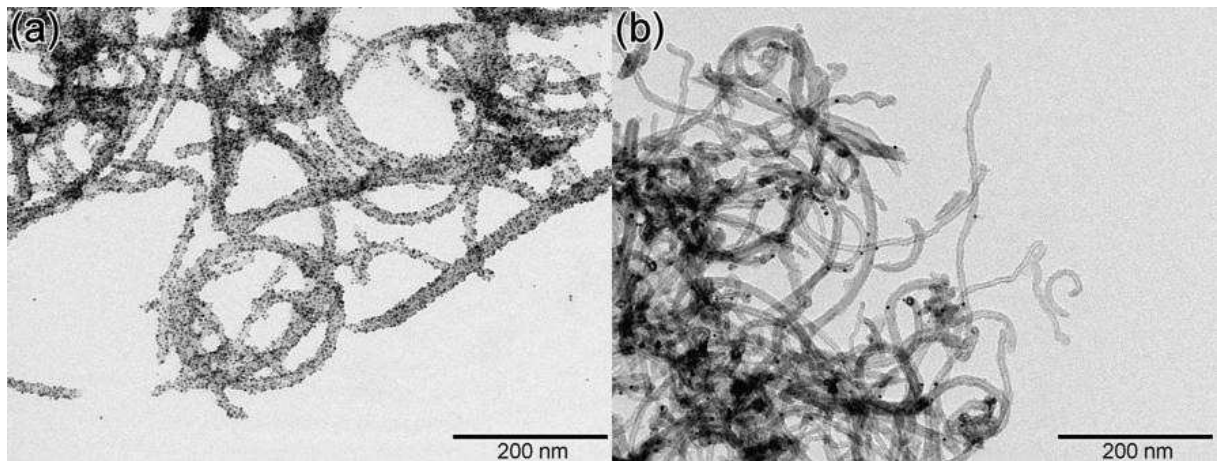


Abb. 4.4 Repräsentative TEM-Bilder von FePt-NP-Kompositsynthesen unter Verwendung von 0.05 mL (OA:Pt = 1:1) Oleylamin (a) oder 2 mL (OA:Pt ~ 40:1) Oleylamin (b).

Da eine Änderung der Menge der verwendeten Ölsäure keinen direkten Einfluss auf die Belegung der CNTs hatte, kann das Oleylamin als für die Stabilisierung der NPs bestimmend angesehen werden. Ist die Stabilisierung mit Oleylamin unzureichend, lagern sich die NPs an die CNTs an, um zusätzlich stabilisiert zu werden. Die Übertragung dieses Konzepts auf Glaskohlenstoffkugeln gelang, die wie die CNTs vollständig sp^2 -hybridisiert sind.^[70] Abb. 4.5 zeigt dazu zwei REM-Aufnahmen von Glaskohlenstoffkugeln, die mit ca. 10 nm großen Pt-Nanopartikeln belegt sind. Bei der Synthese von Abb. 4.5(a) wurden 2 mL (OA:Pt ~ 40:1) Oleylamin verwendet, während bei der Synthese von Abb. 4.5(b) nur 0.05 mL (OA:Pt = 1:1) Oleylamin zugegeben wurden. Wieder verhindert eine hohe Menge an Oleylamin die Immobilisierung der NPs auf der Oberfläche des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffallotrop.

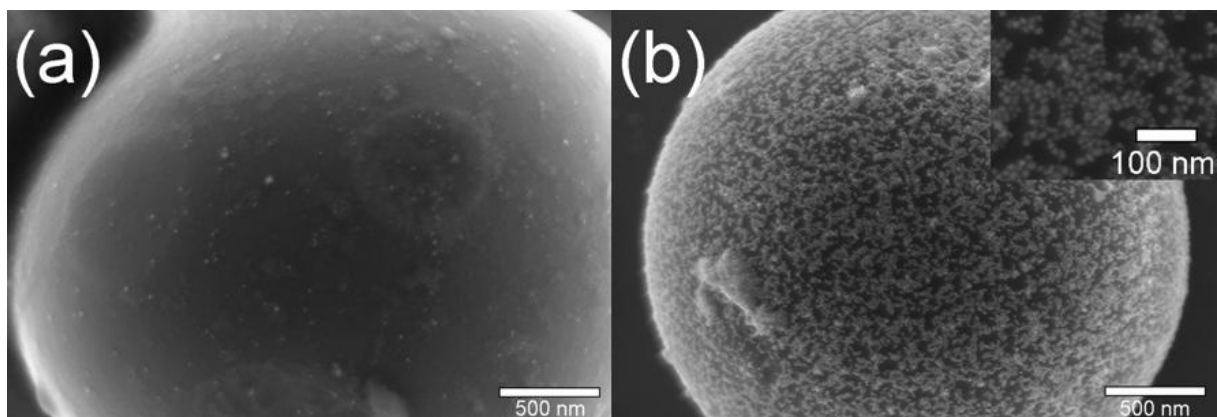


Abb. 4.5 REM-Aufnahmen von Pt-GC-Kompositsynthesen unter Verwendung von 2 mL (OA:Pt ~ 40:1) Oleylamin (a) oder 0.05 mL (OA:Pt = 1:1) Oleylamin (b).

4.4.2. Stabilität der NP-CNT-Komposite

Die hergestellten NP-CNT-Komposite wurden nach einem Jahr stichprobenartig erneut untersucht und es wurden keine Veränderungen festgestellt. Zusätzlich wurde eine Methode zur Ablösung der NPs von den CNTs gesucht. Die NP-CNT-Komposite wurden in 1.5 mL Chloroform oder 0.5 mL Chloroform mit entweder 1 mL Ölsäure oder 1 mL Oleylamin aufgenommen. Die entstandenen Suspensionen wurden 5 und 60 Minuten im Ultraschallbad behandelt, daraufhin dreimal gewaschen und mit dem TEM untersucht. Schon beim Waschen war zu erkennen, dass die Suspensionen in Chloroform und Chloroform/Ölsäure eine fast klare erste überstehende Lösung aufwiesen, während der erste Überstand bei der Verwendung von Chloroform/Oleylamin eine schwarze Lösung war.

Die zugehörigen TEM-Bilder sind in Abb. 4.6 zu sehen. Die Bilder (a) und (d) zeigen die Ergebnisse für 5 und 60 Minuten Ultraschallbehandlung in reinem Chloroform. Es ist keine Ablösung der hier gezeigten FePt-NPs von den SWCNTs zu erkennen. Bei Verwendung von Chloroform/Ölsäure sind die Ergebnisse nach 5 Minuten (a/b) und 60 Minuten (d/e) nicht unterscheidbar. Eine deutlich erkennbare Ablösung fand nicht statt. Dagegen kann im Fall von Chloroform/Oleylamin schon nach fünf Minuten (c) eine Ablösung der Partikel beobachtet werden. Nach 60 Minuten (f) ist kein deutlicher Unterschied zu 5 Minuten zu erkennen. Es befindet sich immer noch eine große Anzahl der Partikel in der Nähe der SWCNTs. Dies kann mit der großen Menge an verwendetem Oleylamin zusammenhängen, durch das die NPs noch an den SWCNTs physisorbiert sind. Wieder zeigt sich jedoch, dass die Anwesenheit oder das Fehlen des Oleylamins für die Anlagerung der NPs entscheidend ist.

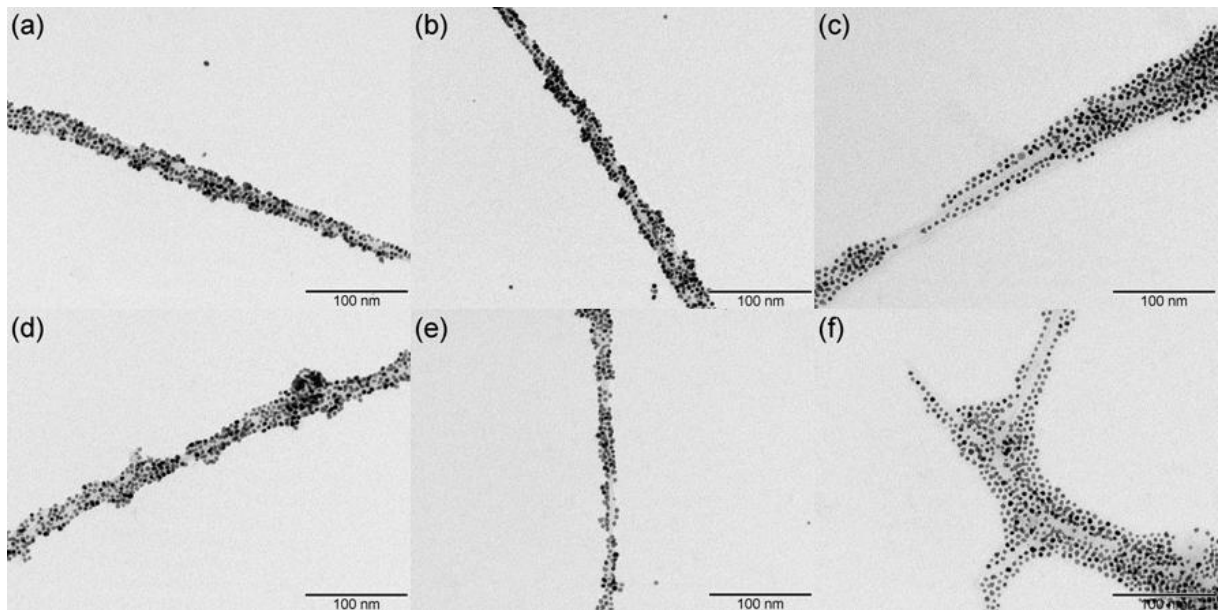


Abb. 4.6 TEM-Aufnahmen von FePt-SWCNT-Kompositen nach Behandlung im Ultraschallbad mit Chloroform für 5 min (a) oder 60 min (d), mit Chloroform/Ölsäure für 5 min (b) oder 60 min (e) und mit Chloroform/Oleylamin für 5 min (c) oder 60 min (f).

4.4.3. Untersuchung der Kinetik der NP-Anlagerung

Der zeitliche Ablauf der Kompositbildung wurde untersucht, um herauszufinden, wann es während der Reaktion zur Anlagerung der NPs kommt. Dazu wurden während einer Reaktion zu verschiedenen Zeitpunkten Proben entnommen und im TEM untersucht. Die TEM-Aufnahmen sind in Abb. 4.7 abgebildet. Schon nach 30 Sekunden sind sehr kleine Partikel sowohl in der Lösung als auch auf den SWCNTs zu erkennen. Im weiteren Verlauf der Reaktion wachsen die Partikel sowohl auf den SWCNTs als auch in der Lösung. Gleichzeitig steigt die Belegung der SWCNTs kontinuierlich an. Während die Größe der NPs nach 5 Minuten nicht mehr erheblich wächst, steigt die Belegung noch erkennbar. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ergebnissen zu Nukleation und Wachstum aus Kapitel 2.

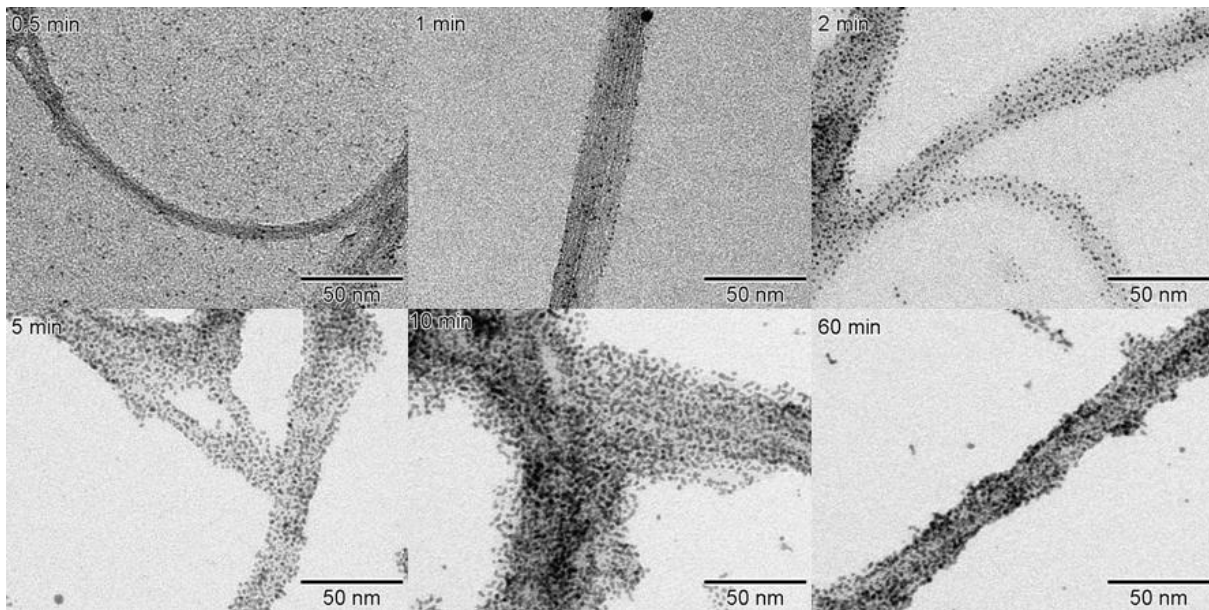


Abb. 4.7 TEM-Aufnahmen während der Synthese von Pt-SWCNT-Kompositen bei 0,5, 1, 2, 5, 10 und 60 Minuten.

Des Weiteren ist eine Tendenz zur Agglomeration und Koaleszenz der in Abb. 4.7 gezeigten Pt-NPs erkennbar, die bei Pt-NPs häufig beobachtet wird. Sie lässt sich hier mit der schlechten Stabilisierung der Partikeloberfläche erklären und ist daher bei dieser Reaktionsdurchführung schwer vermeidbar.^[68, 71, 72]

Es kommt also, wie in Abb. 4.8 schematisch dargestellt, schon sehr früh zu einer Anlagerung der NPs an die CNTs. Allerdings scheint zumindest ein großer Teil der Nukleation auch in Lösung stattzufinden. Mit zunehmender Anzahl und Größe der NPs und damit auch steigender Gesamtoberfläche sinkt das Verhältnis der Stabilisatoren zu den Oberflächenatomen. Dies führt dazu, dass die NPs mehr und mehr an die CNTs angelagert werden, um ihre Oberflächen zusätzlich zu stabilisieren. Im rechten Teil der Abb. 4.8 ist dazu eine hochauflösende TEM-Aufnahme von FePt-NPs auf MWCNTs zu sehen, die zum einen die Kristallinität der NPs durch die sichtbaren Netzebenen erkennen lässt und zum anderen den sehr engen Kontakt der NPs an die MWCNTs plausibel macht.

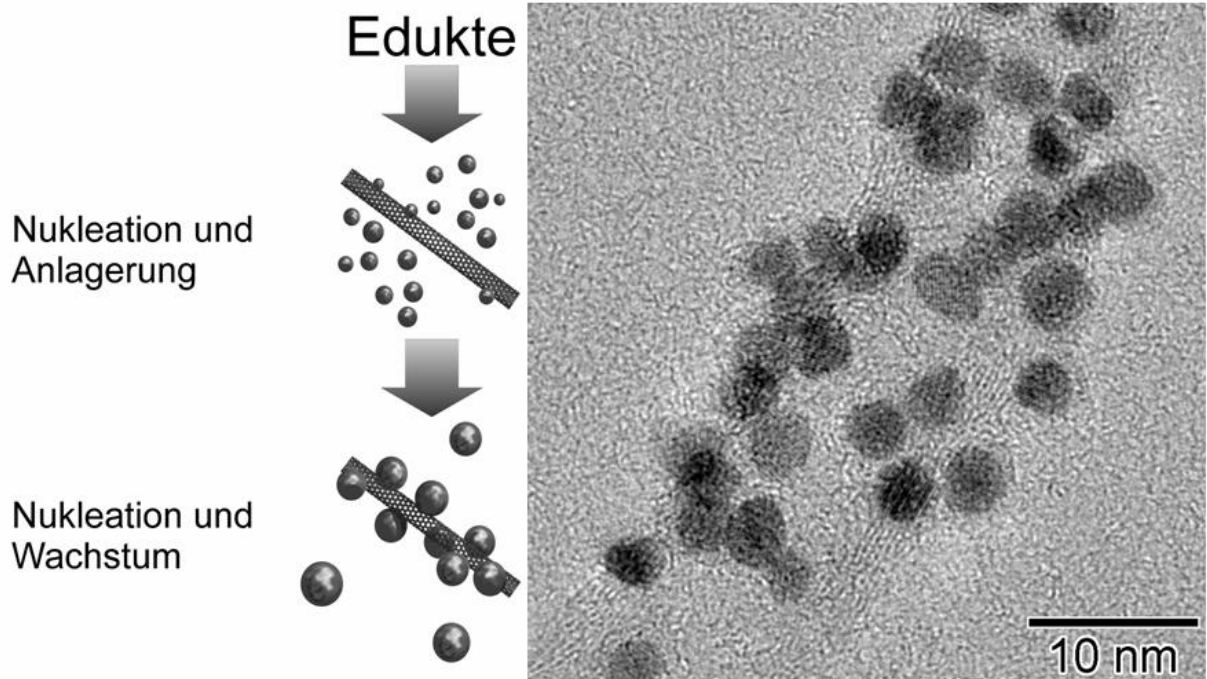


Abb. 4.8 Schematische Darstellung der Anlagerung der NPs an die CNTs (links) und hochauflösende TEM-Aufnahme eines Fe₄₀Pt₆₀-MWCNT-Komposits.

4.4.4. Untersuchung der NP-CNT-Interaktion mit Hilfe der Ramanspektroskopie

Die bisher gezeigten Ergebnisse legen eine Rolle der CNTs als Ersatzstabilisatoren für die NPs nahe. Um eine kovalente Bindung der NPs an die CNTs auszuschließen, wurden daher Ramanspektren von größeren Ansammlungen der NP-SWCNT-Komposite aufgenommen. Zur Anregung wurden zwei unterschiedliche Wellenlängen eines Ar-Kr-Lasers verwendet. Die Linie bei 514.5 nm (2.41 eV) war hauptsächlich mit Übergängen des halbleitenden Anteils der SWCNTs resonant, während die Linie bei 647.1 nm (1.92 eV) vorwiegend mit Übergängen des metallischen Anteils der SWCNTs resonant war. Dazu ist in Abb. 4.9 eine abgewandelte Form des Kataura-Plots unter den RBMs für die Anregung mit 2.41 und 1.92 eV aufgetragen. In dieser ist die Berechnung der Durchmesser der SWCNTs aus der Position der RBMs schon enthalten (x-Achse ganz unten). Die Berechnung erfolgte hier mit folgender einfacher Formel:

$$\omega_{\text{RBM}} = A/d_t + B \quad (4.1)$$

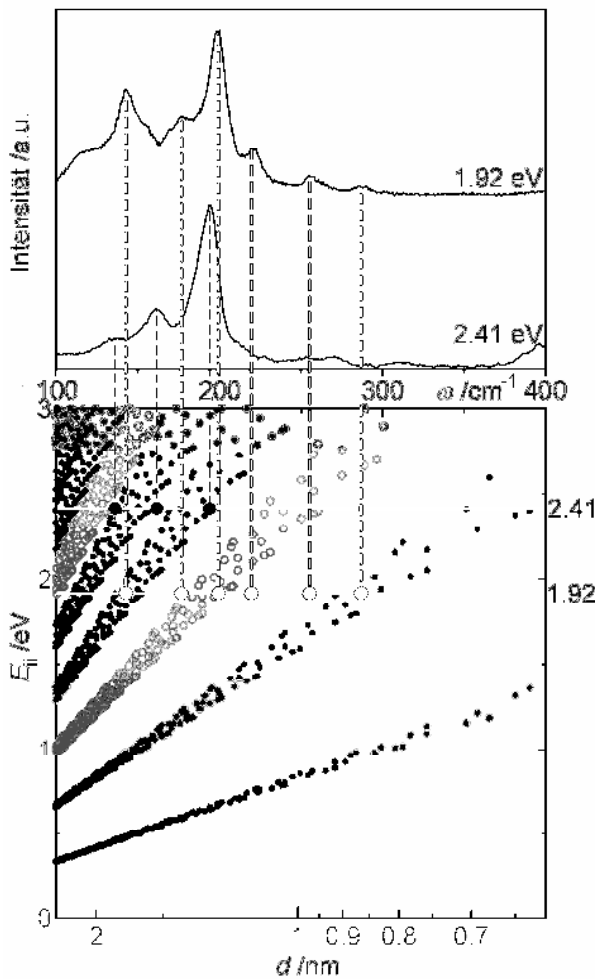


Abb. 4.9 RBMs der verwendeten SWCNTs (oben) für Anregung bei 2.41 und 1.92 eV, sowie die entsprechende Zuordnung zu den Übergängen halbleitender SWCNTs (unten, geschlossene Punkte) sowie den Übergängen metallischer SWCNTs (unten offene, graue Punkte).^[3, 5-9]

halbleitenden (514.5 nm, links) noch für den metallischen Anteil (647.1 nm, rechts) der SWCNTs ein Anstieg der Intensität der D-Bande im Vergleich zur G-Bande. Kleinere Variationen waren immer im Rahmen der Messgenauigkeit der Raman-Messung. Das bedeutet, dass der Anteil der Fehlstellen oder Unregelmäßigkeiten in der SWCNT-Wand während der Synthese der NP-CNT-Komposite nicht signifikant erhöht wurde. Wären die NPs kovalent an die SWCNTs gebunden, hätten sich durch den erhöhten Anteil an sp^3 -

A und B sind Konstanten mit den folgenden Werten: $A = 217.8 \cdot 10^{-7}$, $B = 15.7 \text{ cm}^{-1}$. ω_{RBM} ist die Raman-Verschiebung der entsprechenden RBM-Bande und d_t ist der Durchmesser der SWCNT.^[35] So können die zu den RBM-Banden gehörenden Durchmesser und Arten der SWCNTs direkt aus den Schnittpunkten der Wellenzahlen mit der Laserenergie ermittelt werden. Die Auswertung der Chiralität der SWCNTs ist theoretisch ebenfalls möglich, ist hier jedoch nicht weiter von Belang. Ausgewertet wird jeweils die intensivste RBM-Bande. Bei Verwendung der Laserlinie bei 2.41 eV wurden also vornehmlich halbleitende SWCNTs mit einem Durchmesser von 1.26 nm angeregt, während bei Verwendung der Laserlinie bei 1.92 eV hauptsächlich metallische SWCNTs mit einem Durchmesser von 1.2 nm angeregt wurden (siehe Abb. 4.9).

Laut Hersteller beträgt das Verhältnis von halbleitenden zu metallischen SWCNTs in den hier verwendeten Nanocyl-SWCNTs in etwa 2:1.

Es wurden bei beiden Laserlinien Ramanspektren von unfunktionalisierten und mit entweder FePt-NPs oder Pt-NPs hoch belegten SWCNTs aufgenommen. Wie in Abb. 4.10 zu sehen ist, zeigt sich weder für den

hybridisierten Kohlenstoffatomen, die Intensitäten der D-Banden erhöhen müssen.^[34] Daher kann eine kovalente Bindung der NPs an die CNTs weitgehend ausgeschlossen werden.

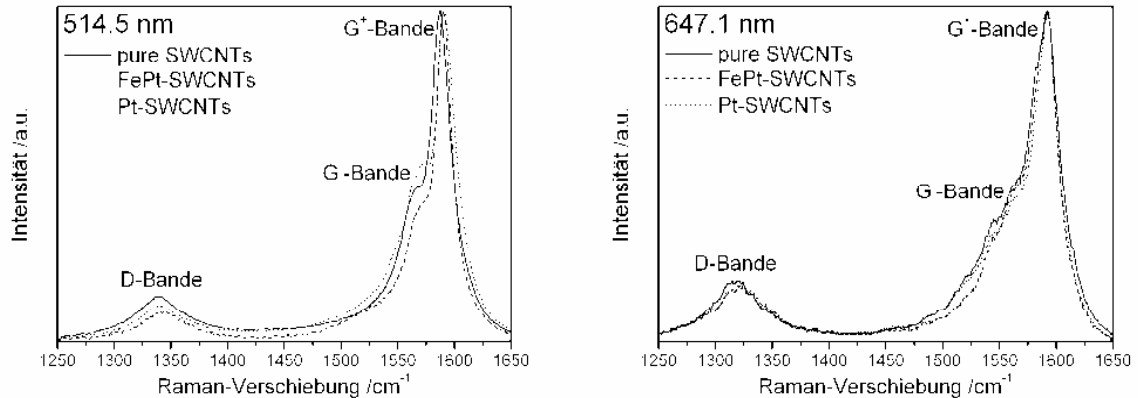


Abb. 4.10 D- und G-Banden für pure und mit FePt- oder Pt-NPs hoch belegte SWCNTs, links bei Anregung mit der Laserlinie bei 514.5 nm (2.41 eV), rechts bei Anregung mit der Laserlinie bei 647.1 nm (1.92 eV).

Die Bindung der NPs an die CNTs kann jedoch mit einem Ladungstransfer zwischen den NPs und den CNTs begründet werden. Die Austrittsarbeit von SWCNTs liegt bei 4.8-5.4 eV, wenn sie halbleitend sind, und bei 4.5-5.0 eV, wenn sie metallisch sind.^[73] Im Gegensatz dazu liegt die Austrittsarbeit von Pt bei ca. 5.65 eV.^[74] Daher sollte es zu einem Ladungstransfer von den CNTs zu den Platinatomen auf der Oberfläche kommen. Da Eisen eine Austrittsarbeit von nur 4.5 eV hat, sollte die Tendenz zur Anlagerung an die CNTs mit steigendem Eisengehalt sinken. Berechnungen zu den Bindungsenergien einzelner Atome an CNTs zeigen die gleiche Tendenz. So wurde eine spin-polarisierte Bindungsenergie von 2.4 eV für ein einzelnes Platinatom berechnet, während sich für ein einzelnes Eisenatom nur 0.8 eV ergaben.^[75] Daher ist eine Variation des Eisenanteils der FePt-NPs auf den CNTs auch unter diesem Aspekt interessant.

4.4.5. Konzentrationsvariation der Ölsäure bei der Synthese von FePt-CNT-Kompositen

Wie schon in Kapitel 2 diskutiert, hat eine Erhöhung der Ölsäurekonzentration eine Verringerung des Eisenanteils in den NPs zur Folge, da die Ölsäure die Eisenedukte in Lösung stabilisiert.

Das Verhältnis der Menge der eingesetzten Ölsäure $n(\text{OAc})$ zur Platinmenge $n(\text{Pt})$ wurde von 0 über 1 auf ~ 20 und ~ 40 erhöht (Tab. 4.1). Sowohl die Bestimmung mit EDX als

auch mit XRD zeigt einen sinkenden Eisenanteil mit steigender Menge an Ölsäure. Die Bestimmung des Eisengehalts mit Hilfe der EDX liefert eher einen zu hohen Wert, da die Polschuhe der Magneten im TEM einen hohen Eisengehalt haben und einen Anteil der von Eisen gestreuten Gammastrahlung von ihnen kommt. Für beide Methoden ist von einer Abweichung von 5-10 % auszugehen. Dafür sind die Übereinstimmungen bis auf bei $n(\text{OAc})/n(\text{Pt}) = 0$ sehr gut. Die Abweichung in diesem Fall ist ähnlich wie in Kapitel 2 wahrscheinlich durch eine Eisenoxidhülle um einen FePt_3 -Kern zu erklären. Trotzdem sind bei diesen Partikeln noch keine Hüllen erkennbar und sie zeigen hohe Kristallinitäten (vgl. Abb. 4.8). Dies liegt an der relativ geringen Größe der Partikel. Der TEM-Durchmesser liegt bei 3.4 ± 0.4 nm. Für diese Zusammensetzung dürften daher ungefähr 1500 Metallatome in einem NP versammelt sein. Von diesen sind dann immer noch 30-40 % auf der Oberfläche.^[76] Eine einzige atomare Schicht an Eisenoxid würde daher mehr als ausreichen, um den Eisengehalt des Partikels in der beobachteten Größenordnung zu ändern, ohne dass sie sichtbar wäre.

Der Durchmesser der Partikel wächst mit steigender Menge an Ölsäure leicht an. Da Ölsäure für Eisen ein sehr guter Stabilisator und für Platin ein sehr schlechter Stabilisator ist, beeinflusst die erhöhte Konzentration der Ölsäure die Nukleationsgeschwindigkeit nur mäßig.

Tab. 4.1 Stoffmengenverhältnis der eingesetzten Ölsäure zu Platin ($n(\text{OAc})/n(\text{Pt})$), Position des {111}-Reflexes von FePt ($2\theta(\text{FePt}\{111\})$), Durchmesser der FePt-NPs nach XRD ($d(\text{XRD})$), Eisenanteil der FePt-NPs nach EDX ($\text{Fe}(\text{EDX})$) und XRD ($\text{Fe}(\text{XRD})$).

#	$n(\text{OAc})/n(\text{Pt})$	$2\theta(\text{FePt}\{111\})$	$d(\text{XRD})$	$\text{Fe}(\text{EDX})$	$\text{Fe}(\text{XRD})$
		/°	/nm	/%	/%
(a)	0	40.2	2.6	43	20
(b)	1	40.1	3.1	15	14
(c)	~20	40.0	4.2	10	8
(d)	~40	39.9	4.3	7	3

Abb. 4.11 zeigt die TEM-Aufnahmen zur Änderung des Stoffmengenverhältnisses von Ölsäure zu Platin. Die Bilder sind repräsentativ. Die höchste Belegung wurde immer für den geringsten Eisenanteil in den Partikeln (d) beobachtet, während die Belegung bei (b) und vor allem (a) deutlich geringer ausfällt. Dies ist ein Hinweis auf die Richtigkeit der zuvor diskutierten Annahme, dass die Immobilisierung der NPs auf den CNTs stark durch Ladungstransfer beeinflusst wird.

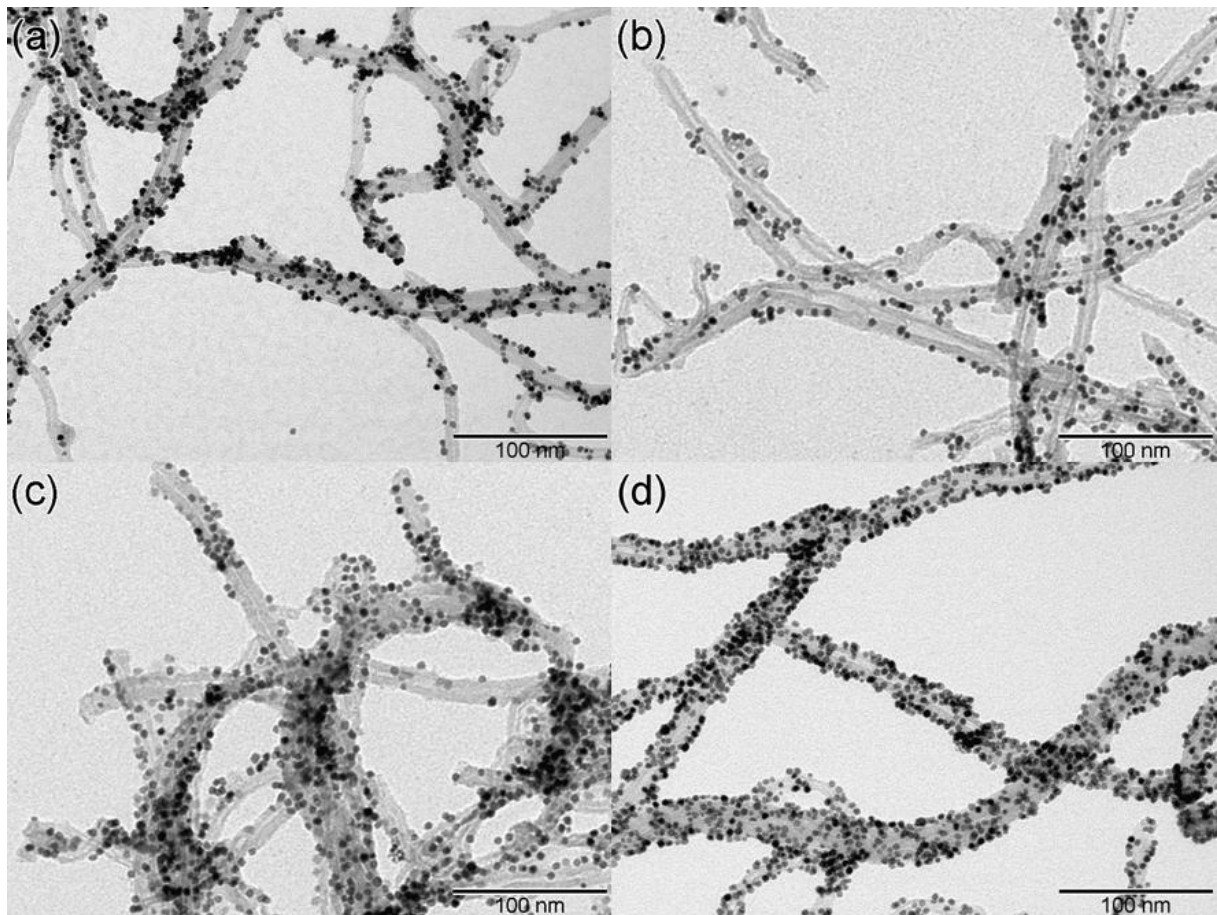


Abb. 4.11 TEM-Aufnahmen der FePt-MWCNT-Komposite aus Tab. 4.1. Das Verhältnis der Menge der eingesetzten Ölsäure $n(\text{OAc})$ zur Platinmenge $n(\text{Pt})$ wurde von 0 (a) über 1 (b) auf ~ 20 (c) und ~ 40 (d) erhöht.

Auch bei der Synthese von $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$ -CNT-Kompositen wurde die Kinetik der Reaktion durch Probenentnahme untersucht. Insbesondere wurde der Eisenanteil in den Partikeln während der Reaktion gemessen (Tab. 4.2). Die angegebenen Abweichungen sind die Standardabweichungen der Mittelwerte. Die Messungenauigkeit liegt mit 5-10 % jedoch noch darüber. Der hohe Eisenanteil der Partikel zu Beginn der Reaktion weist darauf hin, dass sich das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter diesen Bedingungen schneller zersetzt als das $\text{Pt}(\text{acac})_2$ reduziert werden kann, so dass die Nukleationskeime eisenreich sind. Dies widerspricht den Beobachtungen, die für die gleiche Synthese unter Verwendung von Ölsäure und Oleylamin gemacht wurden.^[77, 78] Daher besteht offensichtlich ein Einfluss der Ölsäure auf den Nukleationsmechanismus.

Tab. 4.2 Eisengehalt der NPs (Fe(EDX)) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t .

t	Fe(EDX)
/s	/%
30	72 +/- 5
60	49 +/- 5
120	48 +/- 3
300	39 +/- 4
600	41 +/- 7
3600	45 +/- 1

4.4.6. Konzentrationsvariation der Ölsäure bei der Synthese von Pt-CNT-Kompositen

Analog zu den Untersuchungen für FePt wurde auch für die Synthese der Pt-CNT-Komposite das Verhältnis der Menge der eingesetzten Ölsäure $n(\text{OAc})$ zur Platinmenge $n(\text{Pt})$ von 0 über 1 auf ~20 und ~40 erhöht (Tab. 4.3). Hier zeigen sich Abweichungen zum Verhalten beim Einsatz von $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Zunächst sind die synthetisierten NPs ohne den Einsatz von Ölsäure deutlich größer als beim Einsatz von Ölsäure. Die Größe der NPs sinkt von 7.9 nm auf 2.4 nm obwohl nur ein Äquivalent Ölsäure zugegeben wurde. Erst danach erhöht sich der Durchmesser wieder langsam. Dafür sollten die gleichen Gründe wie zuvor bei FePt verantwortlich sein.

Tab. 4.3 Stoffmengenverhältnis der eingesetzten Ölsäure zu Platin ($n(\text{OAc})/n(\text{Pt})$), Position des {111}-Reflexes von Pt ($2\theta(\text{Pt}\{111\})$) und Durchmesser der Pt-NPs nach XRD ($d(\text{XRD})$).

#	$n(\text{OAc})/n(\text{Pt})$	$2\theta(\text{Pt}\{111\})$	$d(\text{XRD})$
	/mL	/°	/nm
(a)	0	39.8	7.9
(b)	1	39.9	2.4
(c)	~20	39.9	2.8
(d)	~40	39.9	3.0

Die Abnahme der Größe beim Einsatz von Ölsäure ist auch in den TEM-Bildern sehr gut zu sehen. Ohne Ölsäure entstehen große, stark facettierte Partikel, die allerdings trotzdem auf den SWCNTs immobilisiert werden (a). Bei Einsatz von steigenden Mengen Ölsäure ähneln sich die Bilder sehr stark (b-d). Es werden sehr kleine Partikel gebildet, sie neigen zur Agglomeration und Koaleszenz und die Belegung ist äußerst dicht. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme, dass Ladungstransfer für die Anlagerung

entscheidend ist, da diese Theorie die höhere Belegung im Falle von Pt-NPs gegenüber den FePt-NPs einfach erklären kann.

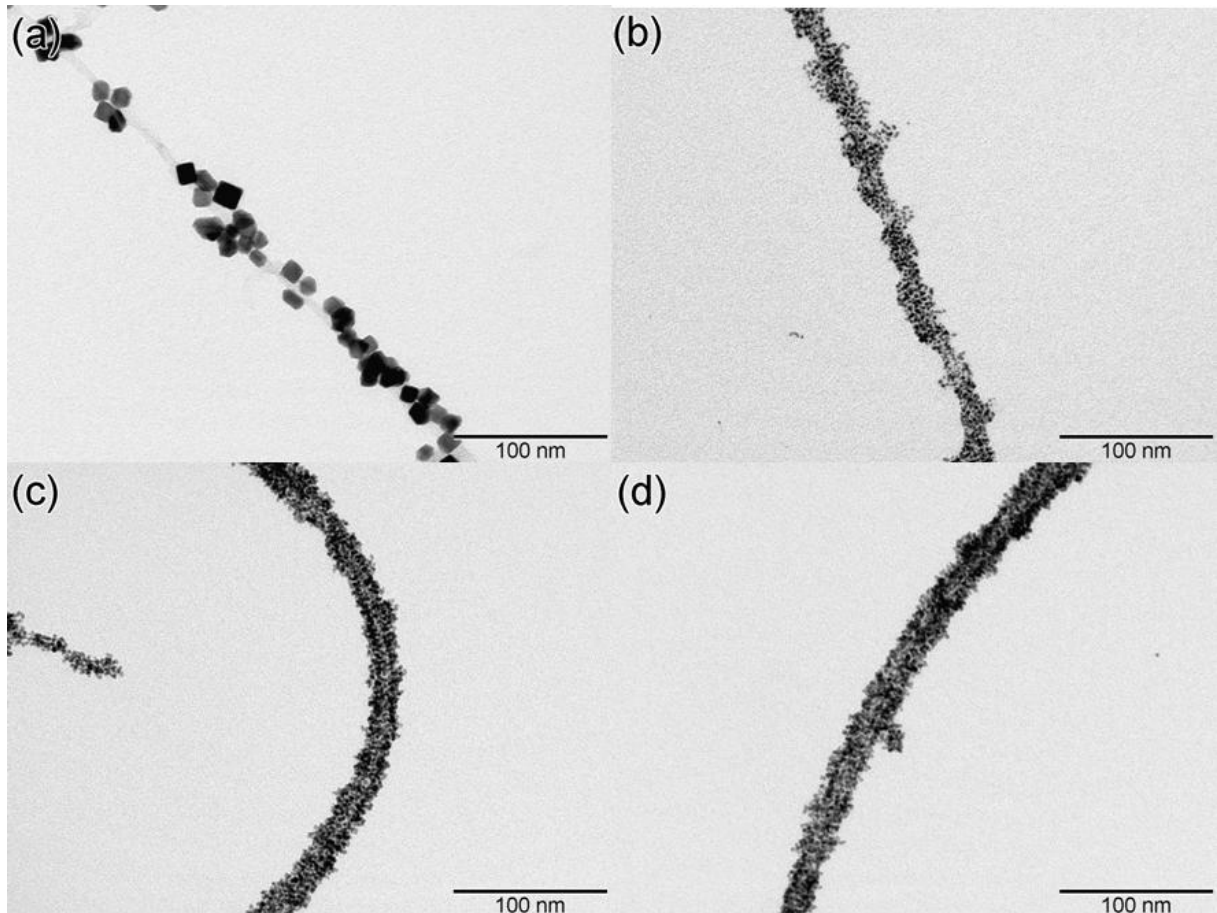


Abb. 4.12 TEM-Aufnahmen der Pt-SWCNT-Komposite aus Tab. 4.3. Das Verhältnis der Menge der eingesetzten Ölsäure $n(\text{OAc})$ zur Platinmenge $n(\text{Pt})$ wurde von 0 (a) über 1 (b) auf ~ 20 (c) und ~ 40 (d) erhöht.

Der Grund für die Verringerung des Partikeldurchmessers beim Einsatz von Ölsäure ist in der Säurestärke der Ölsäure zu finden. Diese ist größer als die des Acetylacetonats. Dadurch wird letzteres protoniert und der $\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Komplex wird destabilisiert. Die Nukleationsgeschwindigkeit steigt deutlich an und die Partikel werden kleiner. Diese Annahme wird durch die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion mit und ohne Ölsäure gestützt, die mit der in Kapitel 2 entwickelten Methode über die UV-Vis-Spektrometrie untersucht wurde. Dazu wurden die Reaktionen nach den Bedingungen (a) und (d) aus Tab. 4.3 erneut ohne Einsatz von CNTs durchgeführt, um die UV-Vis-Messungen nicht durch die Anwesenheit der CNTs zu erschweren. Da zuvor schon kein Unterschied zwischen den Partikeln auf den CNTs und in Lösung festgestellt werden konnte, sollte dies jedoch den Verlauf der Reaktion nicht wesentlich beeinflussen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Pt-NP-

Synthese bei Verwendung der Ölsäure ist deutlich höher, da die optische Dichte der Lösung deutlich schneller ansteigt (Abb. 4.13). Dies erklärt auch den Befund des hohen Eisenanteils in den Nukleationskeimen, die im vorangegangenen Teil beobachtet wurden. Offensichtlich besitzen die Nukleationskeime der FePt-Nanopartikel einen höheren Eisenanteil, wenn sich das $\text{Pt}(\text{acac})_2$ aufgrund der fehlenden Ölsäure nur langsam zersetzt. Wird Ölsäure verwendet, erhöht sich der Platinanteil auch in den Nukleationskeimen deutlich, so dass auch die finalen NPs erheblich platinreicher sind.

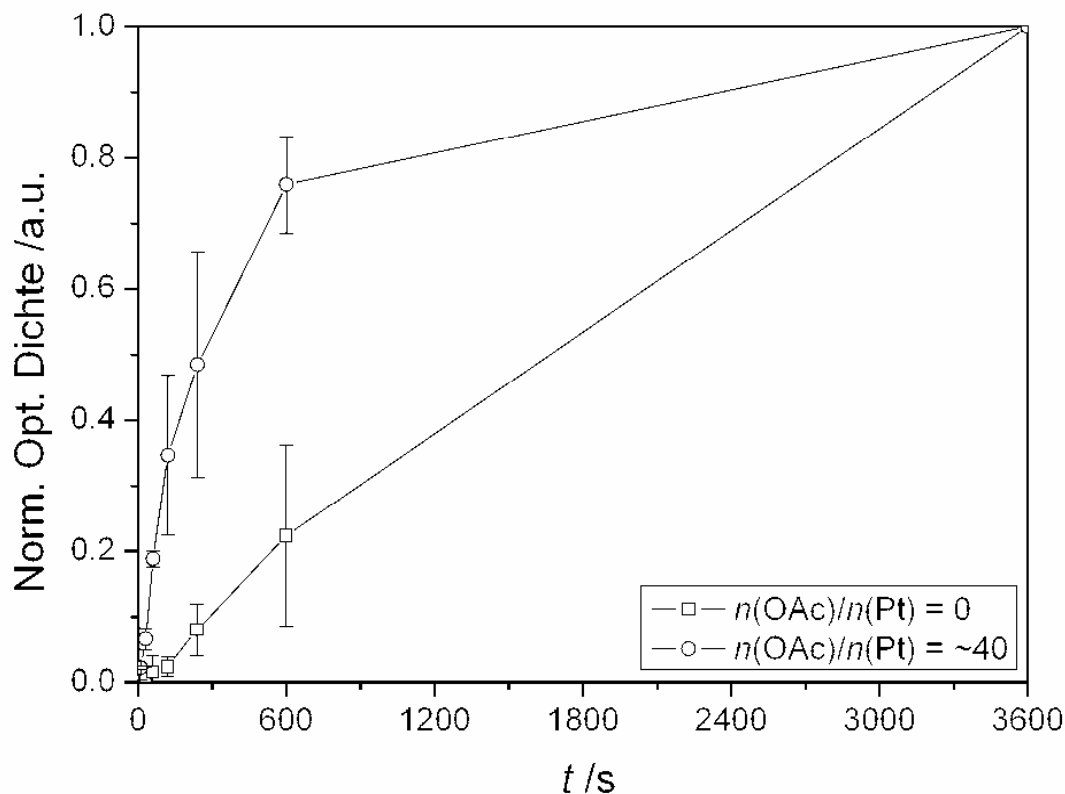


Abb. 4.13 Entwicklung der normalisierten optischen Dichte der Reaktionslösung während der Synthese von Pt-NPs unter den gleichen Bedingungen wie die Synthesen nach Tab. 4.3 (a) – $n(\text{OAc})/n(\text{Pt}) = 0$ und Tab.4.3 (d) – $n(\text{OAc})/n(\text{Pt}) = \sim 40$.

4.4.7. Darstellung der NP-CNT-Komposite mit später Injektion der CNTs in die Synthese

Durch Injektion der CNTs nach Abschluss der Partikelsynthese in Reaktionslösungen, die unter den gleichen Bedingungen wie zuvor jedoch ohne CNTs durchgeführt worden waren, konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden wie in dem Fall, dass die CNTs von Beginn der

Reaktion an vorlagen. Abb. 4.14 (a) zeigt zunächst $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$ -NPs, die nach einer Stunde Reaktionsdauer aus der Reaktion entnommen worden waren. Im Anschluss an die Entnahme wurden die CNTs, in diesem Fall MWCNTs, sofort in die Reaktionslösung injiziert und es wurde für eine weitere Stunde bei 200 °C gerührt. Das Ergebnis ist in Abb. 4.14 (b) zu sehen.

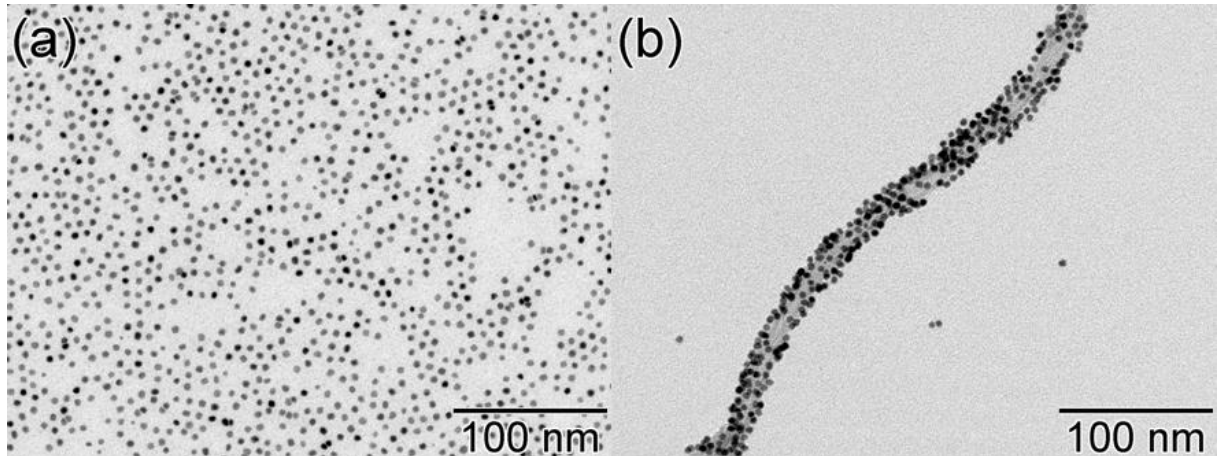


Abb. 4.14 TEM-Aufnahme von $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$ -NPs nach einer Stunde Reaktionsdauer (a) und nach der darauf folgenden Injektion von MWCNTs und einer weiteren Stunde Reaktionszeit (b).

Im Fall von Platin müssen während der Synthese der NPs je vier Äquivalente Ölsäure und Oleylamin vorhanden sein, um eine Agglomeration schon während der Synthese zu verhindern. Die Anlagerung gelingt dann jedoch trotz der erhöhten Oleylaminmenge, wenn die Belegung auch nicht so hoch ist, wie bei Verwendung von einem Äquivalent Oleylamin in der normalen Synthese.

Auch auf diese Weise können hoch belegte NP-CNT-Komposite hergestellt werden. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Ausbeute der an den CNTs angelagerten NPs. Da NP-Lösungen mehrfach verwendet werden können, um CNTs mit ihnen zu belegen, kann der Anteil an Partikeln in Lösung gesenkt werden und die Durchführung vereinfacht sich.

4.4.8. Anlagerung der NPs an die CNTs nach der Synthese

Schließlich können die Nanopartikel auch erst aufgearbeitet und dann an die CNTs angelagert werden. Dazu müssen die Partikel bei der Aufarbeitung häufig, üblicherweise sechsmal, gewaschen werden, um möglichst viele Stabilisatormoleküle von der Oberfläche der Partikel zu entfernen. Anschließend können sie unter Verwendung einer geringen Menge Oleylamin, üblicherweise wieder ein Äquivalent zur Platinmenge, und durch längere Behandlung im Ultraschallbad wieder in einem geeigneten Lösungsmittel wie Diphenylether oder Chloroform

dispergiert werden. Auch mit diesen Dispersionen gelingt die Anlagerung an die CNTs. Abb. 4.15 zeigt zwei Beispiele für die Anlagerung von FePt-NPs (a) oder Pt-NPs (b) an SWCNTs. Diese Variante vereinfacht die Anlagerung der NPs an die CNTs nochmals und ermöglicht eine Durchführung in größerem Maßstab.

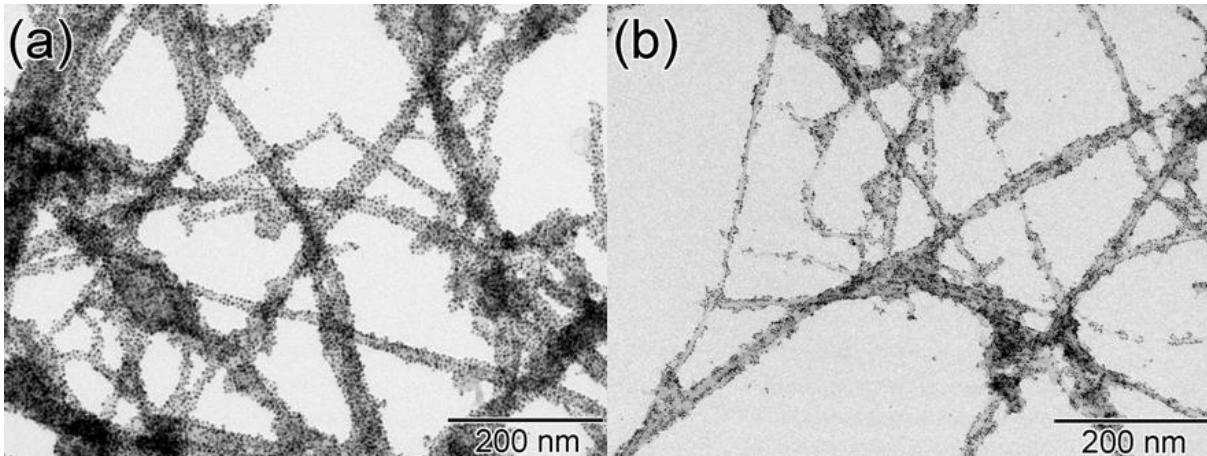


Abb. 4.15 Anlagerung von FePt-NPs (a) bzw. Pt-NPs (b) an SWCNTs nachdem die NPs zunächst aufgearbeitet worden waren.

4.4.9. Simulation der Interaktion zwischen Pt-Clustern und SWCNTs

Über die Interaktion zwischen Platin und CNTs sind bisher nur Untersuchungen veröffentlicht worden, die entweder auf *tight-binding* (TB)^[79, 80] oder *plane-wave* (PW)^[75] Berechnungen basierten. Es fehlen jedoch Untersuchungen mit höher entwickelten Methoden zur Charakterisierung der Bindungsart wie *quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM) und der *electron localization function* (ELF).

Aufgrund der genaueren Beschreibung der Elektronendichteverteilung von lokalisierten Elektronen wurde ein endliches anstatt eines periodischen Modells simuliert. Endliche und unendliche Modelle weisen teilweise Unterschiede in der berechneten Geometrie von isolierten CNTs auf.^[81] Deshalb wurden die hier erhaltenen Geometrien mit in der Literatur veröffentlichten periodischen Geometrien abgeglichen.^[75]

Das schließlich verwendete Modellsystem besteht aus einem pyramidalen *cluster* von 14 Platinatomen auf einer (10,0) SWCNT (Abb. 4.16). Systeme mit (12,0), (5,5) und (6,6) SWCNTs wurden zum Vergleich ebenfalls untersucht. Da sich die Ergebnisse sehr stark ähneln, wird hier nur auf die Ergebnisse mit einer (10,0) SWCNT eingegangen.

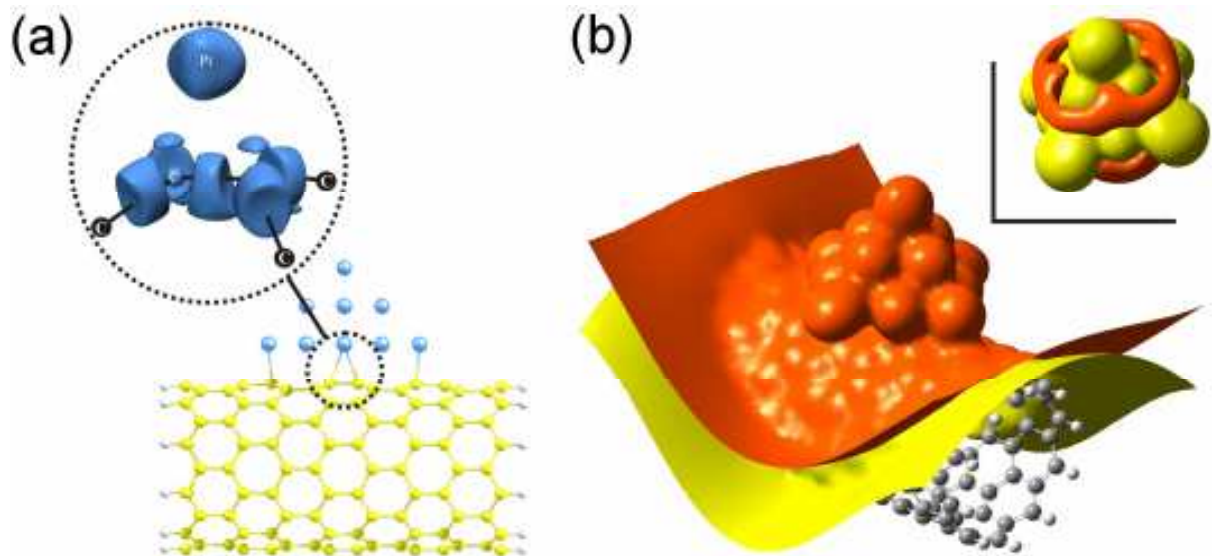


Abb. 4.16 Optimierte Positionierung des Platin-*clusters* auf der (10,0) SWCNT (a) mit Darstellung von Bereichen mit hoher Elektronendichte (links oben) zwischen den Kohlenstoffatomen und einem Platinatom. In (b) ist die Verteilung des elektrischen Potentials durch eine niedrige (rot) und eine hohe (gelb) Äquipotentialfläche bei einem isolierten (rechts oben) und einem an ein (10,0) SWCNT adsorbierten *cluster* aus 14 Platinatomen verdeutlicht.

Zunächst wurden alle möglichen Konfigurationen zwischen einem Platinatom und der (10,0) SWCNT optimiert, um die stabilsten Adsorptionspositionen der Atome und den Gleichgewichtsabstand zwischen dem Platinatom und der SWCNT zu erhalten.

Im nächsten Schritt wurden Äquipotentialflächen (PES – *potential energy surface*) für insgesamt 48 Konfigurationen von neun Platinatomen in dem gerade optimierten Abstand zur SWCNT berechnet. Die Konfigurationen entsprachen unter anderem {100}- und {111}-Facetten eines kubisch flächenzentrierten Plattingitters in verschiedenen Orientierungen auf der SWCNT (0° , 30° , 45°). Das zentrale der neun Platinatome wurde dabei auf die optimierten Adsorptionspositionen aus dem ersten Schritt gesetzt.

Es folgte die weitere Optimierung der Parameter für den pyramidalen Cluster aus 14 Platinatomen. Der *cluster* wurde zunächst unabhängig von der SWCNT simuliert. Der daraus resultierende optimierte Bindungsabstand der Platinatome betrug 0.27 nm. Der *cluster* wurde während der Simulation der *cluster*-SWCNT-Bindung unveränderlich gehalten, um eventuelle Deformationen des *clusters* auszuschließen. Diese würden bei der Interaktion eines deutlich größeren NPs mit der SWCNT nicht auftreten und die Ergebnisse würden daher durch sie verfälscht.

Für ein Platinatom ergeben sich folgende mögliche Positionen auf der SWCNT. Es kann auf einem Kohlenstoffatom, auf einer Bindung und über dem Zentrum eines Hexagons sitzen.

Da eine Bindung entweder parallel zur SWCNT-Achse oder in einem Winkel von 60° zu ihr liegen kann, müssen diese beiden Typen unterschieden werden und es ergeben sich vier verschiedene Positionierungsmöglichkeiten (Abb. 4.16 (a)). Die Kalkulationen zeigten, dass die Positionierung auf einer Bindung mit einem Abstand von 0.2 nm ideal ist. Dieses Ergebnis entspricht dem aus der Literatur.^[75]

Vergleicht man die Anlagerung von neun Platinatomen in der Konfiguration einer {100}- oder {111}-Facette, so ist die Anlagerung mit der {100}-Facette bevorzugt. Die niedrigste potentielle Energie wurde erhalten, wenn das zentrale Atom einer {100}-Facette auf einer achsparallelen Bindung positioniert wurde und die Anordnung der neun Platinatome um 45° gedreht wurde (Abb. 4.16 (a)). Diese Positionierung erlaubt es der größten Zahl der Platinatome, in den stabileren Positionen auf Bindungen oder Kohlenstoffatomen und nicht über dem Zentrum eines Hexagons zu sitzen.

Verwendet man schließlich den *cluster* aus vierzehn Platinatomen für die Simulation, wird eine schwache Deformierung der SWCNTs in Richtung der interagierenden Platinatome beobachtet. Dies zeigt die Interaktion zwischen den Atomen und der SWCNT.

Des Weiteren wird diese Deformierung nicht nur in der Geometrie deutlich, sondern auch in der elektronischen Struktur (Abb. 4.16 (b)). Die Auftragung des *molecular electrostatic potential* (MEP) zeigt deutlich negativere Werte in der CNT um den Platincluster als in größerer Entfernung vom *cluster* (rote Äquipotentialfläche in Abb. 4.16 (b)). Dies ist umso bedeutender, wenn man die Verteilung des MEP im isolierten *cluster* zum Vergleich betrachtet (Abb. 4.16 (b) rechts oben), die nicht homogen ist. Diese Tatsache, zusammen mit dem deutlich höheren MEP auf der dem Platin-*cluster* gegenüberliegenden Seite der CNT, spricht deutlich für einen Ladungstransfer von der SWCNT zum Platin-*cluster*. Dies bestätigt die wegen des Unterschieds in der Austrittsarbeit aufgestellten Annahmen (vgl. Kap. 4.4.4). Die Ergebnisse widersprechen jedoch bisher veröffentlichten Studien.^[79, 80]

Zusätzlich wird aus den ELF-Berechnungen eine sehr schwach erhöhte Elektronendichte zwischen den Platin- und Kohlenstoffatomen ersichtlich (Abb. 4.16 (a) links oben). Dies impliziert einen kovalenten Beitrag zu der Bindung, der jedoch offensichtlich zu schwach ist, um in den Ramanspektren nachgewiesen zu werden.

Als Ergebnis der theoretischen Berechnungen ist daher festzustellen, dass die {100}-Facette eines Platin-*clusters* für die Interaktion mit einer SWCNT am günstigsten ist. Die Bindung kommt im Wesentlichen durch Ladungstransfer von der SWCNT zum Platin-*cluster* zustande und führt zu einer Deformation der SWCNT. Es existiert jedoch ein kleiner kovalenter Beitrag zur Bindung.

4.5. Zusammenfassung

Die Darstellung von Kompositmaterialien aus $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ - sowie Pt-NPs mit SWCNTs, MWCNTs oder GC-Kugeln konnte auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Diese ermöglichen aufgrund ihrer einfachen Durchführung einen Einsatz in größerem Maßstab, z.B. um neuartige Katalysatorensubstrate herzustellen. Die Anlagerung der NPs an die Kohlenstoffsubstrate ist reversibel und kann durch einfache Zugabe von Oleylamin und Behandlung im Ultraschallbad wieder gelöst werden. Die CNTs müssen zur Anlagerung nicht funktionalisiert werden. Dadurch bleiben ihre elektronische Struktur und damit auch ihre guten halbleitenden oder metallischen Eigenschaften erhalten.

Es wurde keine Beeinflussung der Partikelsynthese durch die Anwesenheit der CNTs in der Reaktionslösung gefunden und der Verlauf der Anlagerung während der Reaktion konnte beobachtet werden. Mit Hilfe der Ramanspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die NPs nicht kovalent an die CNTs gebunden sind. Aufgrund der Abhängigkeit des Grades der Anlagerung der NPs von ihrem Eisengehalt und Literaturdaten zur Adsorption von Platin- und Eisenatomen an CNTs, sowie dem Unterschied in den Austrittsarbeiten zwischen den CNTs und den Metallen erscheint eine Anlagerung unter starkem Einfluss eines Ladungstransfers von den CNTs zu den NPs sehr wahrscheinlich. Diese Annahme konnte durch *ab initio* DFT-Kalkulationen gestützt werden, die zusätzlich einen schwachen kovalenten Anteil an der Bildung vorhersagen.

- [1] G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton, *Small* **2006**, *2*, 182.
- [2] H.-S. Kim, H. Lee, K.-S. Han, J.-H. Kim, M.-S. Song, M.-S. Park, J.-Y. Lee, J.-K. Kang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8983.
- [3] Z. Liu, X. Lin, J. Y. Lee, W. Zhang, M. Han, L. M. Gan, *Langmuir* **2002**, *18*, 4054.
- [4] D.-Q. Yang, S. Sun, J.-P. Dodelet, E. Sacher, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11717.
- [5] A. Jorio, P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta, *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 3117.
- [6] Y. Zhao, L. Fan, H. Zhong, Y. Li, S. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1537.
- [7] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 133.
- [8] A. Kongkanand, S. Kuwabata, G. Girishkumar, P. Kamat, *Langmuir* **2006**, *22*, 2392.
- [9] J. J. Wang, G. P. Yin, J. Zhang, Z. B. Wang, Y. Z. Gao, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7042.
- [10] H. Zhang, J. Qiu, C. Liang, Z. Li, X. Wang, Y. Wang, Z. Feng, C. Li, *Catal. Lett.* **2005**, *101*, 211.
- [11] Z. Dong, K. Ma, J. He, J. Wang, R. Li, J. Ma, *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4059.
- [12] L.-M. Ang, T. S. A. Hor, G.-Q. Xu, C.-h. Tung, S. Zhao, J. L. S. Wang, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2115.
- [13] M. S. Raghuvver, S. Agrawal, N. Bishop, G. Ramanath, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1390.
- [14] B. Xue, P. Chen, Q. Hong, J. Lin, K. L. Tan, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2378.
- [15] R. Giordano, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, J. Schreiber, C. Marhic, J.-L. Duvail, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 610.
- [16] Y. Zhao, Y. E. L. Fan, Y. Qiu, S. Yang, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5873.

-
- [17] X. Zhao, W. Li, L. Jiang, W. Zhou, Q. Xin, B. Yi, G. Sun, *Carbon* **2004**, *42*, 3263.
- [18] L. Li, Y. Xing, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2803.
- [19] V. Salgueirino-Maceira, M. A. Correa-Duarte, M. Banobre-Lopez, M. Grzelczak, M. Farle, L. M. Liz-Marzan, J. Rivas, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 616.
- [20] M. Chen, D. E. Nikles, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 8477.
- [21] K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Goerlitz, H. Weller, *Small* **2007**, *3*, 271.
- [22] M. A. Abdel Rahim, H. B. Hassan, R. M. Abdel Hameed, *Fuel Cells* **2007**, *7*, 298.
- [23] H. Yang, W. Vogel, C. Lamy, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11024.
- [24] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4181.
- [25] C. Petit, V. Russier, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10333.
- [26] B. M. Quinn, C. Dekker, S. G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6146.
- [27] V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 733.
- [28] V. Georgakilas, D. Gournis, V. Tzitzios, L. Pasquato, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2679.
- [29] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989.
- [30] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. Betley, *MRS Bulletin* **2001**, *26*, 985.
- [31] A. C. S. Samia, J. A. Schlueter, J. S. Jiang, S. D. Bader, C.-J. Qin, X.-M. Lin, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5203.
- [32] B. H. Juarez, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3564.
- [33] A. B. Hungria, B. H. Juarez, C. Klinke, H. Weller, P. A. Midgley, *Nano Research* **2008**, *1*, 89.
- [34] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 247.
- [35] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1257.
- [36] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, G. G. Samsonidze, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 107403/1.
- [37] K. R. Moonosawmy, P. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13417.
- [38] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezue, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, in *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Vol. 103*, **1999**, pp. 2555.
- [39] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 2981.
- [40] M. S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16148.
- [41] C. Thomsen, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5214.
- [42] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 233402/1.
- [43] Y. Wu, J. Maultzsch, E. Knoesel, B. Chandra, M. Huang, M. Y. Sfeir, L. E. Brus, J. Hone, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 027402/1.
- [44] H. Farhat, H. Son, G. G. Samsonidze, S. Reich, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 145506/1.
- [45] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, F. Mauri, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 035427/1.
- [46] C. Zhou, J. Kong, E. Yenilmez, H. Dai, *Science* **2000**, *290*, 1552.
- [47] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl, *Science* **2000**, *287*, 1801.
- [48] K. T. Nguyen, A. Gaur, M. Shim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 145504.
- [49] R. Voggu, C. S. Rout, A. D. Franklin, T. S. Fisher, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13053.
- [50] H.-J. Shin, S. M. Kim, S.-M. Yoon, A. Benayad, K. K. Kim, S. J. Kim, H. K. Park, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2062.
- [51] R. Voggu, S. Pal, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *J. Phys. Cond. Mat.* **2008**, *20*, 215211.
-

- [52] C. Klinke, J. Chen, A. Afzali, P. Avouris, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 555.
- [53] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **1997**, *388*, 257.
- [54] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Revision B.05 ed., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [55] W. A. d. J. E. J. Bylaska, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Aprà, T. L. Windus, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Früchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang, Version 5.0 ed., Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington, **2006**.
- [56] S. D. Melchor, J.A., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, *44*, 1639.
- [57] <http://www.ugr.es/local/gmdm/contub.htm>
- [58] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [59] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785.
- [60] <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
- [61] T. H. Dunning, P. J. Hay, *Methods in Electronic Structure Theory*, Plenum Press, New York, **1977**.
- [62] P. J. Hay, J. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [63] P. J. Hay, J. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [64] P. J. Hay, J. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [65] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1969**, 2657.
- [66] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [67] A. D. Becke, K. E. J. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- [68] E. Ramirez, L. Erades, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2219.
- [69] H. Heller, K. Ahrenstorf, J. A. C. Broekaert, H. Weller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3257.
- [70] P. J. F. Harris, *Phil. Mag.* **2004**, *84*, 3159.
- [71] M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, M. A. El-Sayed, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4590.
- [72] M. Sanles-Sobrido, M. A. Correa-Duarte, S. Carregal-Romero, B. Rodriguez-Gonzalez, R. A. Alvarez-Puebla, P. Herves, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1531.
- [73] A. Du Pasquier, H. E. Unalan, A. Kanwal, S. Miller, M. Chhowalla, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 203511/1.
- [74] Landolt, Börnstein.

- [75] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gulseren, T. Yildirim, S. Ciraci, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 201401/1.
- [76] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [77] M. Chen, J. P. Liu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8394.
- [78] S. Sun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393.
- [79] H. C. Dam, T. C. Nguyen, A. T. Nguyen, K. Yong-Tae, T. B. Ho, M. Tadaoki, O. Taisuke, N. Hidemi, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *432*, 213.
- [80] T. C. Nguyen, H. C. Dam, K. Yong-Tae, M. Tadaoki, *Phys. Stat. Sol. (b)* **2006**, *243*, 3472.
- [81] F. J. Martin-Martinez, S. Melchor, J. A. Dobado, *Organic Lett.* **2008**, *10*, 1991.

5. Elektrokatalyse mit NP-CNT-Kompositrägern

5.1. Einleitung

Die erste Brennstoffzelle wurde schon im Jahr 1838 von CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN hergestellt. Im folgenden Jahr veröffentlichten sowohl er als auch SIR WILLIAM GROVE ihre Ergebnisse zu diesen „Wasserstoff-Sauerstoff-Batterien“.^[1] Die erste wirkliche Anwendung der Brennstoffzelle erfolgte jedoch erst während der Apollo-11 Mission am 16.07.1969. Die verwendete Zelle bestand schon damals aus einem Stapel einzelner Zellen (*fuel cell stack*), um den erreichbaren Strom zu maximieren und arbeitete in stark alkalischem Medium. Allgemein günstig ist, dass als Reaktionsprodukt lediglich Wasser entsteht, das in diesem speziellen Fall sogar von der Besatzung getrunken oder anders verbraucht wurde.^[2]

Brennstoffzellen eignen sich zur Energieversorgung z.B. von Kraftfahrzeugen oder sogar U-Booten.^[3] Ihre Anwendung auf diesen Gebieten ist schon länger üblich oder wird intensiv erforscht.^[4] Verschiedene Herausforderungen für einen breiten Einsatz sind jedoch immer noch nicht gemeistert worden. So ist es beispielsweise möglich, elektrochemisch aus Kaliumhydroxid hergestellten Wasserstoff zu verwenden. Wasserstoff, der durch Reformation aus z.B. Methanol gewonnen wird, enthält trotz hoch entwickelter Reinigungsverfahren noch zu viele Edukte oder Nebenprodukte wie Methanol und Kohlenstoffmonoxid. Diese adsorbieren stark an der Katalysatoroberfläche und mindern so die abrufbare Leistung mit der Zeit.^[5] Zusätzlich liegt die Energieeffizienz bei der elektrochemischen Herstellung von Wasserstoff, der Speicherung und dem anschließenden Verbrauch in der Brennstoffzelle nur bei ca. 30 %. Zum Vergleich, die Energieeffizienz bei Verwendung von Akkumulatoren beträgt ca. 80 %. Eine Verwendung scheidet bei steigender Kapazität der Akkumulatoren deswegen zumindest für kurze Entfernungen aus. Schließlich ist die Wasserstoffspeicherung problematisch und nur mit ungünstiger Energiedichte pro Volumen aber vor allem pro Masse möglich. Trotzdem werden Wasserstoffbrennstoffzellen mittlerweile z.B. in Bussen eingesetzt, da diese Faktoren dort nicht kritisch sind.

Um das Problem der geringen Energiedichte des Wasserstoffs zu umgehen, bietet sich die alternative Verwendung von leicht oxidierbaren, niedermolekularen Kohlenstoffverbindungen wie Methanol als Brennstoff an. Auch die Energieeffizienz ist erheblich besser, da Methanol einfach hergestellt und gelagert werden kann. Die Methanolbrennstoffzelle muss jedoch unter Bedingungen arbeiten, bei denen eine Vergiftung des Katalysators durch Kohlenstoffmonoxid und andere Adsorbate dauerhaft verhindert wird.

Wird der Brennstoff erst direkt an der Elektrodenoberfläche reformiert, handelt es sich um eine direkte Brennstoffzelle.

Direkte Methanolbrennstoffzellen (DMFCs) sind gegenwärtig schon in industriellen Testphasen als Energiespeicher für Fahrzeuge aber auch für kleinere Anwendungen bei Laptops oder PDAs. Das grundsätzliche Prinzip gleicht dem der Wasserstoffbrennstoffzelle.^[6] Als Katalysator eignen sich aufgrund des günstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen möglichst kleine, fein verteilte Platinpartikel.^[6] Um die Kosten des Katalysators zu senken und seine Aktivität zu steigern wurden zusätzlich verschiedene Platinlegierungen untersucht. Dazu gehören z.B. PtRu,^[7] PtFe,^[8] oder PtSn.^[9] Auch bei Pt-Fe₃O₄-Nanopartikeldimeren^[10] oder Legierungen wie NiTi^[11] konnte Potential zur Anwendung in Brennstoffzellen nachgewiesen werden.

Äußerst wichtig ist die feine Verteilung der Katalysatorpartikel auf einem Substrat, das eine gute Zugänglichkeit der Katalysatoroberfläche, viele Dreiphasengrenzen und eine gute Ableitung der entstehenden Elektronen ermöglicht.^[12] Ein bevorzugtes Substrat ist amorpher Kohlenstoff.^[6] Es wird jedoch zunehmend an der Verwendung von auf CNTs immobilisierten Nanopartikeln geforscht, da sie gut durchlässige Netzwerke mit hoher Leitfähigkeit bilden können.^[13, 14]

Die in den vorangegangenen Kapiteln hergestellten Kompositmaterialien aus Pt/FePt-NPs und CNTs erscheinen durch die direkte Anlagerung der NPs auf den CNTs ohne vorherige Funktionalisierung als sehr gute Systeme für eine Katalysator-Substratkombination. Es sollen in diesem Kapitel daher NP-MWCNT-Si/SiO₂-Trägerkomposite hergestellt und auf ihre Eignung als Katalysator getestet werden. Die Wahl der elektrisch nicht leitenden Si/SiO₂-Träger als MWCNT-Substrat ist damit begründet, dass nach dem Aufbau der CVD-Anlage zunächst ein möglichst einfaches, sehr robustes und weit verbreitetes Syntheseprotokoll genutzt werden sollte. Die Umstellung auf ein leitendes Substrat erfordert mehr Aufwand und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt.

Die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften und des ablaufenden Prozesses erfolgt mit Hilfe der Zyklovoltammetrie und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie.

5.2. Theoretischer Hintergrund

5.2.1. Untersuchungsmethoden^[1]

Es existieren verschiedene Wege, um Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeit, den Reaktionsmechanismus, die Art möglicher Zwischenprodukte sowie über Adsorptionsvorgänge von elektrochemischen Prozessen zu erhalten.

Die Messung von stationären und quasistationären Strom-Potential-Kurven gibt einen ersten Überblick über die vorliegenden Verhältnisse. Kinetische Daten und Aussagen über den Mechanismus sind besonders durch Messungen bei kontrolliertem Stofftransport (rotierende Elektroden), instationäre Methoden (zeitabhängige Messungen nach einem Potentialsprung) quasistationäre Verfahren und Wechselstrommessungen zugänglich.

5.2.1.1. Zykl voltammetrie

Dieses auch als Dreiecksspannungsmethode bekannte Verfahren basiert auf der periodischen Änderung der Spannung während gleichzeitig der resultierende Strom gemessen wird. Es wird ein Dreiecksverlauf der Spannung zwischen den Umkehrpotentialen φ'_u und φ''_u verwendet (Abb. 5.1). Die Spannung wird während der Zeit t mit dem Geschwindigkeit v geändert. Die Umkehrpotentiale werden für wässrige Lösungen üblicherweise so gewählt, dass das Potential zwischen der Entwicklung von Wasserstoff auf der einen und der Entwicklung von Sauerstoff auf der anderen Seite hin- und herpendelt. Dadurch wird die Oberfläche der Elektrode jeweils von Adsorbaten befreit und so wieder aktiviert. Um signifikante Desaktivierung der Elektrode während eines Potentialdurchlaufs zu verhindern, sind Mindestgeschwindigkeiten von 10-30 mV/s nötig.

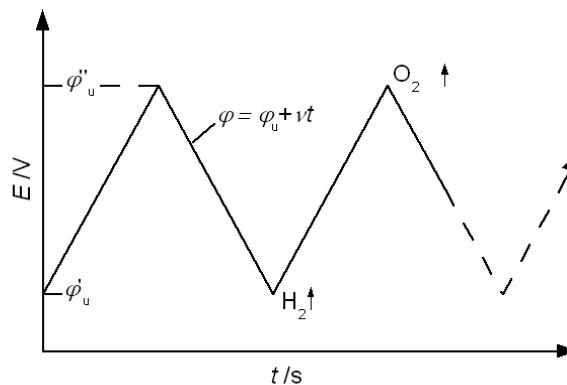


Abb. 5.1 Dreiecksspannungsverlauf des Potentials während der Zykl voltammetrie. Es gilt $v = d\varphi/dt$.

Geht man von Geschwindigkeiten in dieser Größenordnung aus, kann der Zustand als quasistationär bezeichnet werden. Das bedeutet, dass das System während der gesamten Messdauer behandelt werden kann, als befände es sich im Gleichgewicht.

Für fundamentale Untersuchungen eignen sich besonders Platinelektroden, da sie chemisch inert sind und eine Vielzahl von Verbindungen sehr effizient an ihnen adsorbiert werden kann. Abb. 5.2 zeigt ein Zyklovoltammogramm einer polykristallinen Platinelektrode in entlüfteter 0.5 mol/L H_2SO_4 .^[15]

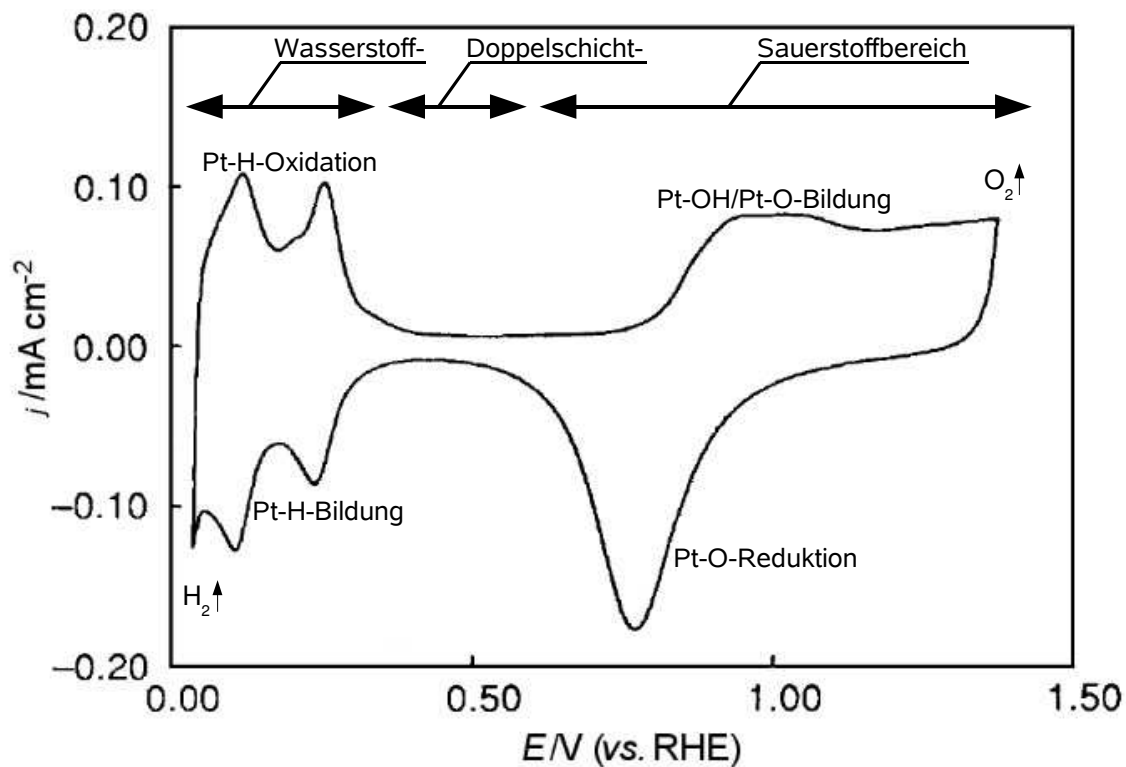


Abb. 5.2 Zyklovoltammogramm einer polykristallinen Platinelektrode in 0.5 M H_2SO_4 , auch Deckschichtdiagramm genannt.^[16]

Beginnt man die Diskussion zunächst im Doppelschichtbereich bei steigendem anodischen Potential, so baut sich in diesem Bereich die Doppelschicht auf. Übliche Doppelschichtkapazitäten liegen abhängig von den Elektrolyten bei einigen zehn $\mu\text{F cm}^{-2}$.^[15]

Im Falle von 0.5 M H_2SO_4 beginnt ab einem Potential von ca. +650 mV (vs. RHE – Reversible Wasserstoffelektrode) die Adsorption von Hydroxyradikalen und damit auch der Sauerstoffbereich.^[17]



Darauf folgt ab ca. +800 mV die Ausbildung einer Oxidschicht.



Ab einem Potential von ca. +1600 mV beginnt schließlich die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff. Wird das Potential wieder gesenkt, so wird die Oxidschicht ab ca. 1000 mV entfernt. Der kathodische Strom der Reduktion steigt auf Grund des sinkenden Potentials immer weiter an, bis die Menge an adsorbiertem Sauerstoff der limitierende Faktor wird und die Stromdichte bei ca. 800 mV wieder sinkt.

Bei weiter sinkendem Potential folgt nun ein kurzer Doppelschichtbereich. Unter einem Potential von ca. 350 mV schließt sich der Eintritt in den Wasserstoffbereich an. Hier wird Wasserstoff adsorbiert, nachdem es reduziert wurde.



Die Tatsache, dass sich Wasserstoff schon signifikant vor dem eigentlich zu erwartenden Potential (0 mV vs. RHE) auf Platin abscheiden lässt, wird in der Wasserstoffunterpotentialabscheidung unter Annahme einer LANGMUIR-Isotherme zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von Platinelektroden genutzt.^[16]

Es sind zwei deutlich abgegrenzte Maxima zu erkennen, die einer stark (ca. 100 mV) und einer schwach (ca. 230 mV) adsorbierten Form von Wasserstoff zuzuordnen sind.^[17]

Bei Potentialen unter 0 mV (vs. RHE) kommt es schließlich zur direkten Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff und zu einem starken Anstieg des Stroms.

Wird das Potential nun wieder erhöht, wird der Wasserstoff wieder oxidiert und desorbiert. Aus den vorangegangenen Überlegungen wird deutlich, dass die Position der Strommaxima nicht nur vom Redoxpotential der beteiligten Spezies abhängt. Sind im Elektrolyten weitere elektrochemisch aktive Spezies vorhanden, so können sich deren Strom-Spannungs-Charakteristiken mit dem Deckschichtdiagramm überlagern. Dieser Effekt kann vermieden werden, indem man Potentialanstiegsgeschwindigkeiten wählt, bei denen der Deckschichtstrom gegenüber dem Analytstrom vernachlässigbar wird. Zudem kann man das Deckschichtdiagramm von der während der Reaktion erhaltenen Strom-Spannungs-Kurve subtrahieren und so ein Nettodiagramm erstellen.

Geht man von einem einfachen Fall aus, in dem die Vorgänge an der Elektrode alleine von der Diffusion der Reaktionspartner zur Elektrodenoberfläche und der Oberflächenkonzentration der reagierenden Spezies c^s abhängen, so lässt sich die Position des

Strommaximums errechnen. Die maximale Stromdichte j wird überschritten, wenn nach Erreichen des Reaktionspotentials die Oberflächenkonzentration c^s rasch von $c^s = c^0$ auf $c^s = 0$ abfällt, während sich gleichzeitig die Diffusionsschicht ausdehnt. Für die Stromdichte gilt folgender Zusammenhang mit der FARADAY-Konstanten F und der Diffusionskonstanten D .

$$j = nFD \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} \quad (5.4)$$

Betrachtet man eine einfache Redoxreaktion $S_{\text{red}} \rightarrow S_{\text{ox}} + n e^-$, in der n Elektronen in genau einem Schritt übertragen werden, sind für die Diffusion zwei Differentialgleichungen zu lösen.

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D_{\text{ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial x^2} \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial c_{\text{red}}}{\partial t} = D_{\text{red}} \frac{\partial^2 c_{\text{red}}}{\partial x^2} \quad (5.6)$$

Folgende Randbedingungen müssen gelten.

$$j = -nFD_{\text{ox}} \left. \frac{dc_{\text{ox}}}{dx} \right|_{x=0} = nFD_{\text{red}} \left. \frac{dc_{\text{red}}}{dx} \right|_{x=0} \quad (5.7)$$

Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass vor Reaktionsbeginn noch keine oxidierte Spezies S_{ox} vorliegt.

$$t = 0 \quad x \geq 0 \quad c_{\text{red}} = c_{\text{red}}^0 \quad (5.8)$$

$$t \geq 0 \quad x \rightarrow \infty \quad c_{\text{red}} = c_{\text{red}}^0$$

Es ergeben sich folgende Zusammenhänge.

$$t = 0 \quad x \geq 0 \quad c_{\text{ox}} = 0 \quad (5.9)$$

$$t \geq 0 \quad x \rightarrow \infty \quad c_{\text{ox}} = 0$$

Es werden zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall ist der Ladungsdurchtritt an der Elektrode ungehemmt. Unter dieser Bedingung stellt sich die Gleichgewichtskonzentration an der Elektrodenoberfläche $c_{\text{ox/red}}^s$ abhängig vom Potential ϕ entsprechend der Nernstschen

Gleichung ein. Mit der Potentialerhöhungsgeschwindigkeit $v = d\varphi / dt$ und $\varphi = \varphi_u + vt$ gilt also.

$$\varphi = \varphi_u + vt = \varphi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}^s}{c_{\text{red}}^s} \quad (5.10)$$

Bei diesem Nernstschen Verhalten muss eine zusätzliche Randbedingung gelten.

$$t > 0 \quad x = 0 \quad \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} = \exp \left[\frac{nF(\varphi_u + vt - \varphi_{00})}{RT} \right] \quad (5.11)$$

Unter diesen Bedingungen ergibt sich für ungehemmten Ladungsdurchtritt bei einer einfachen Redoxreaktion als Lösung der Differentialgleichungen (5.5) und (5.6) folgender Zusammenhang.

$$j = nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}^0 v^{1/2} P[(\varphi - \varphi_{00})n] \quad (5.12)$$

Die dimensionslose Funktion P ist der Verlauf der Stromwelle als Funktion des Potentials und hat üblicherweise ein Maximum von 0.4463. Bei einer Reaktion mit $n = 1$ unter Normalbedingungen entsteht durch die Funktion P eine positive Verschiebung des Spitzenpotentials φ_p um 28.5 mV gegenüber φ_{00} . Die Position des Maximums ist in diesem Fall nicht von der Potentialerhöhungsgeschwindigkeit abhängig. Das gilt nicht für den maximalen Wert des Stroms, der mit $v^{1/2}$ ansteigt (Gl. (5.12)).

Ist der Ladungsdurchtritt dagegen gehemmt, wird eine Verschiebung der Potentiallage des Strommaximums beobachtet. Dies ist dadurch zu begründen, dass sich das Gleichgewicht an der Elektrodenoberfläche wegen des langsamen Durchtritts nicht sofort einstellen kann. So verzögert sich das Ausbilden des maximalen Konzentrationsgradienten in der Nernstschen Doppelschicht und der maximale Strom wird im Potentialdurchlauf daher erst bei höheren Potentialen beobachtet. Zudem muss der Durchtrittsfaktor α berücksichtigt werden.

Wird von der einfachen Redoxreaktion $S_{\text{red}} \rightarrow S_{\text{ox}} + n e^-$ ohne Rückreaktion ausgegangen, lässt sich die Oxidationsgeschwindigkeit v_{ox} mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstante k_0^+ definieren.

$$v_{\text{ox}} = \frac{j}{nF} = c_{\text{red}}(x=0, t) k_0^+ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (\varphi_u + vt) \right] \quad (5.13)$$

Der Transport der zu oxidierenden Spezies zur Elektrode muss jederzeit der Oxidationsgeschwindigkeit entsprechen. Es ergibt sich deshalb eine entsprechende Randbedingung.

$$t > 0 \quad x = 0 \quad D_{\text{red}} \frac{\partial c_{\text{red}}}{\partial x} = c_{\text{red}} k_0^+ \exp \left[\frac{\alpha n F}{RT} (\varphi_u + vt) \right] \quad (5.14)$$

Unter diesen Randbedingungen ist die Lösung der Differentialgleichungen auch vom Durchtrittsfaktor α abhängig.

$$j = \pi^{1/2} nF \left(\frac{-\alpha n F}{RT} v \right)^{1/2} D_{\text{red}}^{1/2} c_{\text{red}}^0 Q \left(\frac{\alpha n F}{RT} v t \right) \quad (5.15)$$

Q ist eine zu P analoge Funktion des Stromes in Abhängigkeit von der Spannung. Sie ist ebenfalls dimensionslos und ihr Maximum liegt bei 0.282. Der maximale Strom ist jetzt nicht nur von der Potentialerhöhungsgeschwindigkeit sondern auch vom Durchtrittskoeffizienten abhängig. Damit ist der Strom bei der Kombination von Durchtritts- und Diffusionshemmung zusätzlich durch den Durchtrittsfaktor erniedrigt. Sind Oxidations- und Reduktionsmaximum vorhanden, sollten diese für den Fall einer reinen Diffusionshemmung 57 mV voneinander entfernt sein, während sich dieser Wert im Fall mit Durchtrittshemmung erhöht. Durch die Verschiebungen der Potentiallagen werden also Aussagen über das Vorliegen von Diffusions- und Durchtrittshemmung möglich.

5.2.1.2. Brennstoffzellen

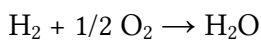
Es existieren fünf Entwicklungsansätze für Brennstoffzellen, die hier kurz aufgelistet werden.^[1]

- Brennstoffzellen mit wässriger, ca. 30%iger Kalilauge als Elektrolyt und Arbeitstemperaturen bis etwa 90°C (*alkaline fuel cells*, AFC)
- Brennstoffzellen mit festen, protonenleitenden Polymerelektrolytmembranen und Arbeitstemperaturen bis etwa 80°C (*solid polymer fuel cells*, SPEC)

- Brennstoffzellen mit Phosphorsäure als Elektrolyt und Arbeitstemperaturen bis 220°C (*phosphoric acid fuel cells, PAFC*)
- Brennstoffzellen mit schmelzflüssigen Carbonaten als Elektrolyt und Arbeitstemperaturen bis 220°C (*molten carbonate fuel cell, MCFC*)
- Brennstoffzellen mit sauerstoffionenleitender Oxidkeramik und Arbeitstemperaturen bis 1000°C (*solid oxide fuel cells, SOFC*)

In der weiteren Betrachtung wird nur auf die SPEC eingegangen, da sich diese insbesondere für den mobilen Einsatz eignen, für den sich auch das später besprochene Methanol als Brennstoff gut eignet.

In einer Wasserstoffbrennstoffzelle wird Wasserstoff elektrolytisch zu Wasser verbrannt (Abb. 5.3).



(5.16)

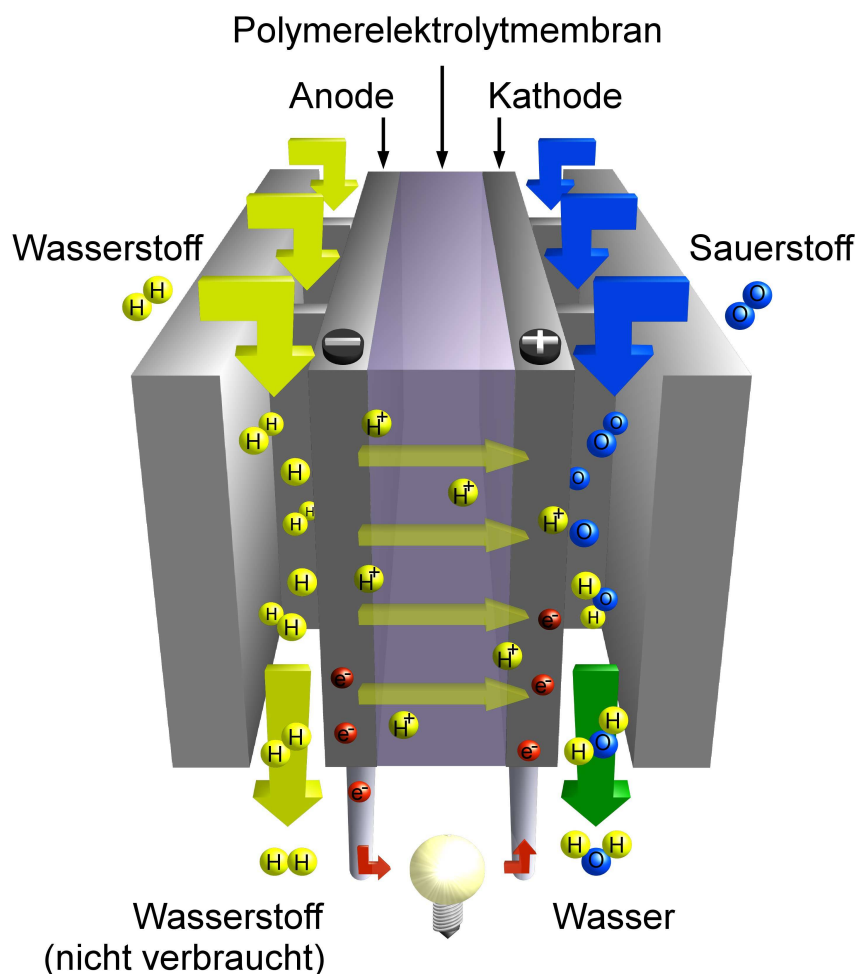


Abb. 5.3 Wasserstoffbrennstoffzelle.

Die Wasserstoffbrennstoffzelle besteht aus zwei Elektrodenkammern, die durch eine Membran verbunden sind. In einer Kammer wird an der Anode gasförmiger Wasserstoff zu Protonen oxidiert.



Die Protonen wandern nun über die protonenleitfähige Membran in die zweite Kammer, in der die Kathode vorliegt. Hier wird Sauerstoff reduziert und reagiert mit den Protonen zu Wasser.



Um den Ladungsfluss durch die Wanderung der Protonen auszugleichen, fließen während des Prozesses Elektronen von der Anode zur Kathode. Dieser elektrische Strom kann zur Verrichtung von elektrischer Arbeit verwendet werden.

Als Elektrodenmaterial wird häufig auf Platin zurückgegriffen, da es sowohl Oxidation als auch Reduktion unter einer großen Bandbreite von Bedingungen katalysiert. Die protonenleitende Membran ist in sehr vielen Fällen Nafion® (Abb. 5.4), ein sulfoniertes Teflon. Zu seinen Vorteilen gehört neben der hohen Protonenleitfähigkeit, die teflonähnliche Stabilität, Dichtigkeit und der effektive Ausschluss von Anionen.

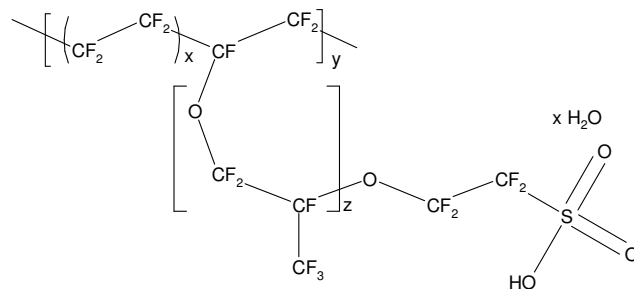
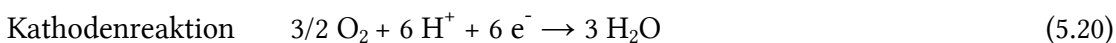
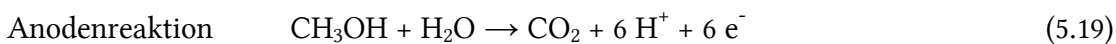


Abb. 5.4 Nafion®.

5.2.1.2.1. Methanoloxidation

Wird statt Wasserstoff Methanol als Brennstoff verwendet, kann die Gesamtreaktion wie folgt in die Reaktion an Anode und Kathode unterteilt werden.



Im Unterschied zur Wasserstoffoxidation ist die Methanoloxidation (MOR – *methanol oxidation reaction*) ein sehr langsamer Prozess und liefert statt zweier Elektronen gleich sechs. Üblicherweise ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich um drei bis vier Größenordnungen geringer. Die freie Standardreaktionsenthalpie liegt bei -686 kJ/mol und das Redoxpotential der Reaktion liegt bei 1.18 V.

Die wesentlichen Nebenprodukte der Reaktion sind Formaldehyd und Ameisensäure. Zudem wurden Ameisensäuremethylester und andere niedermolekulare Reaktionsprodukte in Spuren nachgewiesen. Unter Berücksichtigung der Zwischenprodukte kann die Reaktion daher wie folgt formuliert werden.



Betrachtet man das Zyklovoltammogramm der Methanoloxidation in schwefelsaurer Lösung (Abb. 5.5), so beginnt man die Diskussion zunächst bei 0 V mit ansteigendem Potential.

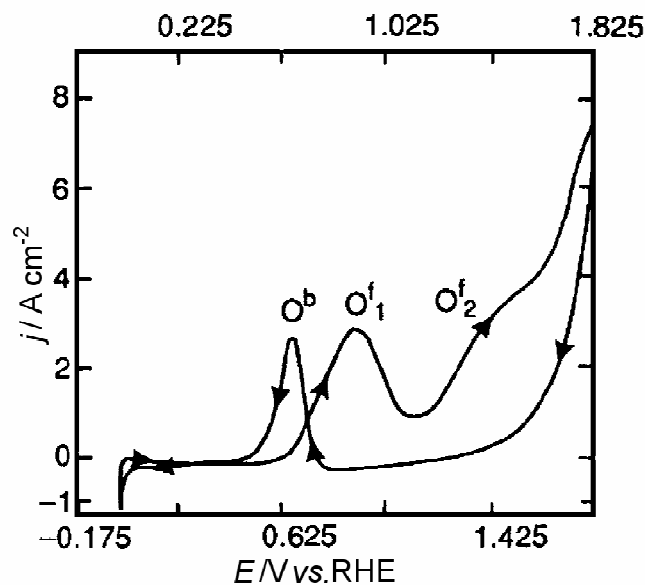


Abb. 5.5 Zyklovoltammogramm der Methanoloxidation in schwefelsaurer Lösung.^[11] Die Oxidation von Methanol durchläuft nun fünf Regionen mit unterscheidbaren Reaktionsmechanismen bis das erste Maximum (O_1^f – *forward sweep oxidation potential one*) überschritten ist. Zwischen 0 und 200 mV findet vornehmlich Methanoladsorption und Dehydrogenierung statt.^[6, 11, 17]



Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt dabei von (5.25) über (5.26) bis (5.27), so dass Pt_3COH die dominierende Spezies ist. Zusätzlich wird der adsorbierte Wasserstoff laufend oxidativ desorbiert.



Auf der Oberfläche kann es zu Umlagerungen kommen. Dabei entsteht entweder linear oder verbrückt gebundenes Kohlenstoffmonoxid.



Verbrückt gebundenes Kohlenstoffmonoxid kann leichter oxidativ desorbiert werden als linear gebundenes Kohlenstoffmonoxid. Die linear gebundene Spezies ist das Adsorbat, das für die „Vergiftung“ und damit Effizienzabnahme der Katalysatoren verantwortlich gemacht wird. Zwischen den Spezies ist ein langsamer Übergang möglich. Wichtig für eine Umwandlung in die reaktivere verbrückte Variante ist unter anderem, dass die Bedeckung mit Kohlenstoffmonoxid nicht zu hoch ist. Ebenso zeigt die Beschaffenheit der Oberfläche einen Einfluss.

Insgesamt ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch noch sehr gering und auf Grund des Fehlens adsorbierter, sauerstoffhaltiger Spezies kommt es nicht zu einer oxidativen Entfernung der Reaktionsprodukte.

Im Bereich zwischen 200 und 370 mV beginnt die Oxidationsgeschwindigkeit zu steigen und es kommt auch zur langsamen, oxidativen Desorption der Kohlenstoffspezies. In diesem Potentialbereich ist noch kein Hydroxid auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert, das die Kohlenstoffmonoxidoxidation bei höheren Potentialen stark beschleunigt. Es wird jedoch von einer ersten, adsorbierten, sauerstoffhaltigen Spezies ausgegangen, unter deren Mithilfe die oxidative Desorption in eingeschränkter Geschwindigkeit möglich wird. Unter anderem ist

dafür adsorbiertes Wasser in Diskussion.^[18]

Bei weiterer Erhöhung des Potentials bis 580 mV wird die Beschleunigung der oxidativen Desorption auf das Vorhandensein einer reaktiveren, sauerstoffhaltigen Spezies zurückgeführt. Für diese wird erneut adsorbiertes Wasser diskutiert, bei dem sich jetzt die Ausrichtung von einer Adsorption über die Wasserstoffatome zu einer Adsorption über das Sauerstoffatom geändert hat.

Zwischen 580 und 650 mV konnte eine erneute Änderung des Reaktionsmechanismus nachgewiesen werden. Auch in diesem Potentialbereich kann noch nicht von einer Belegung der Elektrodenoberfläche mit adsorbierten Hydroxyradikalen ausgegangen werden. Allerdings beginnt in diesem Bereich eine langsame Oxidation der Platinatome auf der Oberfläche, was für die erhöhte Reaktivität verantwortlich gemacht wird.

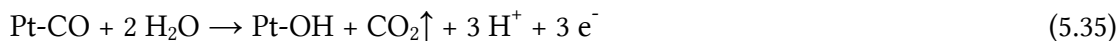
Schließlich kommt es bei 650 mV zu einer drastischen Änderung des Mechanismus. Ab diesem Potential ist der vorherrschende Desorptionsweg die Reaktion mit angrenzend zu Kohlenstoffmonoxid adsorbierten Hydroxyradikalen. Dadurch entsteht der starke Stromanstieg im Zyklovoltammogramm.



Die Belegung mit Hydroxyradikalen erhöht sich nun schnell, während die Belegung mit verbrückt gebundenem Kohlenstoffmonoxid abnimmt. Daher kommt es zum Überschreiten des Strommaximums bei ca. 800 mV (O_1^f). Die Oberfläche ist jetzt fast vollständig mit Hydroxyradikalen und Kohlenstoffmonoxid belegt. Dadurch ist eine Umwandlung in verbrückt gebundenes Kohlenstoffmonoxid nicht mehr möglich und die Methanoxidation zunächst gestoppt.

Dies ändert sich in der Nähe des Potentials, das für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER - *oxygen evolution reaction*) benötigt wird. Hier können die Hydroxyradikale zu Sauerstoff oxidiert werden, so dass die Oxidation des Kohlenstoffmonoxids erneut möglich wird (O_2^f). Das entsprechende Maximum liegt bei ca. 1.3 V. Die Gesamtreaktion dazu kann wie folgt formuliert werden und schließt bei diesen Potentialen auch die Oxidation des stabileren

linear gebundenen Kohlenstoffmonoxids ein.



Die Menge an Kohlenstoffmonoxid auf der Oberfläche der Elektrode wird jetzt stark abgebaut, während sich gleichzeitig eine Oxidschicht auf der Elektrode bildet. Ab 1.6 V kommt es dann zur Entwicklung von Sauerstoff.

Wird das Potential nun wieder erniedrigt, sinkt der Anteil der Oxidschicht und es bildet sich wieder eine Hydroxidschicht. Mit abnehmender Belegung werden wieder Oberflächenplätze frei und die Methanoloxidation startet bei ca. 700 mV (O_b) erneut. Die Höhe des Stroms in diesem Maximum hängt nicht sehr stark mit der neuerlichen Adsorption von Methanol zusammen. Vielmehr kommt der Strom durch die Oxidation von noch adsorbierten Kohlenstoffspezies zustande. Dabei dürfte das linear gebundene Kohlenstoffmonoxid den größten Anteil stellen. Entsprechend sinkt der Strom im Rücklauf, wenn der Spannungsumkehrpunkt sehr hoch gewählt wurde, so dass die Elektrodenoberfläche effektiv von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid gereinigt wurde.^[19] Zudem zeigt ein hohes Verhältnis des Stroms im Vorlauf zum Strom im Rücklauf eine sehr effektive Oxidation zu Kohlenstoffdioxid an.

Die Effektivität der Oxidation von Methanol hängt damit ganz entscheidend von der Möglichkeit ab, Kohlenstoffmonoxid zu oxidieren. Der Einfluss der Größe, Kristallstruktur und Agglomeration der verwendeten nanoskaligen Platinspezies wurde daher speziell im Bezug auf die Kohlenstoffmonoxidentfernung (*CO stripping*) untersucht.^[20-22]

Legierungen von verschiedenen Metallen mit Platin wurden untersucht, um die Menge des benötigten Platins zu senken, aber auch um die Toleranz gegenüber Kohlenstoffmonoxid zu erhöhen. Zu den untersuchten Legierungen gehören PtRu^[7], PtNi, PtSn, PtCo, PtPb, PtBi, PtPd, PtTi, PtCr und PtFe^[23].

Durch diese Legierungen können die erreichbaren Ströme pro Platinmenge teilweise stark erhöht werden. Der zu Grunde liegende Mechanismus wird anhand zweier Modelle erklärt. Der bifunktionelle Mechanismus^[24] geht von einer erhöhten Bedeckung mit Hydroxyradikalen der Legierungsatome wie zum Beispiel Ruthenium oder Eisen bei niedrigeren Potentialen aus. Dadurch wird die Oxidation von an angrenzende Platinatome gebundenem Kohlenstoffmonoxid deutlich beschleunigt und die Vergiftung wird stark vermindert.

Neuere Untersuchungen gehen dagegen von einer so genannten Platinhaut (*platin skin*) aus.^[25] Dabei werden im Fall von unedlen Legierungsmetallen die Legierungsmetallatome an

der Oberfläche der Elektrode oxidativ entfernt, wodurch eine sehr raue Platinoberfläche, die Platinhaut, zurückbleibt. Deren aktive Oberfläche ist sehr groß und damit sehr vorteilhaft. Zusätzlich jedoch wird das FERMI-Niveau in der Legierung gesenkt, so dass das Platin-5d-Band in der Legierung gegenüber reinem Platin geringer besetzt ist. So wird die π -Rückbindung aus den Pt-5d-Orbitalen in die $2\pi^*$ -Orbitale des Kohlenstoffmonoxids geschwächt und die Mobilität des Kohlenstoffmonoxids erhöht. Dadurch wird sowohl Oxidation als auch Desorption erleichtert (Abb. 5.6).

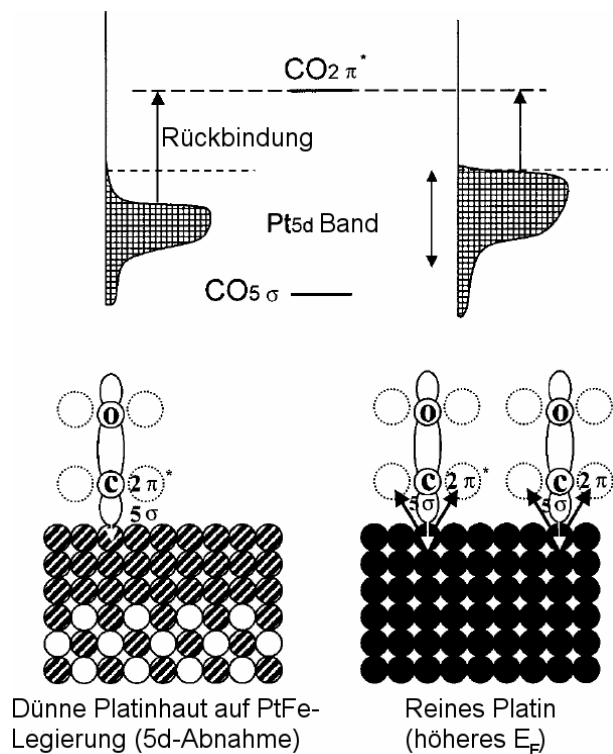


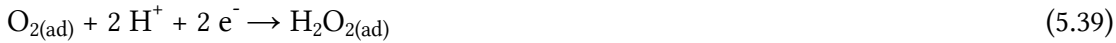
Abb. 5.6 Schematische Erklärung der Unterdrückung der Kohlenmonoxidbelegung bei Auftreten der Platinhaut bei Platinlegierungen mit abgesenktem FERMI-Niveau (links) gegenüber reinem Platin (rechts).^[25]

5.2.1.2.2. Sauerstoffreduktion

Die Leistung der DMFC wird zudem noch durch eine weitere langsame Reaktion beeinflusst. Hierbei handelt es sich um die Sauerstoffreduktion. Sie kann auf zwei Wegen erfolgen. Die erste Variante ist die direkte und daher effiziente Variante mit Hilfe von vier Elektronen.^[8, 26]



Der zweite weniger effiziente Weg beinhaltet zwei Schritte in denen Sauerstoff zunächst zu Wasserstoffperoxidzwischenprodukten reagiert, bevor es zu Wasser reduziert wird.



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist jeweils die Reduktion des adsorbierten Sauerstoffs.



Erfolgt die weitere Reduktion zu Wasser zu langsam, kann es während des Weges über zwei Schritte zur Desorption des Wasserstoffperoxids kommen. Dies behindert den Reaktionsverlauf, weshalb man versucht, die Entwicklung von Wasserstoffperoxid zu minimieren.^[8] Des Weiteren beeinflusst die Durchlässigkeit der Nafionmembran für Methanol die Sauerstoffreduktion, da ein Mischpotential von Sauerstoff- und Methanolreduktion an der Kathode vorliegt. Dadurch liegt die benötigte Überspannung zum Erreichen eines bestimmten Stromes im anwendungsrelevanten Bereich bei DMFCs zwischen 20 und 50 mV höher als bei reinen Wasserstoffbrennstoffzellen.

Auch hier kann die Reaktion durch Verwendung von Legierungen mit den Übergangsmetallen Ni, Co, Fe oder Cr beschleunigt werden. Zum einen führen sie zu einer Verkleinerung der Atomabstände gegenüber dem reinen Pt-Gitter, die günstig für die dissoziative Adsorption von Sauerstoff ist. Dazu trägt auch die verringerte Besetzung der Metall-d-Orbitale auf der Oberfläche bei. So können die σ - und π -Bindungen des Sauerstoffs zum Platin gestärkt werden. Der Sauerstoff ist stärker adsorbiert und die O-O-Doppelbindung geschwächt. Ein weiterer Faktor ist die Belegung der Platinoberfläche mit Hydroxyradikalen. Diese behindern die Adsorption von Sauerstoff. Der Einsatz von FePt- und CrPt-Legierungen kann dieses Problem vermindern, weil die Hydroxyradikale bei ihnen eher auf Fe- oder Cr-Atomen adsorbieren und die Platinatome so weniger belegt sind.^[8]

5.2.1.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie^[1, 27, 28]

Der elektrische Widerstand eines elektrochemischen Prozesses setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusätzlich zum elektrischen Widerstand des Elektrolyten R_E zusammen. Diese Widerstände ergeben sich durch den Einfluss des Stofftransports, chemischer Teilschritte, Adsorptionsschritte und den Elektronendurchtritt. Handelt es sich bei der angelegten Spannung um eine Wechselspannung, sind alle Widerstände in der Zelle bis auf den Elektrolytwiderstand und den Durchtrittswiderstand von der Frequenz der Wechselspannung abhängig. Die frequenzabhängigen Wechselstromwiderstände werden als Impedanz Z bezeichnet. Zusätzlich ist auch die Kapazität der Doppelschicht von der Frequenz abhängig. Die Bestimmung der Anteile der einzelnen Impedanzen und der Kapazität ermöglicht Einblicke in die Kinetik des untersuchten Prozesses.

Die Impedanz lässt sich gut in der komplexen Ebene darstellen. Legt man einen Wechselstrom an, ändern sich die Verhältnisse in der Diffusionsschicht und dadurch auch das zugehörige Potential nicht sofort. Damit ergibt sich eine Phasenverschiebung zwischen Potential und Strom. Die Impedanz Z hat daher neben dem Betrag $|Z|$ auch noch einen zugeordneten Phasenwinkel θ (siehe Abb. 5.7). Der Impedanz kann also auch ein realer Teil $\text{Re}(Z)$ und ein imaginärer Teil $\text{Im}(Z)$ zugeordnet werden.

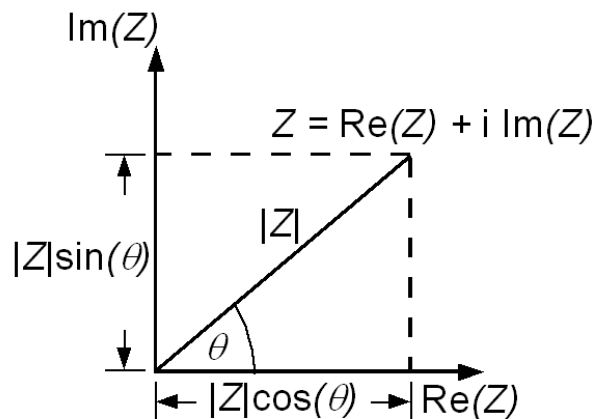


Abb. 5.7 Darstellung der Impedanz in der komplexen Ebene.

5.2.1.3.1. Diffusionskontrollierte Prozesse

Durch das Anlegen der Wechselspannung kann sich, außer bei sehr kleinen Frequenzen (deutlich unter 1 Hz), kein stationärer Zustand an der Elektrodenoberfläche einstellen. Die Konzentrationen der beteiligten Spezies ändern sich mit dem Verlauf der Wechselspannung. Da

diese Änderungen durch die langsame Diffusion nicht sofort überall in der Diffusionsschicht auftreten, kommt es zu einer verzögerten Änderung der Konzentration in der Diffusionsschicht. Damit entstehen abhängig von der Entfernung zur Elektrode Phasenverschiebungen des Konzentrationsverlaufs und die Konzentrationsänderung $\Delta c(x, t)$ eilt dem angelegten Wechselstrom

$$j(t) = j_{\max} e^{i\omega t} \quad (5.42)$$

zeitlich nach.

Die Berechnung der realen und imaginären Anteile und damit auch des Phasenwinkels kann über die Betrachtung einer Einfach-Redoxreaktion erfolgen.



Es gelten wieder dieselben Differentialgleichungen (5.5) und (5.6) sowie die Randbedingungen (5.7). Aufgrund der Diffusionskontrolle wird die konzentrationsabhängige Form der Butler-Volmer-Gleichung angewendet.

$$j(\eta) = j_0 \left\{ \frac{c_{\text{red}}^s}{c_{\text{red}}^0} \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right] - \frac{c_{\text{ox}}^s}{c_{\text{ox}}^0} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (5.44)$$

Man nimmt zur Vereinfachung an, dass sich das System in der Nähe des Gleichgewichts, also kleiner Überspannung ($\eta \ll RT/nF$) und auch Wechselspannungsamplitude, befindet. Ist dies nicht der Fall, oszillieren die Konzentrationen an der Oberfläche $c_{\text{ox/red}}^s$ nicht mehr um c_{ox}^0 und c_{red}^0 , sondern um den jeweiligen durch die Nernstsche Gleichung vorgegebenen Wert. Die Auswertung kann, wie im Folgenden gezeigt, in diesem Fall genauso erfolgen. Erhöht sich die Überspannung jedoch zu sehr, ist der Durchtrittswiderstand zwischen Elektrode und Elektrolyt nicht mehr linear Überspannung von der Überspannung abhängig.

Die Wechselspannungsamplitude ist in der Praxis ein Kompromiss zwischen der Notwendigkeit, das untersuchte System im Bereich einer linearen Reaktion auf die Amplitudenänderung zu halten und das Signal-Rausch-Verhältnis durch eine hohe Amplitude zu verringern. Die vertretbare Amplitude ist dabei vor allem bei Messungen mit niedrigen Frequenzen und geringen ohmschen Widerständen kritisch. Sie sollte im Verhältnis zur

angelegten Gleichspannung klein sein und beträgt je nach System und Frequenzgang meist 1 bis 20 mV.

Unter der Bedingung, dass $c_{\text{ox}}^0 = c_{\text{red}}^0$ und $\alpha = \frac{1}{2}$ lässt sich (5.44) vereinfachen.

$$j(\eta) = j_0 \left\{ \frac{nF}{RT} \eta + \frac{c_{\text{red}}^s - c_{\text{red}}^0}{c_{\text{red}}^0} - \frac{c_{\text{ox}}^s - c_{\text{ox}}^0}{c_{\text{ox}}^0} \right\} \quad (5.45)$$

Es wird der jeweilige Konzentrationsunterschied $\Delta c^s = c^s - c^0$ eingesetzt.

$$j = j_0 \left\{ \frac{nF}{RT} \eta + \frac{\Delta c_{\text{red}}^s}{c_{\text{red}}^0} - \frac{\Delta c_{\text{ox}}^s}{c_{\text{ox}}^0} \right\} \quad (5.46)$$

Bei kleinen Überspannungen kann man davon ausgehen, dass die an der Elektrodenoberfläche auftretenden Konzentrationsänderungen Δc^s proportional zum fließenden Strom sind. Man führt daher die Proportionalitätsfaktoren g und h ein.

$$\frac{\Delta c_{\text{red}}^s}{c_{\text{red}}^0} = -g \cdot j \quad \frac{\Delta c_{\text{ox}}^s}{c_{\text{ox}}^0} = h \cdot j \quad (5.47)$$

Einsetzen in Gleichung (5.46) führt zu Gleichung (5.48)

$$j = j_0 \left\{ \frac{nF}{RT} \eta - g \cdot j - h \cdot j \right\} \quad (5.48)$$

Nach Umstellung lautet die Gleichung wie folgt.

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left(\frac{1}{j_0} + g + h \right) \cdot j \quad (5.49)$$

Differenzieren nach j ergibt die Steigung der Strom-Spannungskurve und damit den Widerstand.

$$\frac{d\eta}{dj} = \frac{RT}{nFj_0} + \frac{RT}{nF}(g+h) \quad (5.50)$$

Der erste Term hängt nur von der Temperatur T und der Grenzstromdichte j_0 ab und ist der Durchtrittswiderstand R_D .

$$R_D = \frac{RT}{nFj_0} \quad (5.51)$$

Der zweite Term hängt von der Temperatur und den Konzentrationen ab und ist der Konzentrationswiderstand R_K .

$$R_K = \frac{RT}{nF}(g+h) \quad (5.52)$$

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf die Elektrodenoberfläche. In der Diffusionsschicht kann nur im Fall von Gleichstrom von einer zum Strom proportionalen und konstanten Konzentrationsänderung ausgegangen werden. Bei Anlegen eines Wechselstroms sind die Konzentrationsschwankungen zwar noch proportional zum Strom aber zu diesem durch die Diffusionsschicht auch phasenverschoben. In diesem Fall sind daher Δc_{red} und Δc_{ox} und ihre Proportionalitätsfaktoren komplexe Größen, die von der Zeit und der Entfernung der Elektrode abhängen.

$$\frac{\Delta c_{\text{red}}(x, t)}{c_{\text{red}}^0} = -g \cdot j \quad \frac{\Delta c_{\text{ox}}(x, t)}{c_{\text{ox}}^0} = h \cdot j \quad (5.53)$$

Der zugehörige Konzentrationswiderstand ist ebenfalls komplex und heißt WARBURG-Impedanz Z_W . Es ist vorteilhaft, die Eigenschaften von komplexen Widerständen in einem Ersatzschaltbild aus elektrischen Elementen darzustellen, um ihre frequenzabhängigen Eigenschaften und ihre Abhängigkeit untereinander zu verdeutlichen. Die in dieser Arbeit verwendeten Schaltkreiselemente sind in Abb. 5.8 dargestellt.

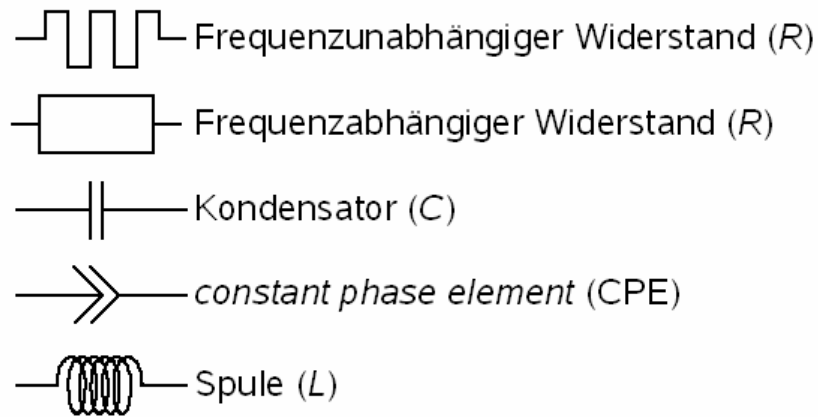


Abb. 5.8 In dieser Arbeit verwendete Schaltkreiselemente.

Die WARBURG-Impedanz entspricht der Serienschaltung eines frequenzabhängigen Widerstandes und eines kapazitiven Widerstandes mit ebenfalls frequenzabhängiger Kapazität.

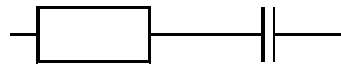


Abb. 5.9 Serienschaltung von Widerstand und Kondensator, ein Ersatzschaltbild für eine blockierende Elektrode.

$$Z_w = R + \frac{1}{i\omega C} \quad (5.54)$$

In die Differentialgleichungen (5.5) und (5.6) mit den zugehörigen Randbedingungen (5.7) werden jetzt die Konzentrationsänderungen Δc_{red} und Δc_{ox} eingesetzt. Die Gleichungen gelten für beide Spezies und werden daher ohne Index dargestellt.

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2} \quad (5.55)$$

$$t \geq 0 \quad x = 0 \quad \frac{\partial \Delta c}{\partial x} = \frac{\pm 1}{nFD} \cdot j \quad (5.56)$$

$$t \geq 0 \quad x \rightarrow \infty \quad \Delta c = 0$$

Die Differentialgleichung kann mit Hilfe von Gleichung (5.42) für Δc als komplexe Funktion des Ortes und der Zeit gelöst werden.

$$\Delta c(x, t) = \frac{\pm(1-i)j_{max}}{nF\sqrt{2D\omega}} \left\{ \exp\left[-\sqrt{\frac{\omega}{2D}}x\right] \cdot \exp\left[i\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2D}}x\right)\right] \right\} \quad (5.57)$$

Mit dieser Gleichung kann der Konzentrationsverlauf von der Elektrode in die Lösung in Form einer gedämpften Konzentrationswelle beschrieben werden. Der erste Exponentialterm entspricht der Abnahme der Amplitude mit steigendem Elektrodenabstand x . Der zweite Exponentialterm beschreibt die Schwingung der Konzentration. Der Term $-(\omega/2D)^{1/2}x$ beschreibt dabei die Phasenverschiebung α der Funktion $e^{i(\omega t - \alpha)}$ gegen $e^{i(\omega t)}$. Damit ist die Konzentration in Abhängigkeit vom Ort um genau diesen Betrag α zum Strom phasenverschoben. Sie wächst also mit der Entfernung zur Elektrode und ist auf der Elektrodenoberfläche nicht existent. In diesem Fall vereinfacht sich (5.57) zu (5.58).

$$\Delta c(t) = \frac{\pm(1-i)j_{max}}{nF\sqrt{2D\omega}} e^{i\omega t} = \frac{\pm(1-i)}{nF\sqrt{2D\omega}} j \quad (5.58)$$

Da der Real- und Imaginärteil an der Elektrodenoberfläche den gleichen Betrag haben, ist der Phasenwinkel (Abb. 5.7) zwischen Δc und j 45° . Die Konzentration eilt dem Strom nach. Für die Proportionalitätsfaktoren ergibt sich jetzt folgender Zusammenhang.

$$g = h = \frac{(1-i)}{c^0 nF\sqrt{2D\omega}} \quad (5.59)$$

Einsetzen in die WARBURG-Impedanz (5.52) führt zu (5.60).

$$Z_w = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{(1-i)}{c^0 \sqrt{2\omega}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{\sqrt{D_{ox}}} \right) \quad (5.60)$$

Sind D_{red} und D_{ox} gleich kann (5.60) in den Real- und Imaginärteil aufgeteilt werden.

$$Z_w = \text{Re} + i\text{Im} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{2}{c^0 \sqrt{2D\omega}} - i \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{2}{c^0 \sqrt{2D\omega}} \quad (5.61)$$

Da $-i = 1/i$ gilt, kann man diese Gleichung an (5.91) anpassen.

$$Z_w = R_K + \frac{1}{i\omega C_K} \quad (5.62)$$

Somit ergeben sich $R_K(\omega)$ und $C_K(\omega)$ folgende Zusammenhänge.

$$R_K(\omega) = \operatorname{Re} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{2}{c^0 \sqrt{2D\omega}} \quad C_K(\omega) = \operatorname{Im} = \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{c^0 \sqrt{2D}}{2\sqrt{\omega}} \quad (5.63)$$

Sowohl Real- als auch Imaginärteil sind also frequenzabhängig und streben bei hohen Frequenzen gegen Null. In der Realität ist dies gut nachvollziehbar, da wegen der schnellen Änderung der Reaktionsrichtung gegenüber der Geschwindigkeit der Reaktion keine Konzentrationsänderungen auftreten. Die zusätzliche Überspannung durch die Diffusion existiert dann nicht mehr. Im Gegensatz dazu ist der Durchtrittswiderstand rein kinetisch bedingt und daher frequenzunabhängig.

Generell versucht man ein Auftreten von Diffusionshemmungen zu vermeiden, um die anderen elektrochemischen Prozesse störungsfrei beobachten zu können. Dazu dienen unter anderem Versuchsaufbauten mit beschleunigter und sehr konstanter Konvektion wie die rotierende Scheibenelektrode.

Das Ersatzschaltbild (Abb. 5.10) für eine diffusionskontrollierte Reaktion enthält neben der Warburg-Impedanz (R_K und C_K) noch den Durchtrittswiderstand R_D und parallel dazu die Kapazität C_D der Doppelschicht. Außerdem muss der Widerstand der Elektrolytlösung R_E beachtet werden, der in Serie zugeschaltet wird. Diese Anordnung wird auch Randles-Schaltkreis genannt.

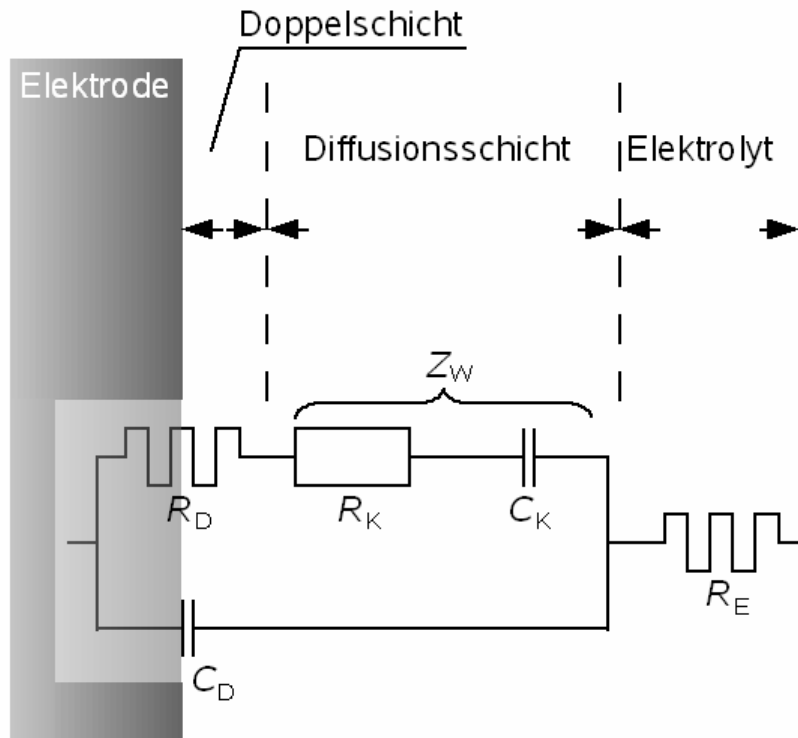


Abb. 5.10 Randles-Schaltkreis eines diffusionskontrollierten Prozesses.

5.2.1.3.2. Durchtrittskontrollierte Prozesse

Spielt die Diffusion keine Rolle für den Prozess, fällt die Warburg-Impedanz im oben gezeigten Ersatzschaltbild weg.

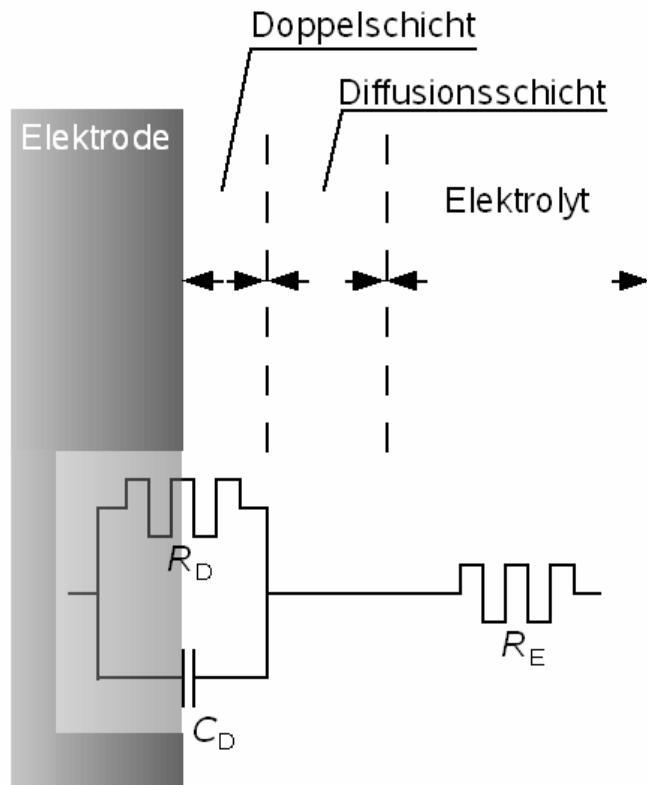


Abb. 5.11 Ersatzschaltkreis für einen durchtrittskontrollierten Prozess.

Die Gesamtimpedanz Z ergibt sich jetzt aus dem Elektrolytwiderstand R_E und dem Widerstand der Parallelschaltung Z_P .

$$Z = R_E + Z_P \quad (5.64)$$

Auf Grund der Parallelschaltung ist Z_P wie folgt definiert.

$$\frac{1}{Z_P} = \frac{1}{R_D} + i\omega C_D \quad (5.65)$$

Nach Erweitern des komplexen Teils um R_D und dann der ganzen rechten Seite mit $(1 - i\omega R_D C_D)$ kann nach Z_P umgeformt werden.

$$Z_P = \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (5.66)$$

Um den Gesamtwiderstand zu erhalten, muss noch der Elektrolytwiderstand addiert werden.

$$Z = R_E + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (5.67)$$

Man kann nun den Realteil und den Betrag des Imaginärteils angeben.

$$\text{Re} = R_E + \frac{R_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (5.68)$$

$$|\text{Im}| = \frac{\omega R_D^2 C_D^2}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (5.69)$$

Es ergeben sich die folgenden Zusammenhänge.

$$\begin{aligned} \omega \rightarrow 0 & \quad \text{Re} = R_E + R_D & \quad |\text{Im}| = 0 \\ \omega \rightarrow \infty & \quad \text{Re} = R_E & \quad |\text{Im}| = 0 & \quad (5.70) \\ \omega \rightarrow 1/(R_D C_D) & \quad \text{Re} = R_E + R_D/2 & \quad |\text{Im}| = R_D/2 \end{aligned}$$

Trägt man den Realteil gegen den Betrag des Imaginärteils auf, so ergibt sich die folgende Auftragung in der komplexen Ebene. In ihr sind die Bedingungen (5.70) gut zu erkennen. Sie wird auch NYQUIST-Diagramm genannt. Aus ihr ist mit $\omega = 1/(R_D C_D)$ über $\tau = 1/\omega$ auch die Zeitkonstante τ des Prozesses errechenbar.

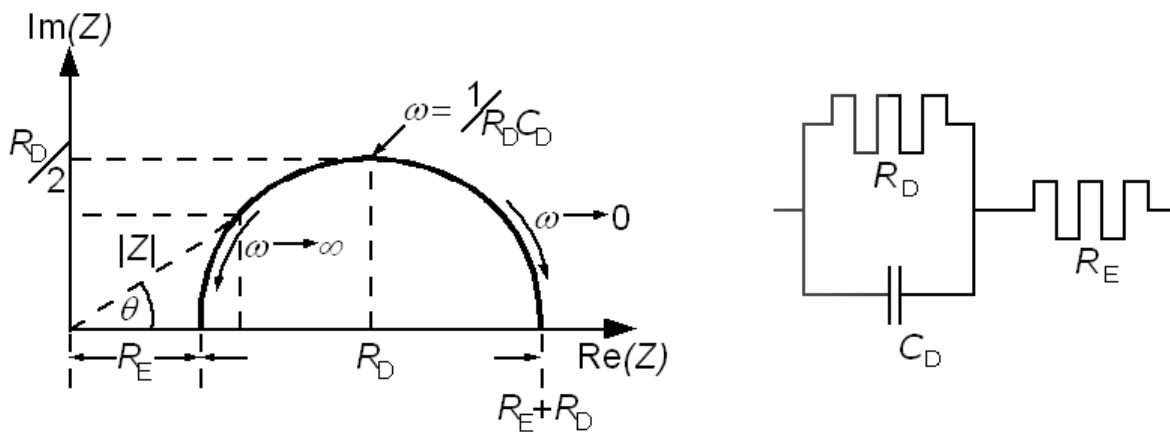


Abb. 5.12 Auftragung der Impedanz eines durchtrittskontrollierten Prozesses in der komplexen Ebene, auch als NYQUIST-Diagramm bekannt, mit dem dazugehörigen Ersatzschaltbild.

Dieses Diagramm ist durch eine Messung des Wechselstroms, der Wechselspannung und der dazugehörigen Phasenverschiebung mit Hilfe eines *frequency response analyzers* möglich. Die Fußpunkte sind gegebenenfalls zu extrapolieren, um z.B. R_D und damit die Grenzstromdichte j_0 bestimmen zu können.

Der Nachteil dieser Auftragung liegt in der Tatsache, dass die Frequenz nicht direkt ablesbar ist. Deshalb flankiert man eine Auswertung durch das NYQUIST-Diagramm mit dem BODE-Plot. In diesem wird der Logarithmus des Betrages der Impedanz sowie der Phasenwinkel θ gegen den Logarithmus der Frequenz ω aufgetragen. Abb. (5.13) ist der BODE-Plot für den oben diskutierten Fall eines durchtrittskontrollierten Prozesses. Ein rein ohmscher Widerstand würde sich in dieser Auftragung als horizontale Linie zeigen. Dieses Verhalten ist

in Abb. 5.13 sowohl für hohe als auch niedrige Frequenzen zu beobachten. Bei hohen Frequenzen ist der kapazitive Widerstand quasi gleich Null und daher kann man im BODE-Plot für $\omega \rightarrow \infty$ auf R_E extrapolieren. Entsprechend kann man bei einer Extrapolation auf $\omega \rightarrow 0$ also $R_E + R_D$ errechnen.

Weiterhin entwickelt sich der kapazitive Widerstand antiproportional zur Kapazität. Daher kann man im Mittelteil der $\lg |Z|$ gegen $\lg \omega$ Auftragung eine Gerade der Steigung -1 anlegen. Diese kann für $\omega \rightarrow 0$ auf $\lg 1/C_D$ extrapoliert werden.

Schließlich kann man aus der Frequenz, die zum Maximum des Phasenwinkels θ_{\max} gehört, einen Ausdruck für C_D , R_E und R_D herleiten.

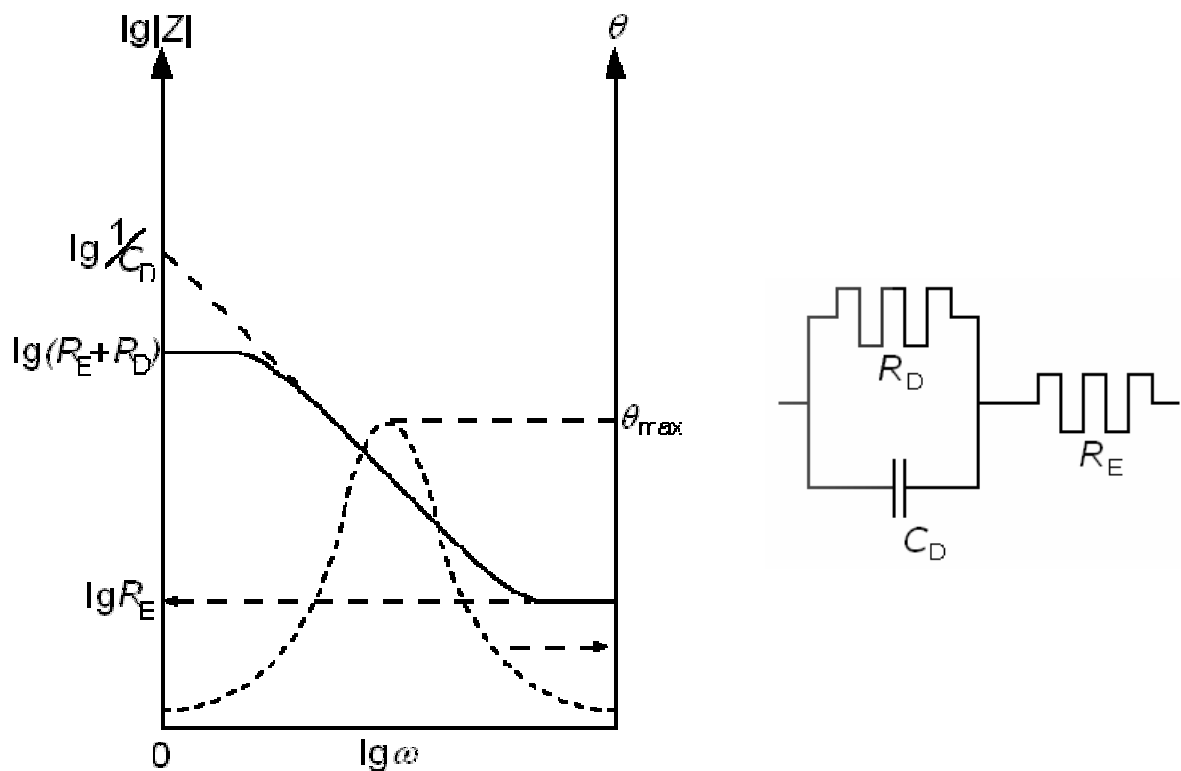


Abb. 5.13 Doppelt logarithmische Auftragung der Frequenz ω gegen den Betrag der Impedanz $|Z|$ und logarithmische Auftragung der Frequenz ω gegen den Phasenwinkel θ .

5.2.1.3.3. Gleichzeitiges Vorliegen von Diffusions- und Durchtrittskontrolle

Liegt eine diffusionskontrollierte Reaktion vor, erhält man im NYQUIST-Diagramm die so genannte WARBURG-Gerade mit einem Winkel von 45° , die links in Abb. 5.14 im Fall von 0 U/min zu sehen ist. Wieder ist R_E leicht am Achsenabschnitt abzulesen. Dieser Fall gilt nur

für eine unendlich ausgedehnte Diffusionsschicht, deshalb galt die Randbedingung $\Delta c = 0$ (5.56) für $x \rightarrow \infty$. In der Realität ist dies nicht der Fall. Die Diffusionsschicht hat eine endliche Länge und es gilt die Randbedingung $\Delta c = 0$ für $x \rightarrow \delta_N$. Kann Durchtrittskontrolle völlig vernachlässigt werden ($j_0 \rightarrow \infty$), wird der entsprechende komplexe Widerstand NERNST-Impedanz genannt.

Verwendet man nun eine rotierende Scheibenelektrode, um die Dicke der Diffusionsschicht durch zusätzliche Konvektion zu verringern, liegt ein Verhalten wie in Abb. 5.14(links) für Rotation der Elektrode bei 10, 20 und 40 U/min vor. Die NERNST-Impedanz R_N kann wie zuvor der Durchtrittswiderstand R_D aus dem Schnittpunkt mit der realen Achse abgelesen werden. Eine Erhöhung der Rotationsfrequenz und damit eine Verkleinerung der Diffusionsschicht führt zu einer Verringerung der NERNST-Impedanz R_N .

Entsprechend kann gezeigt werden, dass sich R_N unter den wie oben geänderten Randbedingungen (5.56) mit (5.71) berechnen lässt ($D_{\text{ox}} = D_{\text{red}} = D$, $c_{\text{ox}}^0 = c_{\text{red}}^0 = c^0$).

$$R_N = \frac{2 RT \delta_N}{n^2 F^2 D c^0} \quad (5.71)$$

Möglich ist neben dieser endlichen Diffusionsschicht mit durchlässiger Grenze auch eine endliche Diffusionsschicht mit reflektierender Grenze. Solch ein System verhält sich rein kapazitiv und es kommt zu keinem Faradayschen Strom. Der Gleichstromwiderstand der Zelle ist in diesem Fall also nicht endlich und es existiert kein Fußpunkt auf der Realachse. Wenn gleichzeitig Diffusions- und Durchtrittshemmung vorliegen, hängt die überwiegende Hemmung von der Frequenz ab. Bei hohen Frequenzen ist der Durchtrittswiderstand bestimmend, da er direkt antiproportional zur Frequenz ist, während die WARBURG-Impedanz nur über die zweite Wurzel antiproportional ist. Der Durchtrittswiderstand ist also bei sehr hohen Frequenzen niedriger als die Warburg-Impedanz, während er bei Erniedrigung der Frequenz sehr schnell höher wird. Ist dies der Fall, setzt die WARBURG-Gerade ein (Abb. 5.14 rechts). Der Übergangspunkt hängt von den jeweiligen Verhältnissen ab und entsprechend ist auch der Fußpunkt R_M der WARBURG-Geraden eine Funktion von Konzentration, Diffusionskoeffizient und Doppelschichtkapazität. Man kann je nach Ausprägung des Halbkreises wieder auf $R_E + R_D$ extrapolieren.

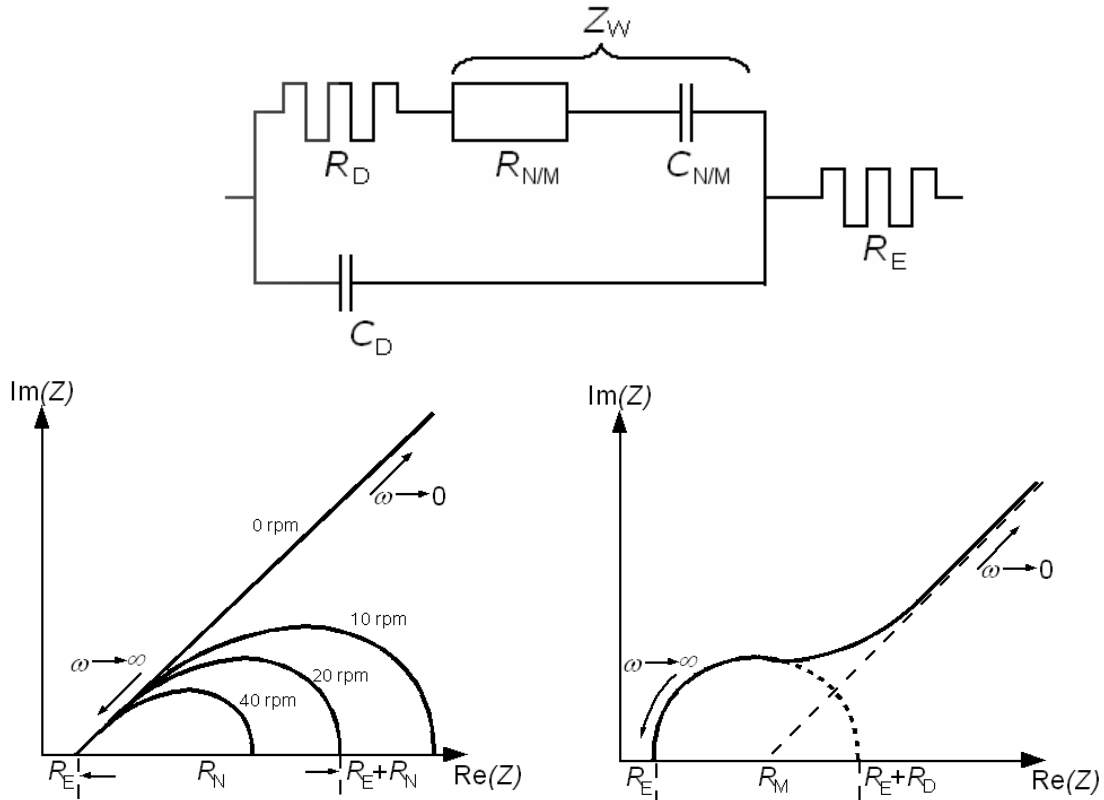


Abb. 5.14 Gleichzeitiges Vorliegen von Diffusions- und Durchtrittskontrolle. Links: Ideale Diffusionskontrolle an einer rotierenden Scheibenelektrode bei Stillstand (0 U/min) und NERNST-Impedanz bei Rotation mit 10, 20 und 40 U/min. Rechts: Dominierender Einfluss von Durchtrittskontrolle bei hohen Frequenzen und Diffusionskontrolle bei niedrigen Frequenzen. Oben ist der zugehörige Ersatzschaltkreis gezeigt.

5.2.1.3.4. Kontrolle durch Überspannung und Oberflächenbedeckung

Die Anwesenheit von Adsorbaten auf der Oberfläche der Elektrode kann deutlichen Einfluss auf die beobachtete Impedanz haben. Die hypothetische Reaktion aus Abb. 5.15 erfolgt in zwei Schritten. Das Metall M wird in zwei elektrochemischen Schritten über den adsorbierten Übergangszustand X zum Produkt P.



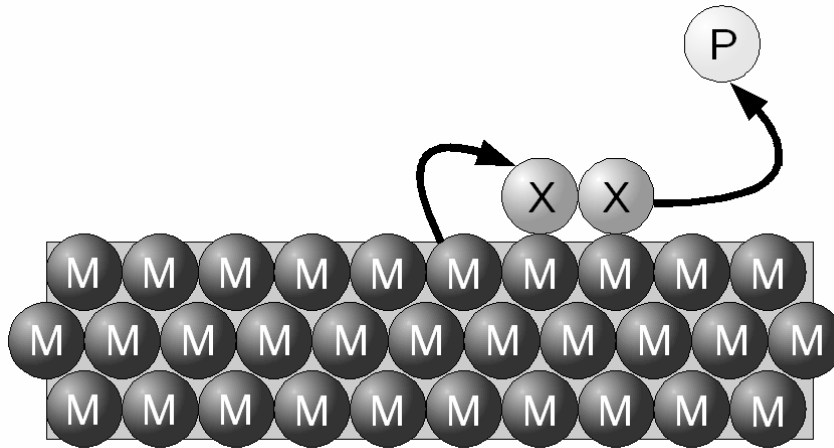


Abb. 5.15 Reaktion des Metalls M zum Produkt P über das adsorbierte Zwischenprodukt X.

Geht man von einer einlagigen Bedeckung nach der LANGMUIR-Isotherme aus, ist die Stromdichte der Reaktion (5.72) im stationären Zustand wie folgt definiert.

$$\bar{j}_M = k_M (1 - \bar{\theta}_X) \exp\left(\frac{\alpha_M n_M F}{RT} \bar{\eta}\right) \quad (5.74)$$

Der Balken über der Stromdichte j , der Belegung θ und der Überspannung η bedeutet, dass es sich um die konstanten Werte und nicht die oszillierenden handelt. Entsprechend lässt sich die Stromdichte von Reaktion (5.73) berechnen.

$$\bar{j}_X = k_X \bar{\theta}_X \exp\left(\frac{\alpha_X n_X F}{RT} \bar{\eta}\right) \quad (5.75)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_X enthält die maximal mögliche Oberflächenkonzentration von X, die in Gleichung (5.76) als Γ bezeichnet wird. Die Änderung der Oberflächenbelegung kann mit ihrer Hilfe über die Ströme berechnet werden.

$$\Gamma \frac{d\theta_X}{dt} = \frac{j_M}{F} - \frac{j_X}{F} \quad (5.76)$$

Im stationären Fall ist $d\theta_X/dt = 0$ und $j_M = j_X$. Mit Hilfe dieser Zusammenhänge kann man

zunächst die Belegung im stationären Fall berechnen. Ähnliche Überlegungen zu dem oszillierenden Anteil des Stroms ermöglichen die analoge Ermittlung der oszillierenden Komponente der Belegung. Über die Abhängigkeit von Belegung und Überspannung kann die Impedanz kalkuliert werden.

$$Z^{-1} = R_D^{-1} + \frac{\left(k_X \exp\left(\frac{\alpha_X n_X F}{RT} \bar{\eta}\right) - k_M \exp\left(\frac{\alpha_M n_M F}{RT} \bar{\eta}\right) \right) (R_{D,M}^{-1} - R_{D,X}^{-1})}{\Gamma F i\omega + \left(k_X \exp\left(\frac{\alpha_X n_X F}{RT} \bar{\eta}\right) + k_M \exp\left(\frac{\alpha_M n_M F}{RT} \bar{\eta}\right) \right)} \quad (5.77)$$

$$R_D^{-1} = R_{D,M}^{-1} + R_{D,X}^{-1} \quad (5.78)$$

Fasst man die Faktoren zusammen, um bessere Übersicht zu gewinnen, nimmt Gleichung (5.77) folgende Form an.

$$Z^{-1} = R^{-1} + \frac{A}{i\omega + B} \quad (5.79)$$

A kann je nach den Werten der Konstanten und der Spannung positive oder negative Werte annehmen. Ist A positiv, so ist der zugehörige Ersatzschaltkreis wie in Abb. 5.16(b) ein Durchtrittswiderstand R_D parallel mit einer Induktivität L , die wiederum mit einem Widerstand R in Serie geschaltet ist. L nimmt dann den Wert $1/A$ an, während der Widerstand A/B entspricht. Ist A negativ, kann die Impedanz wie folgt ausgedrückt werden.

$$Z = R_D + \frac{\frac{-AR_D}{B + AR_D}}{\frac{i\omega}{B + AR_D} + 1} \quad (5.80)$$

Der Ersatzschaltkreis besteht jetzt aus einem Durchtrittswiderstand R_D in Serie mit einer Parallelschaltung aus Widerstand und Kondensator (Abb. 5.16(a)). Der Kondensator hat die Kapazität $-1/AR_D$ und der Widerstand hat den Wert $-AR_D^2/(B + AR_D)$.

$(B + AR_D)$ ist immer positiv. Der einfachste Weg zu entscheiden, ob der Halbkreis bei niedrigen Frequenzen induktiv oder kapazitiv ist, ist $(Z^{-1} - R_D^{-1})$ bei $\omega = 0$ zu berechnen. Ist das

Resultat positiv, ergibt sich induktives Verhalten, andernfalls ergibt sich kapazitives Verhalten. Gleichung (5.77) kann also je nach Konstanten und Überspannung durch zwei vollständig verschiedene Ersatzschaltbilder repräsentiert werden. Deshalb muss die Auswahl des Ersatzschaltbildes besonders sorgfältig erfolgen.

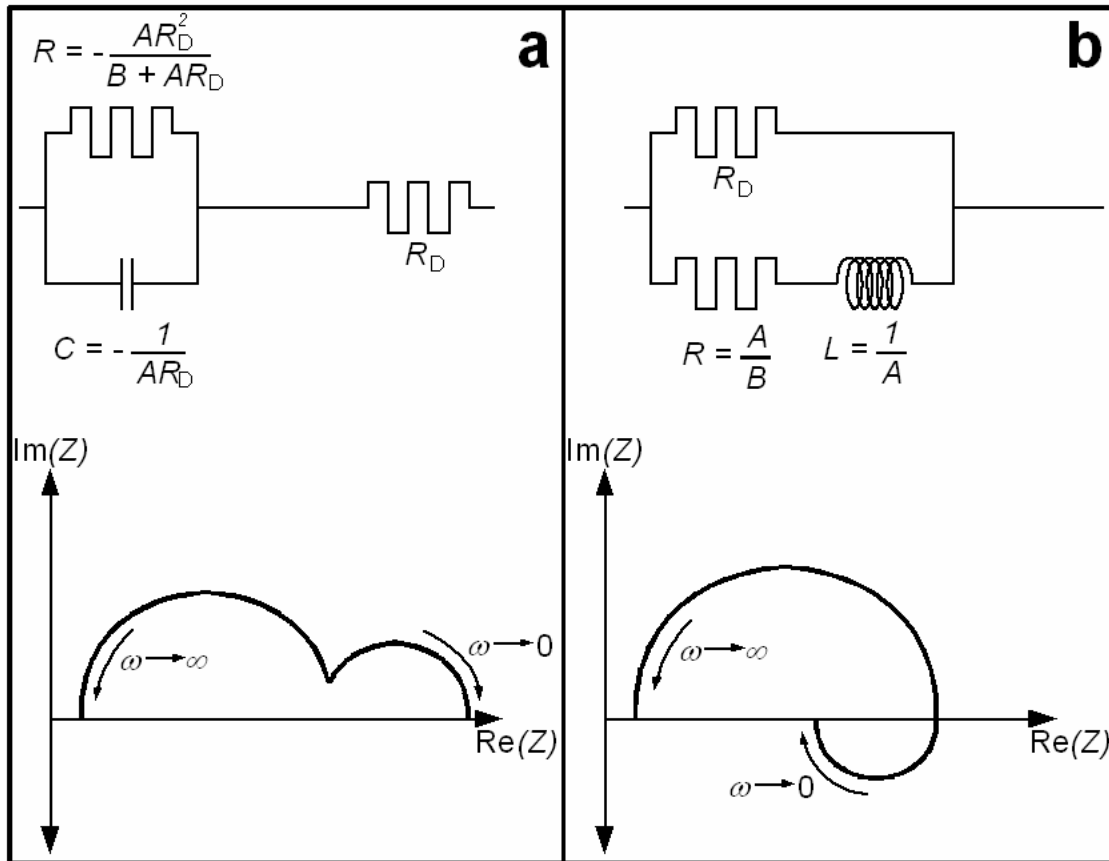


Abb. 5.16 Ersatzschaltbilder und NYQUIST-Diagramme für eine Reaktion mit adsorbiertem Zwischenprodukt für den Fall, dass A negativ ist (a), und den Fall, dass A positiv ist (b).

5.2.1.3.5. Dispersion der Zeitkonstanten

Alle bisher entwickelten Modelle gehen davon aus, dass die beteiligten Oberflächen uniform zugänglich sind und alle ablaufenden Prozesse genau einer Zeitkonstante folgen. Beide Annahmen sind in der Realität üblicherweise nicht erfüllt. Zeigt das System also Inhomogenitäten der Oberfläche^[29] oder uneinheitliche Zeitkonstanten der Durchtrittsprozesse,^[30] verwendet man zur Beschreibung der Prozesse ein *constant phase element* (CPE).^[27]

Für eine blockierende Elektrode (Serienschaltung von Widerstand und Kondensator) ist die Impedanz ähnlich der mit einem Kondensator.

$$Z = R_E + \frac{1}{(i\omega)^\alpha Q} \quad (5.81)$$

Für die Impedanz einer einfachen Reaktion mit Durchtrittskontrolle gilt folgende Beziehung.

$$Z = R_E + \frac{R_D}{1 + (i\omega)^\alpha Q R_D} \quad (5.82)$$

In beiden Fällen sind die Parameter α und Q unabhängig von der Frequenz. Wenn α gleich eins ist, hat Q die Einheit eines Kondensators (F/cm^2) und entspricht der Doppelschichtkapazität der Oberfläche. Andernfalls ist die Einheit $s^\alpha/\Omega cm^2$. Wie der Name schon sagt ist der Phasenwinkel einer CPE immer konstant. Es gilt wiederum, dass die CPE sich für α gleich eins wie Kondensator verhält und dann einen Phasenwinkel von 90° aufweist.

5.3. Experimenteller Teil

5.3.1. Herstellung der Elektroden

5.3.1.1. MWCNT-Synthese auf Si/SiO₂-Substraten

Die Herstellung der in diesen Untersuchungen verwendeten Elektroden basiert auf den Ergebnissen der Kapitel 3 und 4. Auf $1 \cdot 1$ cm großen Siliziumsubstraten mit einer 300 nm dicken Siliziumoxidschicht ließ man wie in Kapitel 3.4 beschrieben im CVD-Reaktor eine ca. 100 μm dicke Schicht aus MWCNTs wachsen. Verwendet wurde eine Eisennitratlösung mit einer Konzentration von 40 mmol/L als Katalysator bei einem Acetylendruck von 10 mbar, 700 °C und einer Dauer von 10 min (Abb. 5.17). Die genaue Durchführung ist Kapitel 3.3 zu entnehmen.

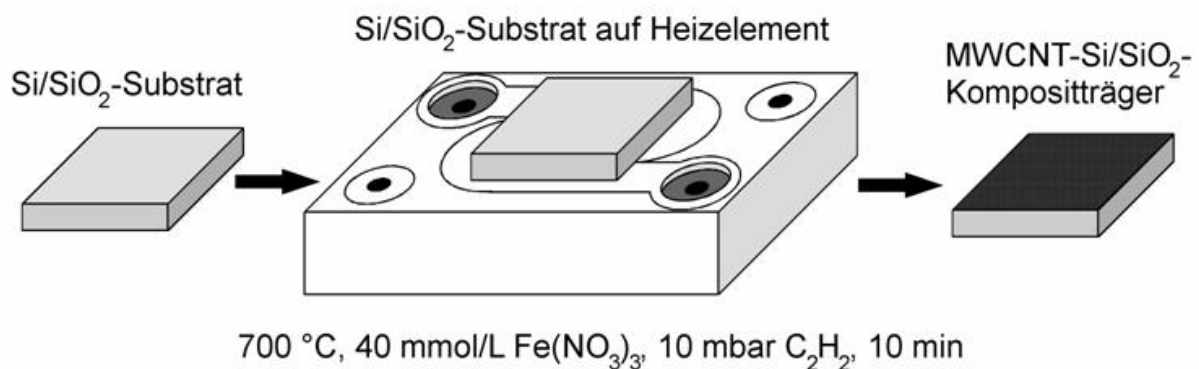


Abb. 5.17 Schematische Darstellung der CVD-Synthese von MWCNTs auf einem Si/SiO₂-Substrat.

5.3.1.2. Darstellung der NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger

Die Durchführung orientiert sich an Kapitel 3.3.2.3. Die Synthesen von Platin-NPs wurden unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Die Synthesen von FePt-NPs wurden in einer *glovebox* durchgeführt.

5.3.1.2.1. Darstellung der Pt-NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger

In einem Vierhalskolben wurden 10 mL Diphenylether, 43 mg (0.17 mmol) 1,2-Hexadecandiol, 0.05 mL (0.15 mmol) Oleylamin und 0 (a) oder 1 mL (b, 3.15 mmol) Ölsäure vorgelegt. Der Kolben wurde unter Rühren auf 70 °C erhitzt. Ein MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger wurde auf einen speziellen Glashalter gelegt (Abb. 5.18) und in den Kolben eingeführt. Der Glashalter bestand aus einem Glasstab, der in einem NS29-Schliff mit einer Schraubdichtung fixiert wurde. An dem Ende des Glasstabes, das in der Diphenyletherlösung eintauchte, war ein viereckiges Stück Glas senkrecht zum Stab angebracht. Dieses war an den drei Seiten, die nicht an den Glasstab anschlossen, mit vorstehenden Nasen aus Glas versehen, um das Substrat am Hinuntergleiten zu hindern.

Nun wurden Temperaturfühler, Rückflusskühler und Septum angebracht. Unter Rühren bei 300 U/min wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült.

Die Temperatur wurde auf 200 °C erhöht und die Lösung für 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. 65 mg (0.17 mmol) Pt(acac)₂ wurden durch vorsichtiges Erwärmen in 0.6 mL 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Die gelbe Lösung wurde in die Reaktionslösung injiziert. Abhängig von der verwendeten Menge an Ölsäure verdunkelte sich die Lösung innerhalb von 30 Sekunden oder wenigen Minuten (vgl. Kapitel 4.4.5).

Nach einer Stunde Reaktionszeit wurde die Lösung durch Entfernen des Heizpilzes abgekühlt. Das Pt-NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger (Pt-Kompositsträger) wurde aus der Lösung entnommen und in ein Becherglas mit einer genügenden Menge Chloroform überführt, um den Pt-Kompositsträger vollständig zu benetzen. Das Becherglas wurde ca. eine Minute geschwenkt und der Pt-Kompositsträger entnommen, sofort in ein Becherglas mit frischem Chloroform überführt und erneut ca. eine Minute geschwenkt. Dieser Vorgang wurde ein weiteres Mal wiederholt. Schließlich wurde der Kompositsträger an Luft getrocknet und im REM untersucht.

Tab. 5.1 Syntheseparameter zur Darstellung der Pt-NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger.

#	$n(\text{Pt}(\text{acac})_2)$ /mmol	$n(1,2\text{-HDD})$ /mmol	$n(\text{Oleylamin})$ /mmol	$n(\text{Ölsäure})$ /mmol
a	0.17	0.17	0.15	0
b	0.17	0.17	0.15	3.15

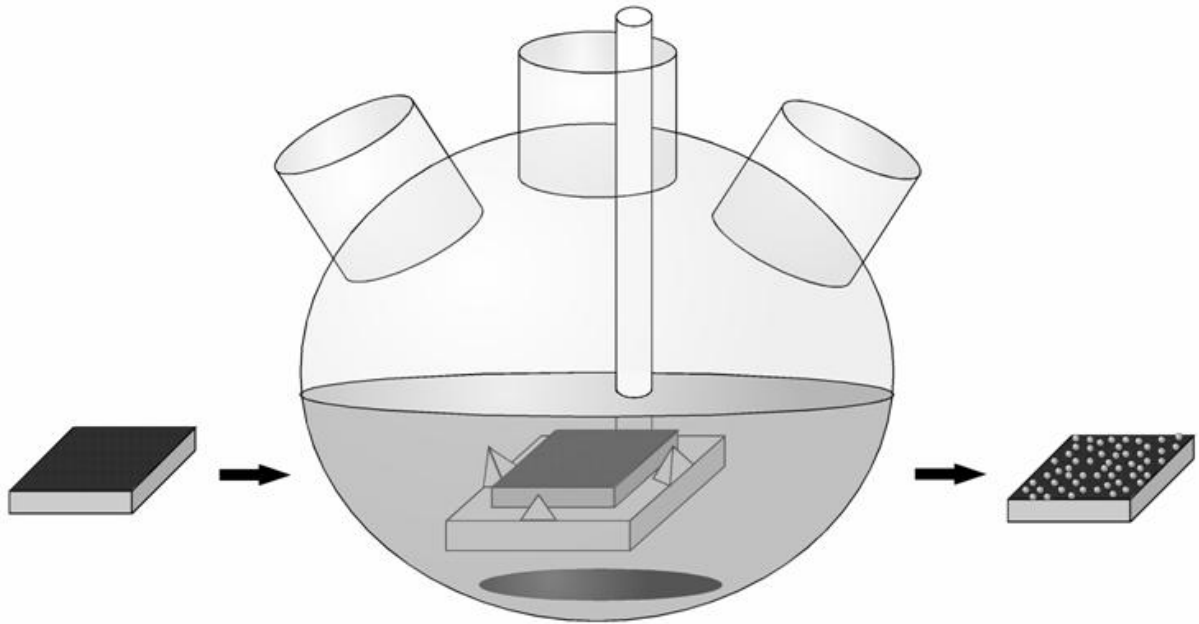


Abb. 5.18 Schematische Darstellung der NP-Synthese auf einem MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger.

5.3.1.2.2. Darstellung der Fe_xPt_{x-1}-NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger

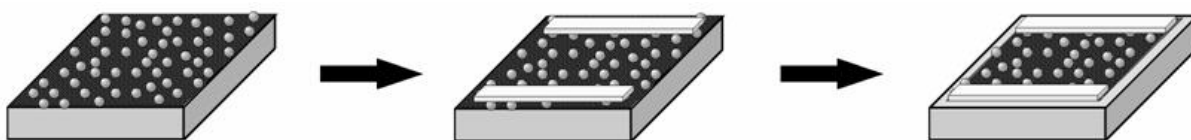
Die Darstellung der Fe_xPt_{x-1}-NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger (FePt-Kompositsträger) erfolgte bis auf wenige Unterschiede genau wie die Darstellung der Pt-Kompositsträger. Die Synthesen wurden alle in der *glovebox* mit getrocknetem Diphenylether (99 %), umkristallisiertem 1,2-Hexadecandiol (90 %), Eisenpentacarbonyl (99 %), Platin(II)-acetylacetonat (97 %), entgastem Oleylamin (techn., 70 %) und Ölsäure (99 %) durchgeführt. Die verwendeten Mengen an Ölsäure sind Tab. 5.2 zu entnehmen. Zusätzlich zur Platin(II)-acetylacetonatlösung in 1,2-Dichlorbenzol wurde gleichzeitig das Eisenpentacarbonyl injiziert. Der sonstige Ablauf entsprach 5.3.1.2.1.

Tab. 5.2 Syntheseparameter zur Darstellung der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{x-1}$ -NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositsträger.

#	$n(\text{Pt}(\text{acac})_2)$ /mmol	$n(\text{Fe}(\text{CO})_5)$ /mmol	$n(1,2\text{-HDD})$ /mmol	$n(\text{Oleylamin})$ /mmol	$n(\text{Ölsäure})$ /mmol
a	0.17	0.17	0.17	0.15	0
b	0.17	0.17	0.17	0.15	0.16
c	0.17	0.17	0.17	0.15	3.15

5.3.1.3. Entfernen der Stabilisatoren und Aufbringen des Silberleitlacks

Ein Teil der NP-Kompositsträger wurde nun in eine *glovebox* eingeschleust und darin für eine Stunde auf 300 °C erhitzt, um die Stabilisatoren der NPs zu entfernen. Alle NP-Kompositsträger wurden anschließend mit zwei Leiterbahnen aus Silberleitlack versehen. Die Leiterbahnen mit einer Länge von ca. 8 mm und einer Breite von ca. 1 mm wurden in einem Abstand von ca. 8 mm aufgebracht. Es wurde darauf geachtet, dass ein Abstand von ca. 0.5 mm zwischen den Leiterbahnen und dem Rand der NP-Kompositsträger bestehen blieb. Nun wurden am Rand des NP-Kompositträgers die NPs und MWCNTs mit Hilfe eines Skalpell abgekratzt und in ein Präparateglas überführt, um TEM-Aufnahmen anfertigen zu können. Dabei wurde der Rand an allen Seiten entfernt, um eine Kontaktierung der Leiterbahnen an das Siliziumsubstrat über MWCNTs zu verhindern. Der elektrische Widerstand des Bereichs zwischen den Leiterbahnen wurde nun mit Hilfe eines Multimeters gemessen. Die Messung wurde jeweils zweimal mit neuem Ansetzen der Kontakte wiederholt.

**Abb. 5.19** Auftragen des Silberleitlacks und Entfernung der MWCNTs am Rand des NP-Kompositträgers.**5.3.1.4. Anbringen und Isolieren des Kupferleiters**

Um die NP-Kompositsträger als Elektroden in einer elektrochemischen Zelle nutzen zu können, war eine Kontaktierung mit einem Kupferleiter notwendig. Dazu wurde ein acht Zentimeter langes Stück eines einadrigen Kupferkabels mit einem Querschnitt von einem Millimeter zugeschnitten und die Isolierung an beiden Enden auf einer Länge von einem Zentimeter entfernt. Ein Ende wurde in einem Schraubstock mit glatter Oberfläche zu einer Blattform

gepresst (vgl. Abb. 5.20).

Ein silberhaltiger Leitkleber auf Epoxidharzbasis (Chemtronics® Circuitworks®, silver epoxy resin) wurden auf einer Leiterbahn aufgetragen und das Blattende des Kupferleiters darauf gepresst. Zur Trocknung wurde der Aufbau für drei Stunden bei 70 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Erneut wurde der Widerstand analog zu 5.3.1.3 gemessen. Abschließend wurde das Blattende des Kupferleiters mit einer Schicht Zweikomponenten-Epoxidharz (Pattex Kraftmix) elektrisch isoliert. Nach zweistündiger Trocknung im Trockenschrank bei 70 °C wurde analog zu 5.3.1.3 der Widerstand gemessen.

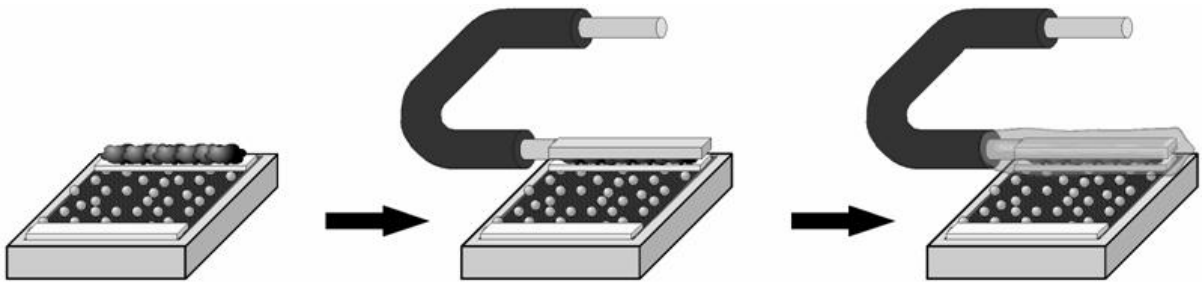


Abb. 5.20 Anbringen und Isolieren des Kupferleiters.

5.3.1.5. Entfernung der zweiten Leiterbahn und Beschichten mit Nafion®

Die zweite, unbehandelte Leiterbahn wurde nun mit Hilfe eines Skalpell entfernt (Abb. 5.21). Danach wurde ein Tropfen einer fünfprozentigen Lösung von Nafion® (vgl. 5.2.5.2) in einer Mischung aus niederen Alkoholen auf den kontaktierten NP-Kompositräger getropft und für eine Stunde bei 90 °C im Ofen getrocknet. Nach Abkühlen war so eine glänzende Polymerschicht als Abschluss und Schutz vor Auswaschen des Katalysators entstanden.

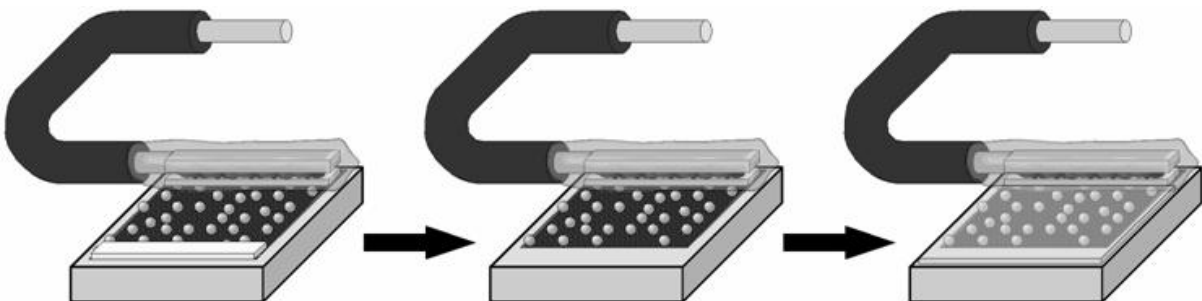


Abb. 5.21 Entfernung der zweiten Leiterbahn und Beschichten mit Nafion®.

5.3.2. Elektrochemische Messungen

5.3.2.1. Aufbau der Messzelle und Messanordnung

Die elektrochemischen Messungen wurden an einem Potentiostaten (Solartron Schlumberger 1286) mit angeschlossenem *frequency response analyzer* (Solartron Schlumberger 1255) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über einen PC mit den Programmen Corrware® 3.1c und Z-Plot® 3.1c von Scribner Associates. Z-Plot® 3.1c basiert auf dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus (Version 6.1). Es wurde eine Messanordnung mit Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode gewählt. Die Referenzelektrode war eine gesättigte Kalomelelektrode (*saturated calomel electrode - SCE*), die Gegenelektrode eine Platinelektrode mit einer Fläche von 16 cm^2 und die Arbeitselektrode war eine Elektrode aus Kapitel 5.3.1. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Messzelle war ein 250 mL Schottglas (Abb. 5.22). Es wurde eine Schraubkappe mit Loch verwendet. Das Loch wurde mit einem Septum geschlossen, in das Öffnungen für die drei Elektroden und einen Schlauch für die Stickstoffzufuhr eingestanzt waren. Der Schlauch konnte entweder zum Austausch des in der Lösung vorliegenden Gases in die Lösung eingetaucht werden oder über die Lösung gehängt werden, um diese vor der Umgebungsluft zu schützen.



Abb. 5.22 Die Messzelle für die elektrochemischen Messungen.

5.3.2.2. Durchführung der elektrochemischen Messungen

5.3.2.2.1. Zykelvoltammetrie- und Impedanzmessungen in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Von allen Elektroden wurde zunächst in 100 mL einer $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung das

Deckschichtdiagramm vermessen. Dazu wurden alle drei Elektroden und der Schlauch zur Stickstoffversorgung in die Lösung getaucht. Nun wurde die Lösung für zehn Minuten bei einem Fluss von 2 L/min mit Stickstoff 5.0 gespült. Danach wurde der Schlauch zur Stickstoffversorgung über die Lösung gehängt und die Zyklovoltammogramme wurden zwischen -0.2 und +1.2 Volt, sowie -0.2 und +0.8 gegen SCE aufgenommen. Es wurden solange Zyklovoltammogramme bei einer Vortriebsgeschwindigkeit von 50 mV/s gemessen, bis die Oberfläche von Adsorbaten befreit war und die Zyklovoltammogramme konstant waren. Üblicherweise wurden dazu sechs Durchläufe benötigt. Darauf folgend wurde ein Zyklovoltammogramm mit einer Vortriebsgeschwindigkeit von 100 mV/s gemessen. Im Fall der Elektrode CVD570 wurden in Schritten von 10 mV/s alle Vortriebsgeschwindigkeiten von 10 mV/s bis 100 mV/s gemessen.

Direkt im Anschluss an die letzte Zyklovoltammetriemessung wurden die Impedanzmessungen bei verschiedenen konstanten Potentialen und Frequenzen zwischen 0.1 und 100000 Hz zwischen den Umkehrpunkten der Zyklovoltammetriemessungen durchgeführt.

5.3.2.2.2. Zyklovoltammetrie- und Impedanzmessungen in 0.5 M H₂SO₄/ 0.5 M MeOH

Vor jeder Messung wurden 100 mL einer frischen 0.5 M Methanollösung in 0.5 M H₂SO₄ angesetzt, um den maximal möglichen Strom zu erhalten.

Die Zyklovoltammetriemessungen verliefen inklusive des Spülens mit Stickstoff 5.0 nach dem gleichen Schema wie in 5.3.2.2.1. Sie wurden zwischen -0.2 und +1.2 Volt aufgenommen. Nach Abschluss der Messungen wurden sofort die Impedanzmessungen durchgeführt.

5.3.2.2.3. Zyklovoltammetriemessungen in 0.5 M H₂SO₄ in Sauerstoffatmosphäre

Zur Untersuchung der Sauerstoffreduktionsreaktion wurden die Elektroden in 100 mL einer 0.5 M H₂SO₄-Lösung getaucht. Der Schlauch war jetzt mit einer Sauerstoffflasche verbunden und wurde ebenfalls in die Lösung getaucht. Es wurde zunächst zehn Minuten bei einem Fluss von 2 L/min mit Sauerstoff 4.6 gespült, dann wurde der Schlauch über die Lösung gehängt und die Messungen wurden wie in 5.3.2.2.1 begonnen. Die Zyklovoltammetriemessungen wurden allerdings mit Umkehrpunkten bei -0.2 und +0.8 Volt durchgeführt.

Direkt nach Abschluss der Zyklovoltammetriemessungen wurden die Impedanzmessungen durchgeführt.

5.3.2.2.4. Durchführung der quantitativen Platinanalyse mittels GF-AAS

Wie schon in Kapitel 2 wurde GF-AAS zur Bestimmung der Platinmengen auf den NP-Kompositsträgern verwendet. Diese wurden zunächst für vier Stunden in Luft auf 500 °C erhitzt, um die vorhandenen MWCNTs und andere Kohlenstoffspezies zu verbrennen. Die NP-Kompositsträger wiesen danach graue Schleier an jenen Stellen auf, die vorher von der NP-MWCNT-Schicht belegt waren. Die NP-Kompositsträger wurden nun für zwei Tage in konzentrierter Salpetersäure bei 70 °C gekocht. Nach dieser Behandlung waren die Si/SiO₂-Träger bis auf wenige kleine Verunreinigungen rein und ihr Glanz wiederhergestellt. Es kann daher von einer quantitativen Lösung des Platins in der Salpetersäure ausgegangen werden. Die erhaltenen sauren Lösungen wurden wie in Kapitel 2.3.11 mittels GF-AAS analysiert.

5.4. Ergebnisse und Diskussion

5.4.1. Herstellung der Elektroden

5.4.1.1. Darstellung der NP-MWCNT-Si/SiO₂- Kompositsträger

Die zur Herstellung der Elektroden verwendeten Si/SiO₂-Substrate wiesen alle eine starke Belegung und damit einen Widerstand von 540 +/- 150 Ω_{sq} auf. Die REM-Bilder der NP-Kompositsträger (Abb. 5.23) zeigen, dass die MWCNTs in den allermeisten Fällen nicht mehr aufrecht standen, sondern ineinander gefallen waren. Dabei bilden sich Domänen mit Zwischenwänden aus. In diesen sind MWCNTs aus zwei unterschiedlichen Richtungen ineinander gefallen und stützen sich nun gegenseitig. Handelt es sich bei den adsorbierten NPs um Platinanopartikel, kommt es insbesondere im Fall der Synthese von größeren Pt-Nanopartikeln ohne Ölsäure zu erheblicher Agglomeration der Partikel. Dieses Phänomen wird in Abb. 5.23 (a) durch auf den belegten MWCNTs liegendes Agglomerat und in (c) durch großflächige Belegung an den Domänenwänden ersichtlich. Bei der Synthese von FePt-Kompositsträgern war dies nicht der Fall. Die Verteilung der FePt-NPs in (b) ist homogen und es treten keine größeren Agglomerate auf. Zusätzlich sind die MWCNTs bei diesem NP-Kompositsträger (Abb. 5.23 (d)) in erheblich kleinere Domänen mit deutlich niedrigeren Domänenwänden unterteilt.

Die Erklärung für dieses Phänomen liegt in der starken Tendenz reiner Platinpartikel zur Agglomeration.^[31-33] Zusammen mit der hohen Dichte und der Tatsache, dass die MWCNT-Kompositsträger waagrecht auf dem Halter in der Lösung liegen, ist eine teilweise Agglomeration in Lösung und ein anschließendes Ausfallen auf den MWCNT-Kompositsträger

sehr wahrscheinlich. Diesem kann nicht durch eine Erhöhung der Umdrehungszahl des Rührers entgegengewirkt werden, da bei zu heftiger Rührung die Gefahr besteht, den Si/SiO₂-Träger vom Halter herunterzuspülen und die MWCNT-Schicht zu beschädigen.

Als Lösung bei zukünftigen Aufbauten könnte eine senkrechte Halterung der Si/SiO₂-Träger dienen, die so geartet ist, dass die MWCNT-Schicht nicht beschädigt wird. Alternativ könnte auch eine Adsorption der NPs nach Kapitel 4.3 durchgeführt werden, da die NPs dann schon vor der Immobilisierung auf den MWCNTs hergestellt wurden und unter diesen Bedingungen keine Agglomerate in der Lösung vorliegen sollten.

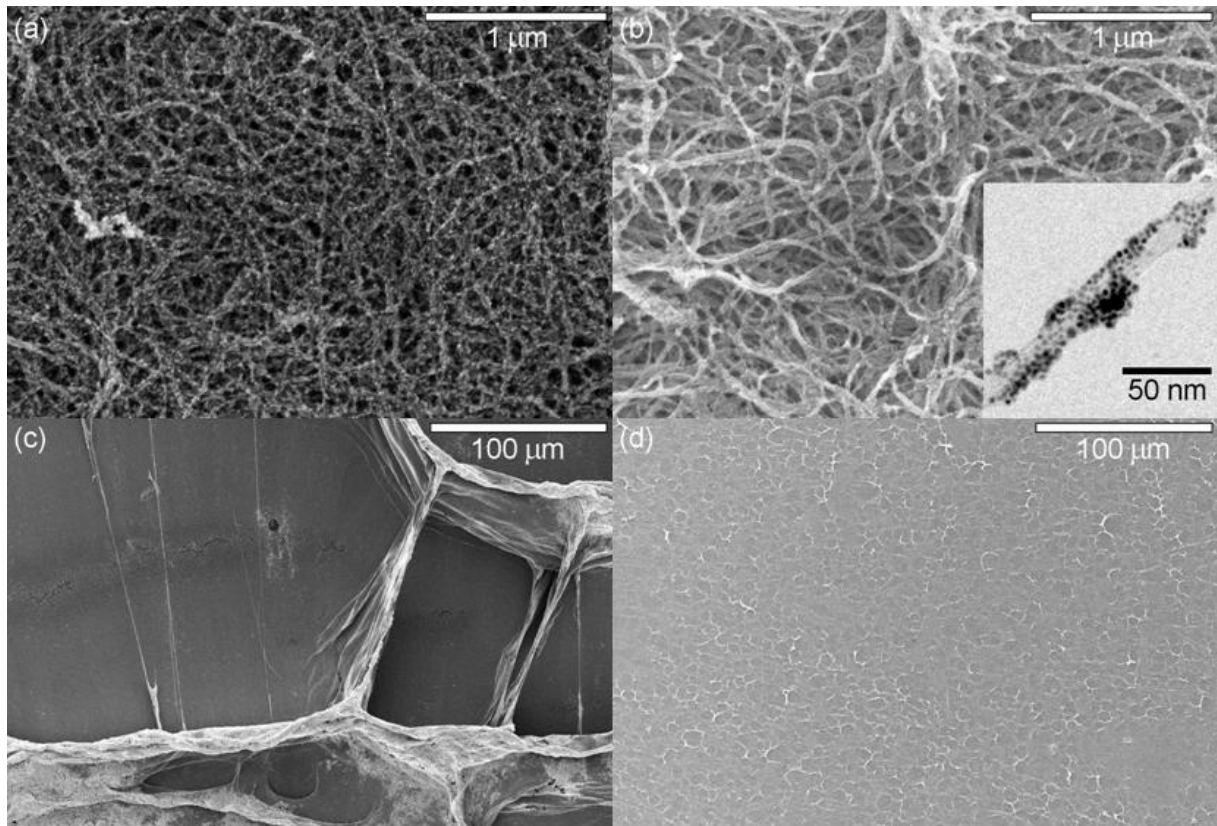


Abb. 5.23 NP-Synthesen auf MWCNT-Si/SiO₂-Träger-Kompositen. (a) und (c) zeigen einen Pt-Kompositräger, die ohne Ölsäure synthetisiert wurden und ca. 9 nm große Pt-Partikel enthalten. (b) und (c) zeigen einen Fe₄₃Pt₅₇-Kompositräger mit einer Partikelgröße von ca. 4 nm. Die TEM-Aufnahme zeigt Material von dem Fe₄₃Pt₅₇-Kompositräger.

5.4.1.2. Aufbau der Elektroden und Entwicklung des Schichtwiderstandes

Nach der Synthese der NPs wurde die Hälfte der NP-Kompositräger unter Stickstoffatmosphäre für eine Stunde auf 300 °C erhitzt, um die Stabilisatoren von der Oberfläche zu entfernen. Danach erfolgte bei allen NP-Kompositrägern das Aufbringen der Silberleitlackbahnen und Entfernen der MWCNTs an den Rändern. Der Schichtwiderstand der

NP-Kompositsträger wurde in diesem Zustand gemessen. Nach Anbringen des Kupferleiters und ebenso nach dem Isolieren desselben mit dem Zweikomponentenepoxidharzkleber wurde der Schichtwiderstand gemessen.

Das Verbinden des Messgerätes über den Kupferleiter erfolgte offensichtlich effektiver als es durch reinen Druckkontakt zwischen einem Messfühler und der Silberleitlackbahn möglich war. Die über alle NP-Kompositsträger gemittelte Widerstandsabnahme betrug dabei *ca.* 18 %. Somit ist davon auszugehen, dass auch die Kontaktierung auf der anderen Silberleitlackbahn in gleichem Maße ungünstig ist und die hier angegebenen Widerstandswerte *ca.* 18 % über den bei besserer Kontaktierung erreichbaren Werten liegen. Die Isolierung mit dem Zweikomponenten-Epoxidharzkleber führte zu einer Erhöhung des Schichtwiderstandes um *ca.* 8 %. Dieser leichte Anstieg ist mit einem Einsickern des Klebers in die MWCNT-Schicht zu erklären. Da die Leitfähigkeit der Schicht auf dem Transport von Elektronen in den MWCNTs und von MWCNT zu MWCNT beruht, muss eine Einschränkung der MWCNT-MWCNT-Kontakte zu einer Erhöhung des Widerstandes führen. Der mittlere Schichtwiderstandswert der NP-Kompositsträger lag mit $130 \pm 60 \Omega_{\text{sq}}$ schließlich jedoch deutlich unter dem Startwert der MWCNT-Schichten von $540 \pm 150 \Omega_{\text{sq}}$ vor der Synthese. Um einen Einfluss der NPs auf die Leitfähigkeit der MWCNT-Schichten auszuschließen, wurden zwei MWCNT-beschichtete Si/SiO₂-Träger der NP-Syntheseprozedur ohne Zugabe der Metalledukte unterzogen. Der gemessene Widerstandsabfall war derselbe wie bei der NP-Synthese. Die Erhöhung der Leitfähigkeit kann daher allein auf die Änderung der MWCNT-Anordnung von vertikal zu horizontal erklärt werden. Für horizontale CNT-Schichten wurden in der Literatur ähnliche Schichtwiderstände zwischen 5 und 1000 Ω_{sq} abhängig von der chemischen Umgebung berichtet.^[34-36]

Die gemessenen Schichtwiderstände der einzelnen Elektroden schwanken jedoch zwischen 49 und 304 Ω_{sq} . Durch diese Schwankung um einen Faktor von maximal sechs müssen die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen an den Elektroden in vielen Fällen einzeln behandelt werden, da der Schichtwiderstand einen großen Einfluss auf ihre Eigenschaften hat.

5.4.2. Zykvoltammetrie in 0.5 M H₂SO₄

Die Elektroden wurden alle gegen eine gesättigte Kalomelreferenzelektrode gemessen. Alle hier angegebenen Potentiale sind jedoch auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen. Die Elektroden wurden in mit Stickstoff gesättigter 0.5 M H₂SO₄ gemessen. Die Aufnahme der Zykvoltammogramme erfolgte mit einer Vortriebsgeschwindigkeit von 50 mV/s. Das

Potential und der Strom des Maximums bei ca. 0.65 V vs. NHE im kathodischen Durchlauf wurde erst ausgewertet, nachdem keine Änderung im Potentialverlauf des Zyklovoltammogramms von Durchgang zu Durchgang mehr zu beobachten war. Dies war üblicherweise nach sechs Durchläufen der Fall. Abb. 5.24 zeigt ein repräsentatives Zyklovoltammogramm einer reinen Pt-Kompositelektrode.

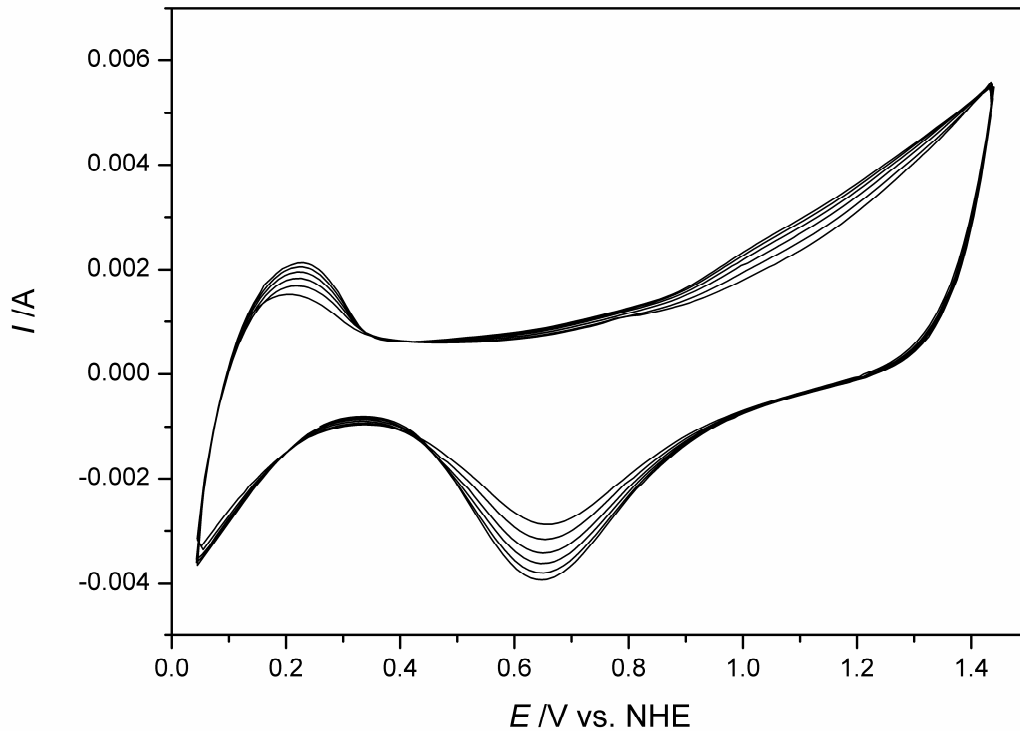


Abb. 5.24 Zyklovoltammogramm einer Pt-Kompositelektrode in 0.5 M H_2SO_4 bei einer Vortriebsgeschwindigkeit von 50 mV/s. Der Strom der Maxima steigt bis zum sechsten Durchgang immer weiter an und stagniert dann.

Der beobachtete Strom wächst auf Grund der oxidativen Entfernung von Adsorbaten von der Elektrodenoberfläche und der damit einhergehenden Aktivierung. Im Wasserstoffbereich fehlen die spezifischen Maxima für die schwache und starke Adsorption von Wasserstoff. Dies weist auf das Vorliegen von oxidierten Platinspezies auf der Oberfläche der NPs hin.^[22, 37]

Tab. 5.3 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen an den NP-Kompositelektroden. Der Eisengehalt der FePt-Kompositsträger wurde durch EDX bestimmt und über alle gleich synthetisierten Elektroden gemittelt. Der Durchmesser der Partikel wurde aus den TEM-Aufnahmen grob abgeschätzt und stellt nur einen Eindruck dar. Dieser deckt sich jedoch mit den Ergebnissen, die in Kapitel 4 für gleiche Synthesebedingungen erhalten wurden. Abb. 5.25

zeigt TEM-Bilder eines Pt-1-Komposits (links) und eines Pt-2-Komposits (rechts). Der größere Partikeldurchmesser bei Pt-2 ist deutlich erkennbar. In beiden Fällen neigen die Komposite stark zur Agglomeration.

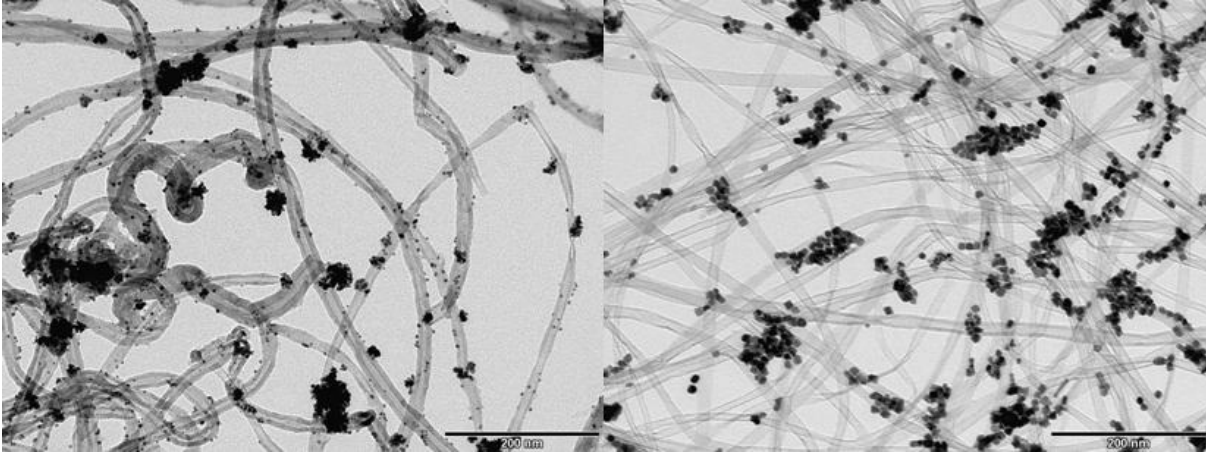


Abb. 5.25 TEM-Aufnahmen von Pt-MWCNT-Kompositen, die von den Pt-Kompositsträgern entnommen wurden. Die Synthese der Partikel links wurde mit 1 mL ÖS durchgeführt (Pt-1), die Synthese der Partikel rechts wurde ohne ÖS durchgeführt (Pt-2).

Die Position des Strommaximums E_b ist sehr konstant. Es ist der Reduktion von Platinoxiden auf der Oberfläche der Partikel zuzuordnen. Das für E_b gefundene Potential entspricht aus der Literatur bekannten Werten.^[13, 15, 16]

Für die angegebenen Stromwerte liegt der Fehler bei ca. 20 %. Die statistische Abweichung der Einzelmessungen trägt mit 15 % den größten Teil dazu bei. Zusätzlich ist jedoch auch der Fehler bei der Bestimmung der Platinmenge von ca. 5 % zu beachten.

Es zeigt sich, dass die FePt-Kompositelektroden in etwa doppelt so hohe Ströme pro Platinmenge hervorbringen, wie die Pt-Kompositelektroden. Der Unterschied ist mit der geringeren Agglomeration der FePt-NPs zu erklären. Die aktive Oberfläche der Elektroden wird bei FePt-NPs also nicht durch Agglomeration gesenkt. Zusätzlich ist der Effekt der Entfernung der Stabilisatoren von der Oberfläche der NPs deutlich zu sehen. Eine Ausnahme bildet Pt-2. Hier hatte das Erhitzen keinen nennenswerten Effekt auf die Effektivität. Bei der Synthese dieser NPs wurden jedoch auch nur 0.05 mL Oleylamin verwendet, so dass die Menge an vorhandenem Stabilisator von Anfang an sehr begrenzt war. Zudem liegt ein erheblicher Teil des Platins in Form von ausgefallenen agglomerierten Partikeln auf der Oberfläche des Substrats vor, weil diese Partikel nicht ausreichend stabilisiert waren. Ein geringerer Einfluss der Stabilisatorentfernung als bei den anderen Elektroden ist daher nachvollziehbar.

Tab. 5.3 Die Tabelle zeigt das Potential E_b und den Strom I_b des Strommaximums im kathodischen Durchgang der NP-Kompositelektroden in Abhängigkeit von Eisengehalt (%Fe) und Partikeldurchmesser d . Der Zusatz (mit Erhitzen) kennzeichnet die Elektroden, die eine Stunde unter Stickstoff auf 300 °C erhitzt wurden.

Name	%Fe	d /nm	E_b /V	I_b /A g ⁻¹ (Pt)	I_b (mit Erhitzen) /A g ⁻¹ (Pt)
Pt-1	0	~5	0.64+/-0.03	19	27
Pt-2	0	~10	0.67+/-0.01	23	20
FePt-1	13+/-6	~4	0.65+/-0.03	37	48
FePt-2	33+/-4	~4	0.66+/-0.01	39	55
FePt-3	40+/-5	~4	0.62+/-0.02	39	48

Aus den Deckschichtdiagrammen wurde über die Wasserstoffunterpotentialabscheidung die elektrochemisch aktive Oberfläche (EAO) errechnet. Dazu wurde der Strom im Wasserstoffbereich zwischen 80 und 450 mV sowohl für Adsorption als auch Desorption integriert. Die erhaltenen Ladungen Q_{exp} wurden gemittelt. Unter der Annahme einer Belegung nach der LANGMUIR-Isotherme und einer benötigten Ladung Q_H von 0.21 mC/cm² für eine glatte Platinoberfläche wird die EAO nach Gl. 5.119 berechnet.^[13, 38, 39]

$$EAO = \frac{Q_{exp}}{m(Pt) \cdot Q_H} \quad (5.83)$$

Zusätzlich wurde die physikalisch maximal mögliche Oberfläche (PMO) unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln mit Hilfe des Durchmessers d und der Dichte ρ errechnet.

$$PMO = \frac{6}{\rho d} \quad (5.84)$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 5.4 vorgestellt. Die EAO ist, wie erwartet, erheblich geringer als die PMO. In der Literatur sind sehr unterschiedliche Werte für das Verhältnis von EAO zu PMO zu finden. Diese schwanken je nach Trägermaterial, Partikeleigenschaften und verwendeter Untersuchungsmethode von nahezu 1 bis 0.01.^[13, 40] Besonders für die sehr offensichtlich agglomerierten Pt-NPs ist jedoch auf jeden Fall eine Steigerung der EAO bei Unterdrückung der Agglomeration zu erwarten. Im Hinblick auf die später erzielten Ergebnisse, die für die besten Elektroden deutlich in der Größenordnung der in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse sind, erscheinen Verhältnisse von EAO zu PMO von nahezu eins jedoch wenig

plausibel.

Tab. 5.4 Elektrochemisch aktive Oberfläche (EAO) und physikalisch mögliche Oberfläche (PMO) in Abhängigkeit von Partikelzusammensetzung (%Fe) und Durchmesser (d). Die Elektroden mit dem Zusatz (a) sind nicht unter Stickstoff auf 300 °C erhitzt worden, während dies bei jenen mit dem Zusatz (b) der Fall war.

Name	%Fe	d /nm	EAO /cm ² mg ⁻¹	PMO /cm ² mg ⁻¹
Pt-1a	0	~5	11	279
Pt-1b	0	~5	10	279
Pt-2a	0	~10	13	557
Pt-2b	0	~10	21	557
FePt-1a	13+/-6	~4	34	754
FePt-1b	13+/-6	~4	24	754
FePt-2a	33+/-4	~4	30	872
FePt-2b	33+/-4	~4	41	872
FePt-3a	40+/-5	~4	21	920
FePt-3b	40+/-5	~4	27	920

5.4.3. EIS-Untersuchung der Wasserstoffadsorption

Impedanzspektren wurden von allen Elektroden im Wasserstoffbereich bei 0.241 V aufgenommen. Abb. 5.26 zeigt das NYQUIST-Diagramm und die Bode-Plots einer Pt-2-Elektrode. Die Ergebnisse für andere Elektroden sind sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in Details. Das NYQUIST-Diagramm in 0.5 H₂SO₄ besteht aus einem Halbkreis bei hohen Frequenzen, einer anschließenden Gerade mit einem Winkel von etwas über 45 ° und einem fast senkrechten Anstieg bei niedrigen Frequenzen (Abb. 5.26 (a)). Dies weist zunächst auf das gleichzeitige Vorliegen von Durchtritts- und Diffusionskontrolle und damit auf eine Warburg-Impedanz hin. Aufgrund der Abweichungen wurde zur Modellierung zwischen 100 KHz und 10 Hz jedoch ein CPE verwendet (Abb. 5.27).^[9, 17]

Das Auftreten eines pseudoinduktiven Anteils bei hohen Frequenzen, angezeigt durch einen positiven imaginären Widerstand im NYQUIST-Diagramm, ist mit der Eigeninduktion der Kupferleitungen des Versuchsaufbaus zu begründen und wurde für einen Teil der Elektroden beobachtet.^[41]

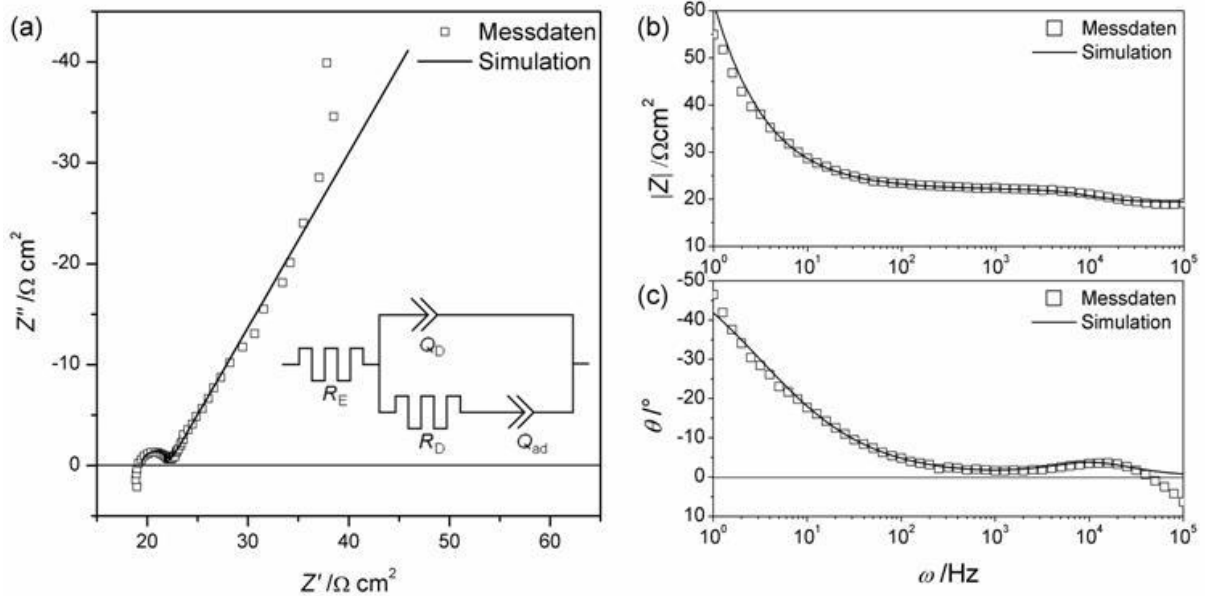


Abb. 5.26 NYQUIST-Diagramm (inklusive des Ersatzschaltbildes) (a), und Bode-Plots (b), (c) einer Pt-2 Elektrode in 0.5 M H_2SO_4 .

Das fast senkrechte Ansteigen des Imaginärteils des Widerstandes zeigt die Abwesenheit eines FARADAYSCHEN Stromes bei dem gewählten Potential und niedrigeren Frequenzen. Damit liegt hier ein Verhalten ähnlich einer ideal polarisierbaren Elektrode und damit eines fast reinen Doppelschichtkatalysators vor. Die Vorhersage des Modells ist daher ab ca. 5 Hz nicht mehr korrekt. Der Durchtrittswiderstand R_D , das zugehörige CPE Q_D des Halbkreises bei hohen Frequenzen sowie das CPE Q_{ad} sind der Wasserstoffadsorption zuzuordnen. Die Verwendung von CPEs wird durch die heterogene Oberfläche der Elektroden begründet. Tab. 5.5 enthält die Auswertung für die fünf unterschiedlichen Elektrodensorten. Diese sind noch einmal unterteilt in solche, bei denen die Stabilisatoren nicht durch Erhitzen unter Stickstoffatmosphäre entfernt wurden (a) und solche bei denen dies erfolgt war (b). Die Werte für den Elektrolytwiderstand sind größtenteils deutlich über den üblichen Werte von $<1 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ für makrostrukturierte Elektroden unter ähnlichen Bedingungen.^[9, 15] Komposite aus Platinnanopartikeln und SWCNT-Schichten zeigen Werte zwischen $1\text{-}2 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$.^[40] Da die hier gemessenen Werte relativ stark schwanken, obwohl immer eine 0.5 M H_2SO_4 Lösung verwendet wurde, ist ein Einfluss des Elektronentransports über die MWCNT-Schicht in den Elektroden wahrscheinlich. Da der minimale Widerstand jedoch von der Anordnung der MWCNTs direkt an der Kontaktierung der Elektrode dominiert wird, kann kein Rückschluss vom Widerstand der gesamten Schicht auf R_E gezogen werden.

Für das CPE der Doppelschicht ergeben sich im Einklang mit der Literatur in den meisten Fällen α -Werte von nahezu eins, während der α -Wert des CPEs für die

Wasserstoffadsorption im allgemeinen deutlich unter 1 liegt, da sonst eine Modellierung der Warburg-Impedanz nicht möglich ist. Das CPE der Doppelschicht kann also im Wesentlichen als Kondensator interpretiert werden. In diesem Fall ($\alpha = 1$) wird die Einheit von Q_{dl} zu $F\text{ cm}^{-2}$. Die Werte ähneln der Doppelschichtkapazität von $2.79 \cdot 10^{-5} F\text{ cm}^{-2}$, die für eine Platindrahtelektrode in $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ bestimmt wurde.^[15] Der Durchtrittswiderstand R_D zeigt bei einem Anstieg die Anwesenheit von störenden Adsorbaten an. Es besteht jedoch kein konsistenter Zusammenhang zwischen dem Entfernen der Stabilisatoren durch Erhitzen und diesen Werten.

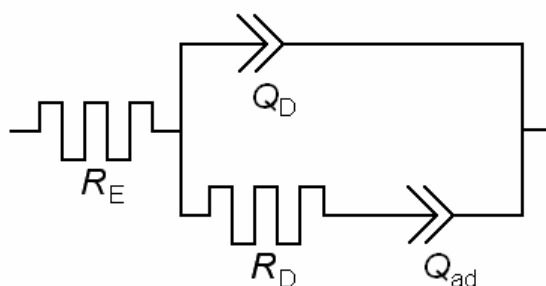


Abb. 5.27 Ersatzschaltkreis im Wasserstoffbereich mit dem Elektrolytwiderstand R_E , dem Durchtrittswiderstand R_D , dem CPE der Doppelschicht Q_D und dem CPE der Wasserstoffadsorption Q_{ad} .

Tab. 5.5 Parameter der NP-Kompositelektroden in Abhängigkeit von Eisengehalt %Fe und Partikeldurchmesser d . Die Elektroden mit dem Zusatz (a) sind nicht unter Stickstoff auf 300 °C erhitzt worden, während dies bei jenen mit dem Zusatz (b) der Fall war.

Name	%Fe	d /nm	R_E / Ωcm^2	Q_D / $10^5\text{ s}^\alpha\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$	α_D	R_D / Ωcm^2	Q_{ad} / $10^3\text{ s}^\alpha\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$	α_{ad}
Pt-1a	0	~5	7.5	2.75	1	0.7	5.32	0.61
Pt-1b	0	~5	4.5	1.09	0.94	0.9	8.83	0.58
Pt-2a	0	~10	22.1	1.45	0.81	3.6	13.10	0.4
Pt-2b	0	~10	15.6	1.21	0.99	1.5	7.96	0.61
FePt-1a	13+/-6	~4	2.1	14.70	0.65	5.8	5.99	0.59
FePt-1b	13+/-6	~4	5.5	4.46	1	1.2	10.10	0.51
FePt-2a	33+/-4	~4	4.4	3.32	1	0.4	7.94	0.6
FePt-2b	33+/-4	~4	1.9	4.99	0.92	0.8	16.30	0.51
FePt-3a	40+/-5	~4	9.0	9.69	0.56	2.4	4.04	0.63
FePt-3b	40+/-5	~4	15.5	3.15	0.93	1.7	10.00	0.53

Die hier gemessenen Elektroden zeigen also die wesentlichen Eigenschaften schon veröffentlichter Katalysatorsysteme, verhalten sich jedoch noch sehr heterogen, was an der

schwankenden Platinbelegung und dem schwankenden Schichtwiderstand liegt.

5.4.4. Zykvoltammetrie in 0.5 M MeOH /0.5 H₂SO₄

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der Methanoloxidation an den NP-Kompositelektroden gelten die Überlegungen aus 5.3.2 und 5.3.3 weiterhin. Der Widerstand der NP-MWCNT-Kompositschichten wurde nur von einer Leiterbahn zum Kontakt auf der anderen Leiterbahn, also über die gesamte Schicht, gemessen. Der minimal mögliche Widerstand von einem Pt-NP zum Kupferleiter wird deutlich geringer sein und von Orten nahe an der kontaktierten Leiterbahn ausgehen. Bei geringen Spannungen wird daher nur ein kleiner Teil der Elektrodenoberfläche maßgeblich zum Strom beitragen. Mit steigender Spannung wird der aktive Teil der Elektrodenoberfläche steigen. Der niedrigste gemessene Schichtwiderstand war $\sim 50 \Omega$. Daher wäre bei einer maximalen Spannung von $\sim 1 \text{ V}$ und einem Widerstand von 50Ω von jedem Ort der Schicht maximal ein Strom von 20 mA möglich. Auf Grund des geringeren Widerstands nahe an der Kontaktierung gilt dies jedoch nicht streng. Eine Multiplikation des maximalen gefundenen Stromes mit dem Widerstand der kompletten Schicht sollte aber eine Beurteilung ermöglichen, ob eine Aktivierung der gesamten Schicht bei dem Potential des Strommaximums möglich ist. Die so errechnete Spannung wird hier als Schichtspannung E_{sq} bezeichnet.

5.4.4.1. Zykvoltammetrie an Pt-Kompositelektroden mit kleinen Pt-Nanopartikeln (Pt-1, $\sim 5 \text{ nm}$)

Abb. 5.28 zeigt die Zykvoltammogramme der Pt-1-Kompositelektroden. Es handelt sich also um Elektroden, die mit einem Milliliter Ölsäure hergestellt wurden. Bei den Elektroden mit dem Index (a) wurden die Stabilisatoren nicht entfernt, während sie bei den Elektroden mit dem Index (b) entfernt wurden. Die gezeigten Zykvoltammogramme sind korrigiert. Das bedeutet, dass das Deckschichtdiagramm aus 5.3.2 abgezogen wurde, um das Nettovoltammogramm zu erhalten.

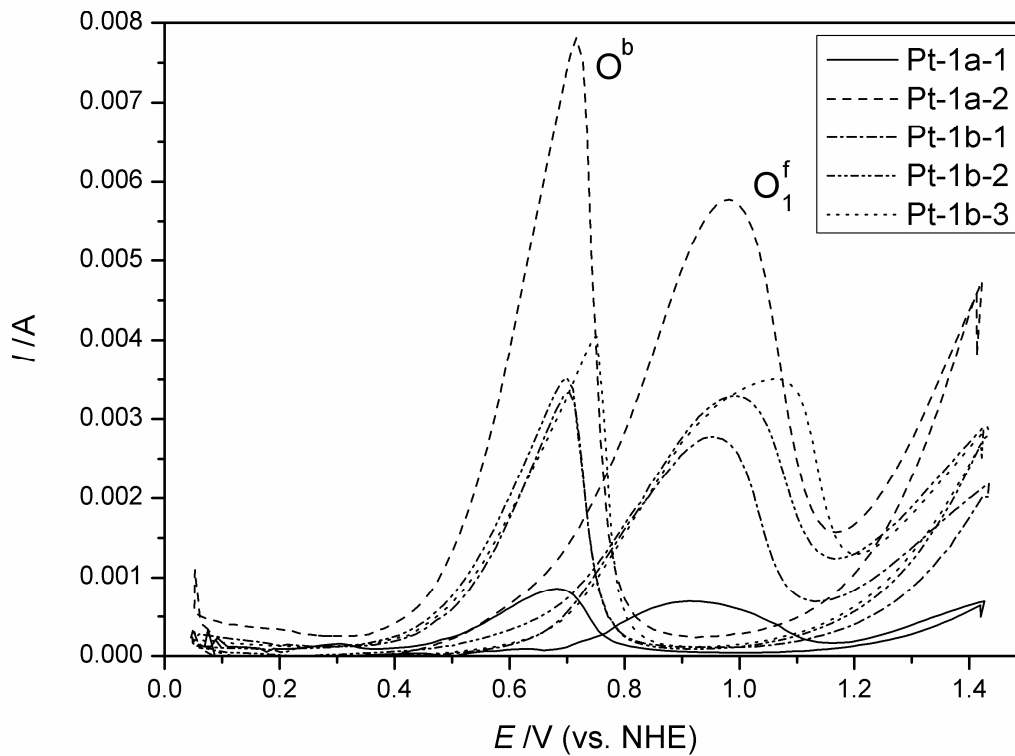


Abb. 5.28 Korrigierte Zyklovoltammogramme der Pt-1-Kompositelektroden.

Die zugehörigen Parameter sind in Tab. 5.6 und Tab. 5.7 aufgelistet. Die Potentiale der Strommaxima entsprechen weitestgehend den Potentialen, die in der Literatur unter ähnlichen Bedingungen für Platinpartikel und Platin-NP-SWCNT-Komposite gefunden wurden.^[40, 42] Einzig die Elektrode Pt-1b-3 zeigt etwas erhöhte Potentiale. Die Entfernung der Stabilisatoren hat einen erheblichen Einfluss auf die erreichbaren Ströme und führt in diesem Fall ungefähr zu einer Vervierfachung. Die erhaltenen Ergebnisse sind hier noch nicht offensichtlich abhängig von der Menge des Platins und dem Widerstand der MWCNT-Schicht. Allerdings sind selbst bei der am stärksten mit Platin belegten Elektrode nur etwas über 0.3 % des in der Synthese verwendeten Platins auf der Elektrode abgelagert. Das Verhältnis der Spitzenströme im anodischen und kathodischen Durchlauf ist ein Maß für die Toleranz des Katalysators gegenüber der Vergiftung mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen von denen linear gebundenes Kohlenstoffmonoxid den größten Anteil hat. Ist das Verhältnis I_f/I_b hoch, wurde schon im anodischen Durchlauf ein großer Teil des Kohlenstoffmonoxids desorbiert. Da der Strom im kathodischen Durchlauf im Wesentlichen durch die Oxidation der kohlenstoffhaltigen Verbindungen zustande kommt, sinkt der Strom und das Verhältnis I_f/I_b steigt.^[19] Der in der Literatur genannte Wert von 0.87 stimmt mit den hier gefundenen Werten überein.

Tab. 5.6 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, das Verhältnis der Spitzenströme (I^f/I^b), die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$ und der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} .

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I^f/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	$E(O^b)$ /V	$I^b/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	I^f/I^b	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}
Pt-1a-1	0.92	51	0.68	63	0.81	0.014	223
Pt-1a-2	0.98	52	0.71	70	0.74	0.112	67
Pt-1b-1	0.95	245	0.70	293	0.84	0.011	117
Pt-1b-2	0.99	173	0.70	185	0.94	0.019	166
Pt-1b-3	1.06	171	0.75	197	0.87	0.020	114

Betrachtet man die reinen Spitzenströme in Zusammenhang mit der vorhandenen Menge an Platin und dem Schichtwiderstand, wird der Einfluss sehr deutlich (Tab. 5.6). Hohe absolute Ströme werden bei niedrigem Schichtwiderstand und hoher Platinbelegung erhalten. Unter den hier vorliegenden Bedingungen sind die Beschränkungen durch den Widerstand aber noch nicht entscheidend, wie eine Errechnung der Schichtspannung und des Verhältnisses von Schichtspannung zum anodischen Spitzenpotential zeigen (Tab. 5.7). Nichtsdestotrotz ist ein hemmender Einfluss des Schichtwiderstandes sehr wahrscheinlich.

Tab. 5.7 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$, der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} , Schichtspannung E_{sq} und Verhältnis aus der Schichtspannung und dem Potential des Strommaximums im anodischen Durchlauf $E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$.

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I(O_1^f)$ /mA	$E(O^b)$ /V	$I(O^b)$ /mA	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}	$I^f \cdot R_{\text{sq}} = E_{\text{sq}}$ /V	$E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$
Pt-1a-1	0.92	0.70	0.68	0.86	0.014	223	0.16	0.17
Pt-1a-2	0.98	5.78	0.71	7.81	0.112	67	0.39	0.40
Pt-1b-1	0.95	2.79	0.70	3.33	0.011	117	0.33	0.34
Pt-1b-2	0.99	3.31	0.70	3.54	0.019	166	0.55	0.56
Pt-1b-3	1.06	3.50	0.75	4.04	0.020	114	0.40	0.38

5.4.4.2. Zyklovoltammetrie an Pt-Kompositelektroden mit großen Pt-Nanopartikeln (Pt-2, ~10 nm)

Bei der Betrachtung der Zyklovoltammogramme der Pt-Kompositelektroden mit großen Pt-Nanopartikeln fallen sofort mehrere Unregelmäßigkeiten auf. Zunächst sind alle Maxima gegenüber den Literaturwerten zu höheren Potentialen verschoben und im anodischen Potentialdurchlauf sehr breit. Außerdem sinkt der Strom bei der Elektrode Pt-2a-2 zwischen

den Maxima kaum ab und der Verlauf weicht von dem zu erwartenden deutlich ab. Schließlich scheinen sich bei Elektrode Pt-2b-1 zwei Zyklovoltammogramme zu überlagern.

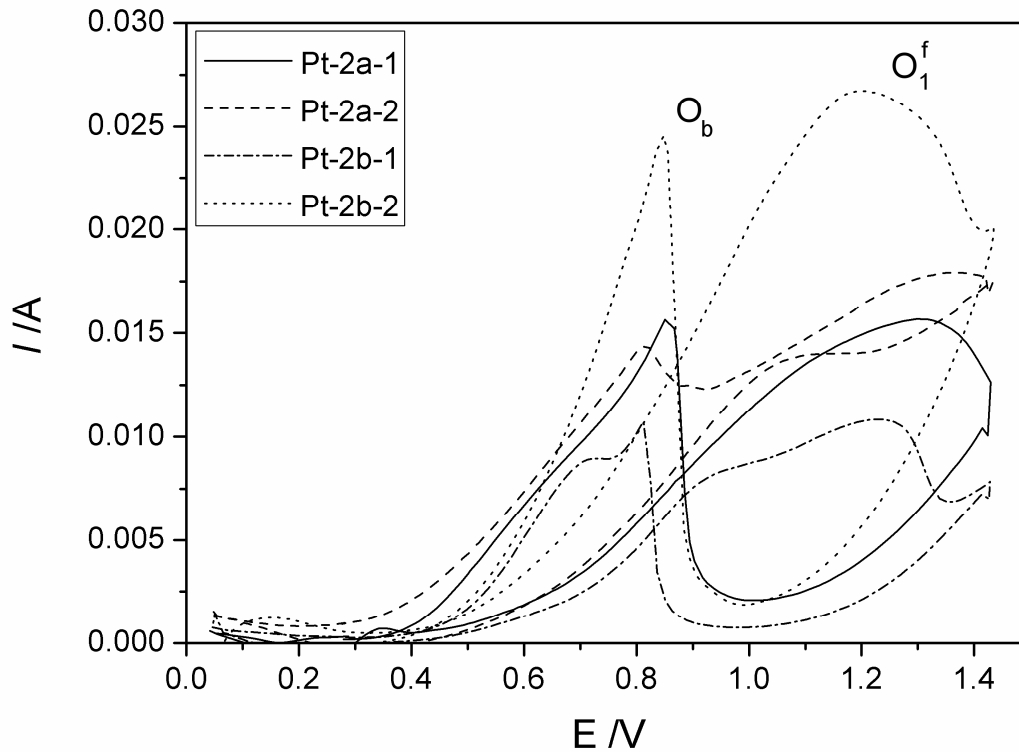


Abb. 5.29 Korrigierte Zyklovoltammogramme der Pt-2-Kompositelektroden.

Des Weiteren sind die erreichten Ströme deutlich geringer als bei den Pt-1-Elektroden (Tab. 5.8) und die Entfernung der Stabilisatoren scheint keinen wesentlichen Einfluss zu haben. Das Verhältnis zwischen den Strömen der beiden Durchläufe ist wieder relativ gering.

Tab. 5.8 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, das Verhältnis der Spitzenströme (I^f/I^b), die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$ und der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} .

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I^f/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	$E(O^b)$ /V	$I^b/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	I^f/I^b	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}
Pt-2a-1	1.30	127	0.85	127	1.00	0.123	119
Pt-2a-2	1.06	63	0.81	66	0.95	0.218	188
Pt-2b-1	1.23	86	0.87	84	1.02	0.127	49
Pt-2b-2	1.20	125	0.85	114	1.10	0.214	52

Die Erklärungen lassen sich zu einem Teil aus den Daten in Tab. 5.9 schließen. Die gemessenen

absoluten Ströme sind sämtlich sehr hoch, da viel Platin auf den MWCNT-Schichten vorlag. Aufgrund des Schichtwiderstands sind die Potentiale, die benötigt werden, um Katalyse auf der gesamten Ausdehnung der Schicht stattfinden zu lassen, bis auf Elektrode Pt-2b-1 deutlich über dem Potential des Strommaximums. Dies bedeutet, dass sich mit steigender Spannung der Bereich auf der MWCNT-Schicht, auf dem Katalyse stattfindet, stetig ausweitet. Daher wird laufend neue Katalysatoroberfläche erschlossen, die noch nicht mit Hydroxyradikalen oder Sauerstoff belegt ist. So verzögert sich die Ausbildung eines Maximums und dieses wird zu höheren Potentialen verschoben. Gleichzeitig wird dadurch der maximal erreichte Strom erheblich limitiert. Dies gilt in extremer Form für die Elektrode Pt-2a-2, die eine Schichtspannung von 2.57 V aufweist. Damit ergibt sich auch der Grund für die anhaltend hohen Ströme, die diese Elektrode aufweist. Die aktive Oberfläche weitet sich bis zum Umkehrpunkt des Spannungsverlaufs ständig aus. Aufgrund des relativ hohen Widerstandes ist davon auszugehen, dass die gesamte Oberfläche nicht einmal bei maximaler Spannung aktiv ist. Direkt nach dem Umkehrpunkt wird zudem der vom Kontakt am weitesten entfernte Teil der gerade noch aktiven Oberfläche wieder deaktiviert, weil der Strom aufgrund des hohen Widerstandes sehr gering ist. So bleibt die Katalysatoroberfläche dort mit den Kohlenstoffadsorbaten erhalten und diese können im folgenden anodischen Durchlauf oxidiert werden.

Der Potentialverlauf von Elektrode Pt-2b-1 hängt mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nur gering mit dem Widerstand der MWCNT-Schicht zusammen, da dieser durch die Kombination einer gut leitfähigen Schicht mit einer etwas geringeren Platinbelegung deutlich weniger limitierend wirkt. Daher ist der Grund in der Form des Platinkatalysators zu suchen. Die Pt-NPs sind bei dieser Elektrode äußerst stark agglomeriert und zudem sehr unregelmäßig geformt und polydispers. Es gibt in der Literatur drei mögliche Ansätze zur Erklärung. Zum Einen ist ein Einfluss der Größe und Zusammenstellung der Kristallebenen auf der Oberfläche der NPs möglich, da die niedrig indizierten Ebenen unterschiedliche Aktivitäten zeigen.^[42, 43] Daher könnte es zwei konkurrierende Populationen an Größen oder Kristallflächen geben, die zu verschiedenen Maximapositionen führen. Möglich ist auch ein Einfluss von Defekten. Da Hydroxyradikale besser an Defekten adsorbieren, kann die Kohlenstoffmonoxidadsorption an Oberflächen mit der richtigen Kombination von Defekten und angrenzenden Flächen bei niedrigeren Potentialen erfolgen als an reinen Flächen. Die Menge der Defekte kann dabei auch von der Partikelgröße abhängen.^[21, 44] Schließlich ist auch ein Einfluss der Pt-NP-Agglomeration auf die Position der Strommaxima möglich. Hier wurden Verschiebungen um ~80 mV beobachtet.^[20]

Tab. 5.9 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$, der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} , Schichtspannung E_{sq} und Verhältnis aus der Schichtspannung und dem Potential des Strommaximums im anodischen Durchlauf $E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$.

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I(O_1^f)$ /mA	$E(O^b)$ /V	$I(O^b)$ /mA	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}	$I^f \cdot R_{\text{sq}} = E_{\text{sq}}$ /V	$E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$
Pt-2a-1	1.30	15.69	0.85	15.62	0.123	119	1.87	1.44
Pt-2a-2	1.06	13.67	0.81	14.46	0.218	188	2.57	2.42
Pt-2b-1	1.23	10.84	0.87	10.62	0.127	49	0.53	0.43
Pt-2b-2	1.20	26.80	0.85	24.47	0.214	52	1.39	1.16

5.4.4.3. Zyklovoltammetrie an Fe₁₃Pt₈₇-Kompositelektroden (FePt-1)

Die Ergebnisse der FePt-1-Kompositelektroden sind im Vergleich zu den Pt-Kompositelektroden durchgehend sehr gut (Abb. 5.30).

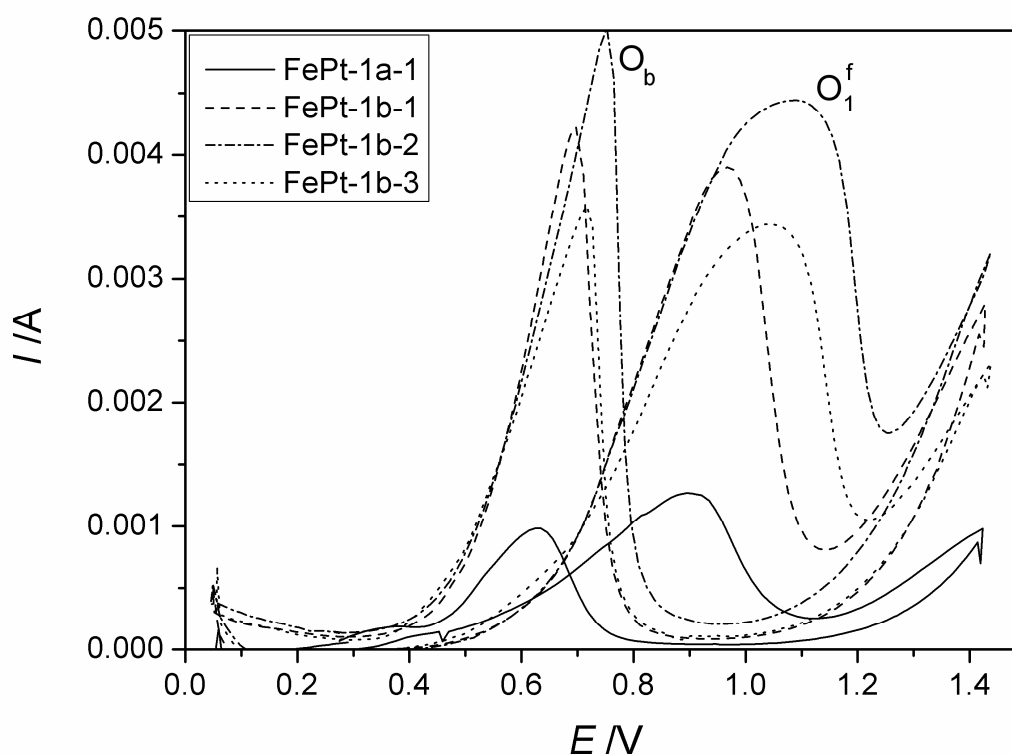


Abb. 5.30 Korrigierte Zyklovoltammogramme der FePt-1-Kompositelektroden.

Die Entfernung der Stabilisatoren hat wieder einen positiven Einfluss auf die erreichten Massenströme (Tab. 5.10). Die absolute Menge an vorliegendem Platin ist niedrig und die

Tendenz zur Agglomeration ist ebenfalls gering. Diese günstigen Eigenschaften und das Vorhandensein des Eisenanteils ermöglichen das Erreichen von hohen Strömen trotz der Behinderung durch den Flächenwiderstand. Das Verhältnis der Stromspitzen von anodischem und kathodischen Durchlauf ist nicht relevant erhöht. Die leichte Verschiebung der Maxima der Elektroden FePt-1b-2 und FePt-1b-3 fällt mit gering erhöhten Werten für die Schichtspannung zusammen. Es ist davon auszugehen, dass auch die Leistung dieser Elektroden durch den Schichtwiderstand begrenzt wird.

Tab. 5.10 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, das Verhältnis der Spitzenströme (I^f/I^b), die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$ und der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} .

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I^f/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	$E(O^b)$ /V	$I^b/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	I^f/I^b	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}
FePt-1a-1	0.90	170	0.63	131	1.30	0.007	131
FePt-1b-1	0.97	282	0.69	304	0.93	0.014	92
FePt-1b-2	1.08	240	0.75	269	0.89	0.019	136
FePt-1b-3	1.04	188	0.71	196	0.96	0.018	137

Tab. 5.11 Potential und Strom der Maxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$, der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} , Schichtspannung E_{sq} und Verhältnis aus der Schichtspannung und dem Potential des Strommaximums im anodischen Durchlauf $E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$.

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I(O_1^f)$ /mA	$E(O^b)$ /V	$I(O^b)$ /mA	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}	$I^f \cdot R_{\text{sq}} = E_{\text{sq}}$ /V	$E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$
FePt-1a-1	0.90	1.27	0.63	0.98	0.007	131	0.17	0.18
FePt-1b-1	0.97	3.91	0.69	4.22	0.014	92	0.36	0.37
FePt-1b-2	1.08	4.45	0.75	5.00	0.019	136	0.61	0.56
FePt-1b-3	1.04	3.43	0.71	3.58	0.018	137	0.47	0.45

5.4.4.4. Zykl voltammetrie an Fe₃₃Pt₆₇-Kompositelektroden (FePt-2)

Die absoluten Spitzenströme dieser Elektroden sind aufgrund der geringen Beladung ebenfalls gering. Entsprechend wirken sich die Schichtwiderstände nicht auf die Maxima aus und diese sind weder verschoben, noch verbreitert (Abb. 5.31). Die erreichten Massenströme sind im Vergleich zu den Pt-Kompositelektroden gut und die Entfernung der Stabilisatoren erhöht den Massenstrom auch hier (Tab. 5.12). Unter diesen Umständen ist jetzt auch das Verhältnis der Spitzenströme im anodischen und kathodischen Durchlauf aufgrund des Eisengehalts und der

effektiveren Entfernung des Kohlenstoffmonoxids verbessert.

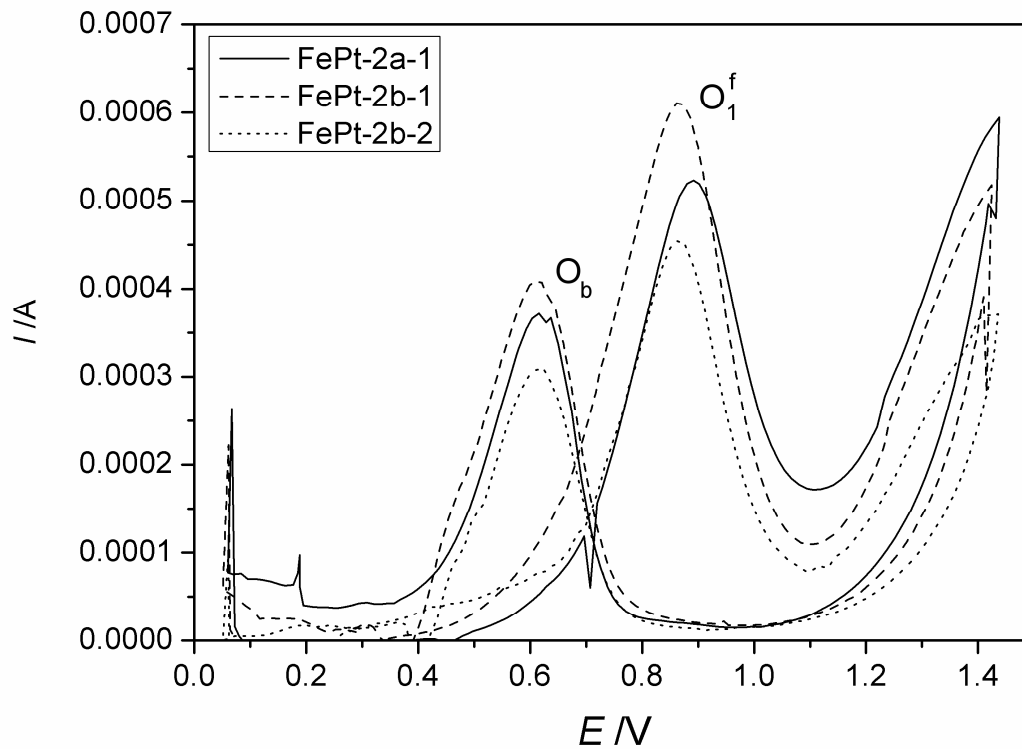


Abb. 5.31 Korrigierte Zyklovoltammogramme der FePt-2-Kompositelektroden.

Tab. 5.12 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, das Verhältnis der Spitzenströme (I^f/I^b), die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$ und der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} .

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I^f/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	$E(O^b)$ /V	$I^b/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	I^f/I^b	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}
FePt-2a-1	0.89	105	0.62	75	1.41	0.005	166
FePt-2b-1	0.86	169	0.61	113	1.49	0.004	110
FePt-2b-2	0.87	169	0.62	114	1.48	0.003	92

Tab. 5.13 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$, der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} , Schichtspannung E_{sq} und Verhältnis der Schichtspannung und des Potentials des Strommaximums im anodischen Durchlauf $E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$.

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I(O_1^f)$ /mA	$E(O^b)$ /V	$I(O^b)$ /mA	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}	$I^f \cdot R_{\text{sq}} = E_{\text{sq}}$ /V	$E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$
FePt-2a-1	0.89	0.52	0.62	0.37	0.005	166	0.09	0.10
FePt-2b-1	0.86	0.61	0.61	0.41	0.004	110	0.07	0.08
FePt-2b-2	0.87	0.46	0.62	0.31	0.003	92	0.04	0.05

5.4.4.5. Zyklovoltammetrie an Fe₄₀Pt₆₀-Kompositelektroden (FePt-3)

Die FePt-3-Kompositelektroden zeigen wiederum sehr gute Spitzenströme im Vergleich zu den Pt-Kompositelektroden, jedoch sind die Strommaxima verbreitert und zu höheren Potentialen verschoben (Abb. 5.32).

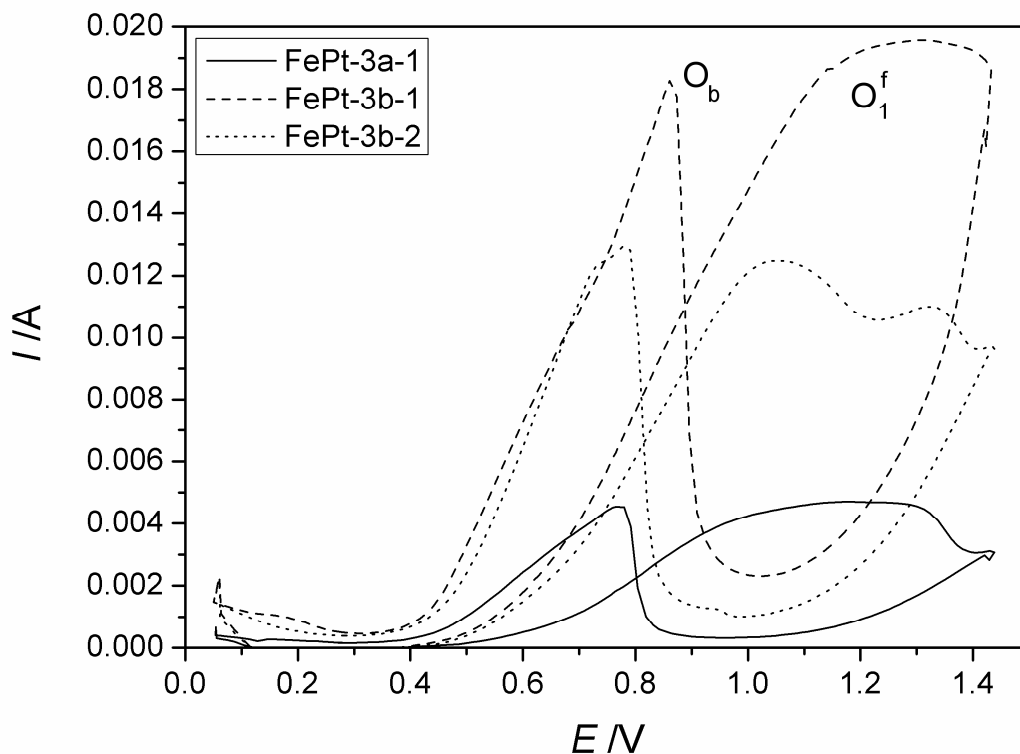


Abb. 5.32 Korrigierte Zyklovoltammogramme der FePt-3-Kompositelektroden.

Die Erklärung ist wiederum die Limitierung durch den Schichtwiderstand (Tab. 5.15). Zudem zeigt die Elektrode FePt-3b-2 ein ähnliches Verhalten wie die Elektrode Pt-2b-1. Die NPs der

Elektrode FePt-3b-2 sind nur wenig agglomeriert, aber polydispers und dies scheint die Erklärung für die Ausbildung der Doppelpmaxima zu sein. I_f/I_b ist deutlich geringer als es für den hohen Eisenanteil zu erwarten wäre, dies ist ebenfalls mit der Limitierung durch den Schichtwiderstand zu begründen.

Tab. 5.14 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, das Verhältnis der Spitzenströme (I^f/I^b), die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$ und der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} .

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I^f/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	$E(O^b)$ /V	$I^b/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}	I^f/I^b	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}
FePt-3a-1	1.18	195	0.53	188	1.04	0.024	304
FePt-3b-1	1.31	310	0.62	289	1.07	0.063	77
FePt-3b-2	1.05	228	0.54	237	0.96	0.055	87

Tab. 5.15 Potential und Strom der Strommaxima im anodischen ($E(O_1^f)$, I^f) und kathodischen ($E(O^b)$, I^b) Durchlauf, die Masse des Platins auf dem Si/SiO₂-Träger $m(\text{Pt})$, der Schichtwiderstand der Elektrode R_{sq} , Schichtspannung E_{sq} und Verhältnis der Schichtspannung und des Potentials des Strommaximums im anodischen Durchlauf $E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$.

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$I(O_1^f)$ /mA	$E(O^b)$ /V	$I(O^b)$ /mA	$m(\text{Pt})$ /mg	R_{sq} / Ω_{sq}	$I^f \cdot R_{\text{sq}} = E_{\text{sq}}$ /V	$E_{\text{sq}}/E(O_1^f)$
FePt-3a-1	1.18	4.71	0.53	4.55	0.024	304	1.43	1.21
FePt-3b-1	1.31	19.58	0.62	18.25	0.063	77	1.51	1.15
FePt-3b-2	1.05	12.50	0.54	13.00	0.055	87	1.09	1.04

5.4.4.6. Vergleich der Zyklovoltammetrieergebnisse

Die hier erhaltenen Ergebnisse liegen im Bereich des industriellen Standards von Pt-NPs in amorphem Kohlenstoff (Pt/C (E-Tek)), liegen jedoch noch unter schon erreichten Werten für ähnliche Pt/SWCNT-Komposite (Tab. 5.16). Die Funktionalisierung der MWCNTs mit den NPs kann also durchaus als erfolgreich angesehen werden. Es gilt jedoch, die limitierenden Faktoren der Agglomeration der Partikel und des Widerstandes des Substrates zu beseitigen, um das volle Potential der NP-Kompositelektroden nutzen zu können.

Tab. 5.16 Ergebnisse der temperaturbehandelten NP-Kompositelektroden im Vergleich zu ~ 3 nm Pt-NPs in amorphem Kohlenstoff (Pt/C (E-Tek), Vulcan XC-72R) und ~ 3 nm Pt-NPs auf SWCNTs (Pt/SWCNTs) unter identischen Bedingungen (0.5 M H₂SO₄, 0.5 M MeOH).^[13]

Elektrode #	$E(O_1^f)$ /V	$\dot{I}/m(\text{Pt})$ /mA mg^{-1}
Pt-1b	1.00	230
Pt-2b	1.22	106
FePt-1b	1.03	237
FePt-2b	0.87	169
FePt-3b	1.18	269
Pt/C (E-Tek)	0.86	~400
Pt/SWCNTs	0.90	~900

5.4.5. Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Methanoxidation

5.4.5.1. Zykelvotammetrie

Die Theorie sagt für eine rein diffusionsgehemmte Reaktion keine Änderung der Potentiallagen der Stromspitzen und einen Anstieg des Spitzenstroms mit der Wurzel der Potentialerhöhungsgeschwindigkeit $\nu^{1/2}$ voraus, während bei zusätzlicher Durchtrittshemmung eine Änderung der Potentiallage mit der Potentialerhöhungsgeschwindigkeit und ein weniger erhöhter Spitzenstrom auftritt. Die Zykelvotammogramme wurden für alle Elektroden mit $\nu = 50$ mV/s und $\nu = 100$ mV/s aufgenommen. Alle Elektroden zeigten einen Potentialanstieg des Strommaximums im anodischen Durchlauf, während eine Erhöhung des Stromes um den Faktor $2^{1/2}$ nicht erreicht wurde. Im Mittel über alle Elektroden erhöhte sich das Potential des Strommaximums um *ca.* 5 % während der Spitzenstrom um *ca.* 17 % anstieg. Ein Unterschied zwischen den Pt- und FePt-Kompositelektroden war nicht vorhanden. Damit ist von einer Durchtrittshemmung auszugehen. Genauere Einblicke bietet die Auswertung der EIS-Spektren.

5.4.5.2. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Alle Elektroden wurden mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse bei niedrigen Frequenzen starken Schwankungen unterlagen, besonders wenn die absoluten Ströme gering waren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei niedrigen Strömen Änderungen im System, z.B. durch Blasenbildung und -ablösung, eine sehr große Abweichung verursachen können. Bei kleineren Frequenzen und damit längeren Messungen ist das Auftreten einer solchen Änderung während der Messung wahrscheinlicher und die Daten werden verfälscht.^[16] Exemplarisch werden die

Daten einer Pt(10 nm)- und einer Fe₄₀Pt₆₀-Elektrode gezeigt, die relativ hohe absolute Ströme aufwiesen. Sie sind repräsentativ für das Verhalten der anderen Elektroden.

Die Auswertung erfolgte mit dem Ersatzschaltbild aus Abb. 5.33. Dieses enthält zunächst den Elektrolytwiderstand R_E in Serie mit einem CPE Q_{ad} , das wiederum parallel zu dem Widerstand R_{ad} geschaltet ist. Q_{ad} und R_{ad} repräsentieren die schon unter 5.3.3 diskutierte Adsorption von Wasserstoff, die zu einem einfachen kapazitiven Halbkreis bei hohen Frequenzen führt. Dieser Vorgang ist im Vergleich zur Adsorption und Oxidation von Methanol sehr schnell und hat sehr wenig Einfluss auf diese. Andersherum gilt das Gleiche.^[17]

Die eigentliche Methanolveroxidation ist in diesem Ersatzschaltkreis in zwei Teilschritte unterteilt. Diese repräsentieren grob zwei Teilschritte der Oxidation, die je nach angelegtem Potential unterschiedliches Gewicht haben. Die Adsorption von Methanol und anschließende Dehydrogenierung werden durch das CPE Q_D und den Widerstand R_∞ beschrieben. Parallel dazu beschreiben der Widerstand R_0 und die Induktivität L die Oxidation von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid, beschleunigt durch adsorbierte Hydroxyradikale.^[37, 45]

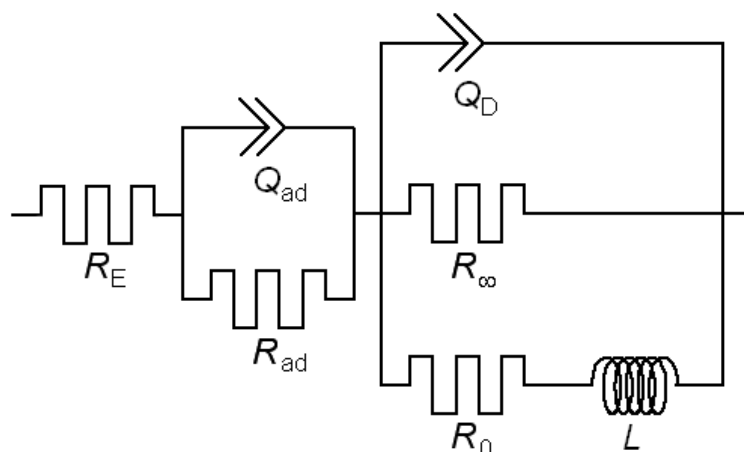


Abb. 5.33 Ersatzschaltkreis für die Methanolveroxidation.

5.4.5.3. Methanolveroxidation an Elektrode Pt-2b-2

Die NYQUIST-Diagramme in Abhängigkeit von der Spannung sind in Abb. 5.34 (a) und 5.35 zu sehen. Die Bode-Plots dazu sind in Abb. 5.34 (b) und (c) gezeigt. Die entsprechenden Werte aus der Anpassung des Ersatzschaltkreises sind in Tab. 5.18 aufgelistet. Der Elektrolytwiderstand sowie die Parameter der Wasserstoffadsorption bleiben bis auf einen leichten Abfall der Kapazität von Q_{ad} konstant. Das CPE verhält sich durchgehend quasi als purer Kondensator. Die Kapazität von Q_{ad} liegt mit $\sim 4 \mu\text{F cm}^{-2}$ niedriger als der Literaturwert von $27.9 \mu\text{F cm}^{-2}$.^[15]

Der zugehörige Halbkreis ist auf Grund des geringen Durchtrittswiderstandes sehr klein und nur in Abb. 5.34(a) am Ursprung der Impedanzspektren zu erkennen. Auffällig ist wiederum der hohe Elektrolytwiderstand von $\sim 22 \Omega \text{ cm}^2$.

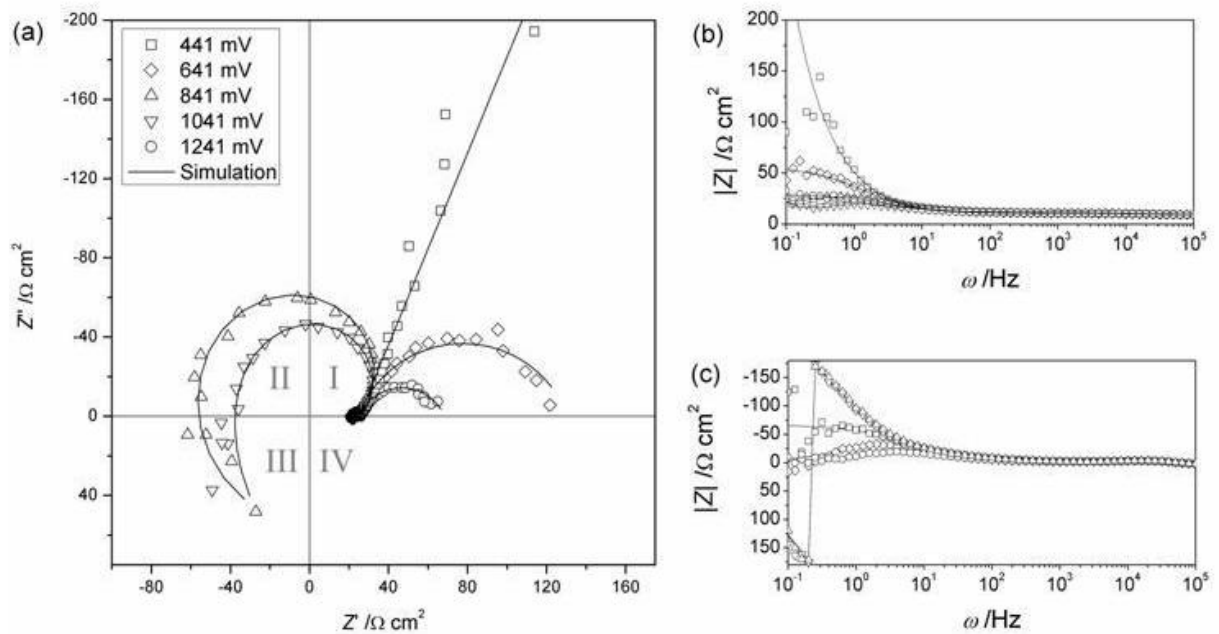


Abb. 5.34 NYQUIST-Diagramm (a) und BODE-Plots für den Gesamtwiderstand (b) und den Phasenwinkel (c) der Elektrode Pt-2b-2 bei verschiedenen Potentialen inklusive der Simulationen nach Abb. 5.33.

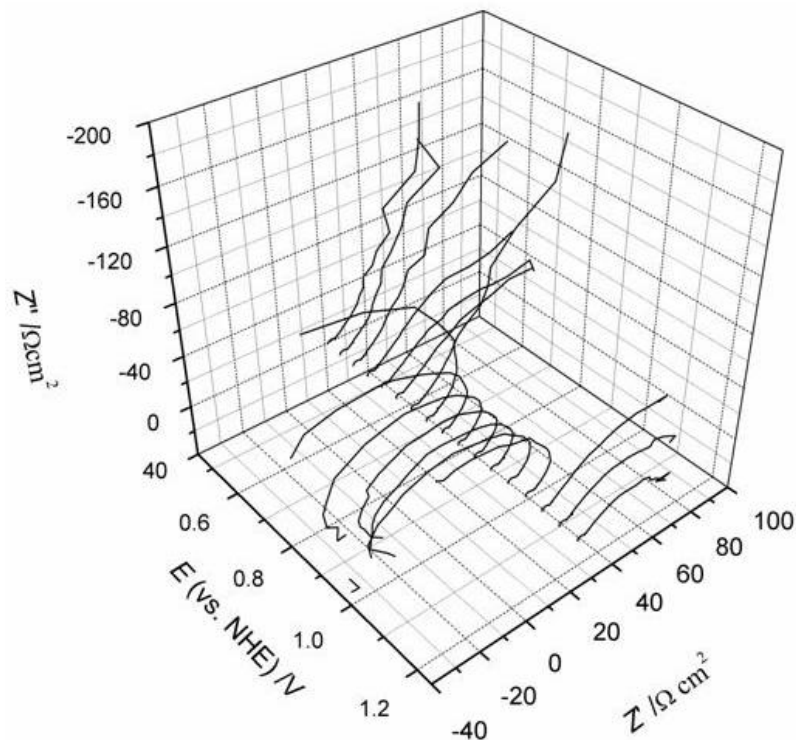


Abb. 5.35 Entwicklung des NYQUIST-Diagramms der Elektrode Pt-2b-2 in Abhängigkeit von der Spannung.

Die Prozesse der Methanoloxidation sind anhand der weiteren Parameter interpretierbar. Bei niedrigen Potentialen ist zunächst der Aufbau der Doppelschicht und die Adsorption und anschließende Dehydrogenierung von Methanol dominierend. Der Durchtrittswiderstand R_{∞} dieses Prozesses sinkt bis zu einem Potential von 641 mV. Dies bedeutet eine Erhöhung des Anstiegs der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Potential.^[13] In der Literatur wird häufig eine pseudoinduktive Komponente bei sehr niedrigen Frequenzen im vierten Quadranten beobachtet, die hier jedoch nicht nachvollzogen werden kann. Diese wird der Oxidation von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid ohne Beteiligung von adsorbierten Hydroxyradikalen zugeordnet.^[45]

Es folgt ein kurzer Übergang mit einem erheblichen Anstieg von R_{∞} , der aber aufgrund des Umklappens des Spektrums in den zweiten Quadranten auftritt (Abb. 5.34). Entsprechend ist R_{∞} nun negativ und sein absoluter Wert sinkt zunächst wieder mit ansteigendem Potential. Zusätzlich ist jetzt jedoch eine pseudoinduktive Komponente erkennbar, die den weiteren Verlauf des Spektrums nach Abschluss des Halbkreises von Q_D beschreibt. Dieser Teil des Spektrums wandert nun zunehmend in den dritten Quadranten. Dies ist gut durch den Sprung im Phasenwinkel im entsprechenden BODE-Plot (Abb. 5.33(c)) von -180° zu $+180^\circ$ zu erkennen. Dies geschieht bei 841 und 1041 mV bei ~ 0.4 Hz. Der zu Grunde liegende Prozess ist die Oxidation von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid, die durch die bei diesen Potentialen entstehenden Hydroxyradikaladsorbate deutlich beschleunigt wird. Die Beschleunigung zeigt sich durch eine Abnahme der Induktivität L .^[45] Darauf folgend kommt es zu einem erneuten Umklappen des Spektrums in den ersten Quadranten des NYQUIST-Diagramms bei 1141 mV. Bei diesem Potential kann adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid nach Gl. 5.72 direkt mit Wasser oxidiert werden, da sich das Potential dem Bereich der Sauerstoffentwicklung nähert.^[11] Adsorbierte Hydroxyradikale sind nicht mehr notwendig und entsprechend verschwindet der pseudoinduktive Anteil. Bis hier entspricht das Verhalten vollständig der Literatur und den dort angegebenen Potentialen für die Änderung des dominierenden Prozesses bei ~ 750 mV^[13] und ~ 1150 mV^[11]. Die gefundenen Widerstände lassen sich aufgrund der variierenden Methoden zur Bestimmung der Oberfläche nur schwer vergleichen. Eine direkte Gegenüberstellung ist zudem nur für genau gleiche Bedingungen möglich. Die Werte liegen aber ebenfalls im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte mit dem Unterschied, dass die Reaktion bei den hier verwendeten Elektroden relativ spät einzusetzen scheinen und der Durchtrittswiderstand R_{∞} erst relativ spät zu sinken beginnt. Dies wird wieder den geringen absoluten Strömen, besonders bei niedrigen Potentialen, und den damit verbundenen Problemen zugerechnet.

Eine auffällige Abweichung von der Literatur stellt jedoch die Entwicklung der

Parameter des CPE des Durchtritts Q_D und α_D dar. Der absolute Wert für die Kapazität bei einem angenommenem α_D von eins liegt mit einigen mF cm^{-2} um den Faktor ~ 100 höher als $7\text{-}9 \mu\text{F cm}^{-2}$, die für PtRu/C-Katalysatorpartikel unter sonst gleichen Bedingungen bestimmt wurden.^[45] Hier ist jedoch wieder die Art der Oberflächenbestimmung zu beachten. In der zitierten Veröffentlichung wurde mit einer durch die Methode von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) bestimmten Oberfläche von $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ gerechnet, während hier von einer elektrochemisch aktiven Oberfläche (EAO) von $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ausgegangen wird. Da die hier erhaltenen absoluten Werte also durch eine deutlich kleinere Oberfläche geteilt wurden, sind die Werte erst unter Einbeziehung dieses Faktors ähnlich. Der Parameter α_D ist zunächst deutlich kleiner als die Literaturwerte von ca. 0.9 .^[23] Dies weist auf eine erhöhte Inhomogenität der Oberfläche oder eine erhöhte Dispersion der Zeitkonstanten hin. Zusätzlich ist Q_D und meist auch α_D in der Literatur jedoch über den gesamten untersuchten Potentialbereich konstant, während sie sich hier deutlich ändern.^[23, 45] Q_D steigt zunächst bis zu einem Potential von 1091 mV erheblich an, während α_D sinkt und schließlich sehr niedrige Werte annimmt. Danach steigen beide Werte wieder auf ihre Anfangswerte. Es scheint sich auf Grund der Diskrepanz zur Literatur nicht um ein aus der Reaktion begründetes Phänomen zu handeln. Vielmehr wurden ähnliche Änderungen in der Literatur durch Elektrolyteffekte bei porösen Elektroden^[16] oder PtSn/C^[9] erreicht. Bei den porösen Elektroden steigen C_D und α_D mit steigender Elektrolytkonzentration bis zu einem Maximum. Als Begründung dient der hohe Innenwiderstand der Poren bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen, der dazu führt, dass nur die oberen fünf Prozent des Katalysatorvolumens genutzt werden. Die Eindringtiefe der aktiven Katalysatoroberfläche steigt so mit steigender Elektrolytkonzentration. Die Betrachtung des PtSn/C Systems erweitert das Konzept um den Einfluss des angelegten Potentials. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen hat ein ansteigendes Potential keinen Einfluss auf C_D . Bei niedrigen Konzentrationen und damit wieder geringer Eindringtiefe der aktiven Katalysatoroberfläche in das Volumen des Katalysators steigt C_D jedoch mit dem angelegten Potential, was wiederum auf eine Erhöhung der aktiven Oberfläche hinweist. Ähnliche Überlegungen über die Ausbreitung der aktiven Oberfläche über die laterale Ausdehnung des mit MWCNTs belegten Si/SiO₂-Trägers wurden schon unter 5.3.4.2 angestellt. Die Ergebnisse der EIS können in der gleichen Art interpretiert werden. Die aktive Oberfläche und damit die Kapazität der Doppelschicht steigt, während die Oberfläche zugleich heterogener wird. Dies liegt am unterschiedlichen Widerstand zwischen den einzelnen Katalysatorpartikeln und dem Ableitungskontakt und verursacht eine Dispersion der Zeitkonstanten des Durchtritts. Die abschließende Wiederherstellung der Ursprungswerte weist auf die Passivierung der

Oberfläche durch Oxidbildung und einen geringeren Einfluss des Schichtwiderstandes auf Grund der höheren Spannung hin.

Tab. 5.17 Parameter der einzelnen Elemente aus dem Ersatzschaltbild für die Elektrode Pt-2b-2: Angelegtes Potential E , Elektrolytwiderstand R_E , Parameter des CPEs Q_{ad} der Wasserstoffadsorption Q_{ad} und α_{ad} , zugehöriger Durchtrittswiderstand R_{ad} , Parameter des CPEs Q_D des Durchtritts der Methanoloxidation Q_D und α_D , zugehöriger Durchtrittswiderstand R_∞ , Widerstand des pseudoinduktiven Zweigs R_0 und die zugehörige Induktivität L .

E /mV	R_E / Ωcm^2	$Q_{ad} (\cdot 10^{-6})$ / $s^\alpha \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$	α_{ad}	R_{ad} / Ωcm^2	$Q_D (\cdot 10^{-3})$ / $s^\alpha \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$	α_D	R_∞ / Ωcm^2	R_0 / Ωcm^2	L /H cm^2
441	22.02	5.82	0.97	3.02	2.37	0.75	-	-	-
491	21.54	4.81	0.99	3.17	2.37	0.75	-	-	-
541	21.39	4.07	1.00	3.14	2.62	0.71	1674.4	-	-
591	21.38	3.65	1.00	3.11	2.21	0.73	175.8	-	-
641	21.37	4.46	1.00	3.13	2.30	0.77	106.2	-	-
691	21.46	4.39	0.99	3.19	2.36	0.77	142.1	-	-
741	21.69	4.94	0.99	3.20	2.91	0.71	68769.8	-	-
791	21.77	4.96	0.98	3.18	4.51	0.63	-109.2	28.18	190.49
841	22.03	4.97	0.98	3.14	5.76	0.59	-58.1	22.26	126.88
891	22.38	4.89	1.00	2.56	7.32	0.55	-41.1	33.02	98.37
941	22.58	2.76	1.05	2.71	7.95	0.55	-36.7	27.58	92.33
991	22.56	5.47	0.98	3.08	7.34	0.58	-39.1	27.49	94.97
1041	22.75	2.67	1.00	3.20	7.78	0.57	-41.5	52.46	85.90
1091	22.86	0.81	1.00	2.58	0.16	0.46	-29.0	124.70	28.37
1141	22.17	7.86	0.93	3.42	4.29	0.70	108.6	-	-
1191	22.02	2.87	1.00	2.92	3.82	0.71	66.0	-	-
1241	22.02	2.87	1.00	2.92	3.11	0.75	43.4	-	-

5.4.5.4. Methanoloxidation an Elektrode FePt-3b-2

Zum Vergleich mit der reinen Pt-Kompositelektrode wurde eine FePt-Elektrode mit hohem Eisengehalt gewählt. Dominiert der bifunktionelle Mechanismus, die Erleichterung der CO-Oxidation durch vermehrt adsorbierte Hydroxyradikale, sollte ein früheres Einsetzen der durch adsorbierte Hydroxyradikale beschleunigten CO Oxidation ab 750 mV beobachtbar sein. Bestimmt dagegen der Ligandeneffekt, die schwächeren Bindung des CO an die Katalysatoroberfläche, die Methanoloxidation, ist ein höherer Strom bei Potentialen unter 650 mV zu erwarten. Aufschluss darüber geben die Abb. 5.36 und 5.37 sowie Tab. 5.18.

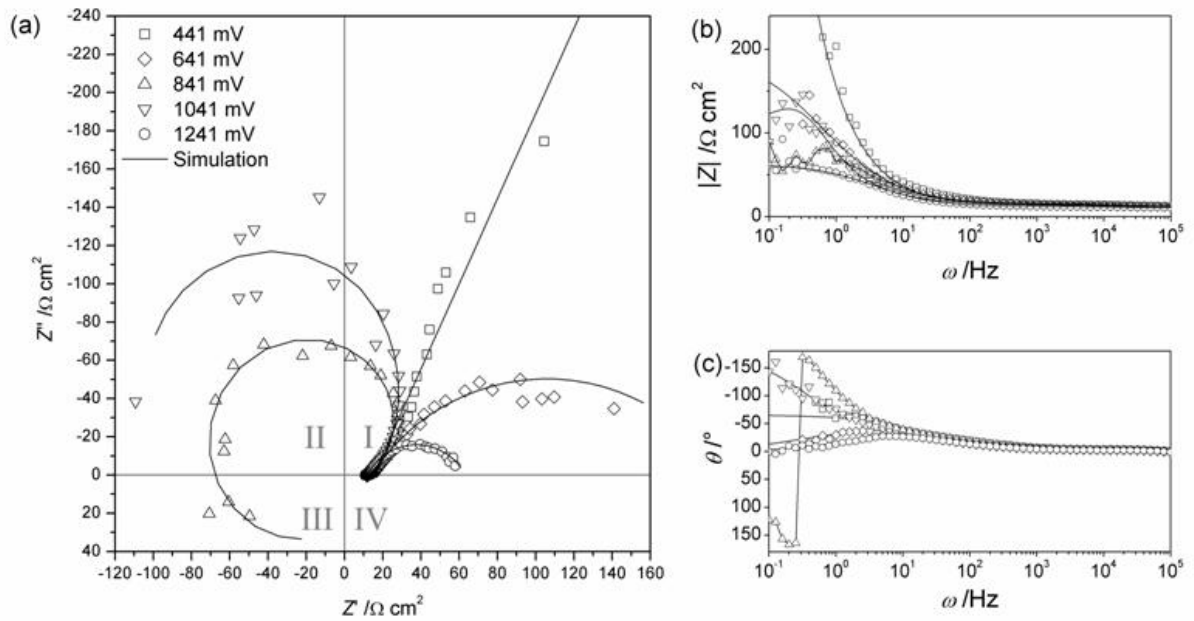


Abb. 5.36 Nyquist-Diagramm (a) und BODE-Plots für den Gesamtwiderstand (b) und den Phasenwinkel (c) der Elektrode FePt-3b-2 bei verschiedenen Potentialen inklusive der Simulationen nach Abb. 5.33.

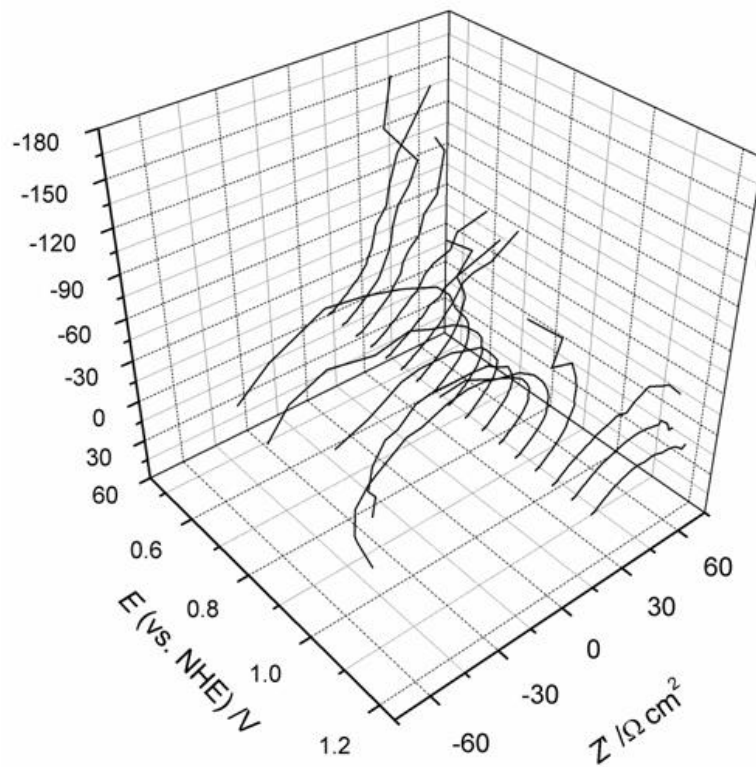


Abb. 5.37 Entwicklung des Nyquist-Diagramms der Elektrode FePt-3b-2 in Abhängigkeit von der Spannung.

Das generelle Verhalten der Parameter der Elemente entspricht exakt dem für die Pt-Kompositelektrode. Q_{ad} ist ungefähr halb so groß wie bei der Pt-Kompositelektrode und nimmt ebenfalls ab. Auch die Entwicklung bei Q_D ist gleich, jedoch wird das Maximum etwas früher erreicht. Die Werte der Parameter sind im Großen und Ganzen sehr ähnlich. Der Beginn der CO-Oxidation durch adsorbierte Hydroxyradikale beginnt 50 mV früher als bei der Pt-Kompositelektrode, was als Hinweis auf den bifunktionellen Mechanismus interpretiert werden kann. Der Ligandeneffekt ist jedoch nicht zu beobachten, da die absoluten Ströme im Spannungsbereich unter 650 mV relativ gering sind und daher zu schlecht interpretierbaren Impedanzspektren führen. Ein weiterer Grund für die geringen Unterschiede kann die Ausbildung einer Platinhaut in Kombination mit einem geringen Eisenanteil im Kern der Partikel sein. Ist der Eisenanteil auf der Oberfläche der Partikel z.B. in Form einer Eisenoxidschicht besonders groß, wovon auszugehen ist, so wird der Eisenanteil in den Partikeln durch die oxidative Entfernung dieser Schicht deutlich gesenkt. Der Unterschied zu den Platinpartikeln fällt dann im Mechanismus deutlich geringer aus.

Tab. 5.18 Parameter der einzelnen Elemente aus dem Ersatzschaltbild für die Elektrode FePt-3b-2: Angelegtes Potential E , Elektrolytwiderstand R_E , Parameter des CPEs Q_{ad} der Wasserstoffadsorption Q_{ad} und α_{ad} , zugehöriger Durchtrittswiderstand R_{ad} , Parameter des CPEs Q_D des Durchtritts der Methanoxidation Q_D und α_D , zugehöriger Durchtrittswiderstand R_{∞} , Widerstand des pseudoinduktiven Zweigs R_0 und die zugehörige Induktivität L .

E /mV	R_E / $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{ad} (\cdot 10^{-5})$ / $s \alpha \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	α_{ad}	R_{ad} / $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_D (\cdot 10^{-3})$ / $s \alpha \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$	α_D	R_{∞} / $\Omega \text{ cm}^2$	R_0 / $\Omega \text{ cm}^2$	L /H cm^2
441	12.75	2.21	0.87	2.26	1.76	0.73	-	-	-
491	12.60	3.19	0.84	2.36	1.76	0.68	-	-	-
541	12.48	2.89	0.85	2.26	1.76	0.68	-	-	-
591	12.40	2.13	0.89	2.08	2.74	0.65	281.1	-	-
641	12.38	2.29	0.91	1.94	2.79	0.64	182.7	-	-
691	12.30	1.93	0.91	1.86	3.66	0.59	2081.2	-	-
741	12.29	1.94	0.92	1.75	4.59	0.55	-149.8	0.01	132.7
791	12.29	2.20	0.91	1.70	6.52	0.50	-67.0	10.01	88.0
841	12.27	1.40	0.96	1.48	7.43	0.49	-52.1	0.01	89.2
891	12.21	0.90	1.00	1.31	11.20	0.43	-34.9	26.64	65.8
941	12.12	1.11	1.00	1.22	13.80	0.41	-30.3	17.40	66.3
991	12.00	1.05	1.00	1.28	13.10	0.43	-34.2	28.61	72.5
1041	10.93	0.90	0.97	1.42	11.40	0.48	-45.4	92.30	57.7
1091	11.85	1.27	1.00	1.13	7.68	0.52	-75.2	335.00	58.1
1141	10.93	0.98	0.99	1.22	3.91	0.64	100.5	-	-
1191	10.94	1.21	0.98	1.18	2.90	0.69	62.8	-	-
1241	10.88	1.05	1.00	1.02	2.63	0.70	51.3	-	-

5.4.6. Zyklovoltammetrie in mit Sauerstoff gesättigter 0.5 M H₂SO₄

Die Zyklovoltammogramme der NP-Kompositelektroden enthalten ein Strommaximum im kathodischen Durchlauf (Abb. 5.38). Nach Abzug des Deckschichtdiagramms ergeben sich relativ schwache absolute Stromstärken von ca. 0.5 $\mu\text{A mg}^{-1}$.

Die Massenströme sind in Tab. 5.19 angegeben. Die FePt-Kompositelektroden zeigen sehr gute Werte im Vergleich zu den Pt-Kompositelektroden. Ein konsistenter Unterschied zwischen den Elektroden ohne und mit Stabilisator konnte nicht festgestellt werden, daher sind die Werte das Mittel über alle Elektroden der jeweiligen Sorte. Die Position des Spitzenstroms zeigt Schwankungen. Die gemessenen Werte liegen jedoch in der Nähe von Potentialen, die in der Literatur für ähnliche Bedingungen bekannt sind.^[46]

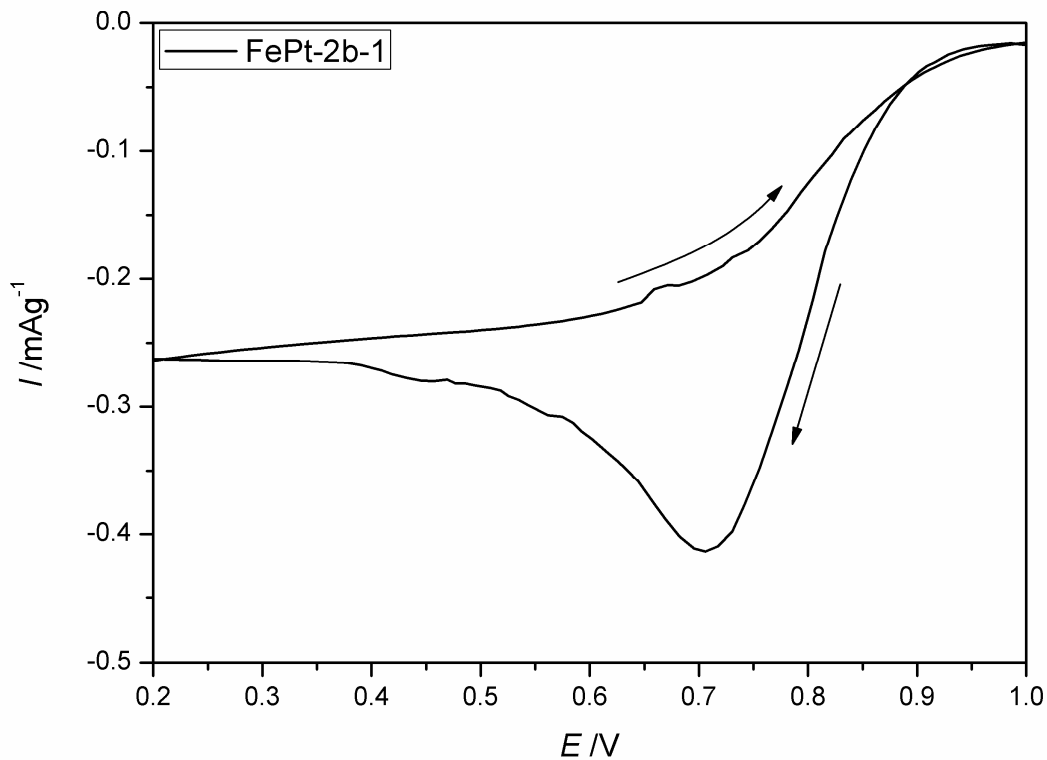


Abb. 5.38 Zyklovoltammogramm der Elektrode FePt-2b-1 in mit Sauerstoff gesättigter 0.5 M H₂SO₄.

Die Massenströme sind ein erneuter Hinweis auf die starke Agglomeration der Platinpartikel. Im Vergleich zu Literaturwerten in Perchlorsäure von 700 – 1300 mA mg^{-1} erscheinen die Werte zunächst sehr gering.^[46, 47] Die gleiche Elektrode liefert in Perchlorsäure jedoch bis zu dem Hundertfachen des Stromes in Schwefelsäure.^[10] Dies liegt an der konkurrierenden

Adsorption von Bisulfat und Sauerstoff auf der Katalysatoroberfläche.^[26] Im Vergleich zu Pt/Fe₃O₄-Nanopartikelelektroden in amorphem Kohlenstoff, die in Schwefelsäure einen Massenstrom von ~7 mA mg⁻¹ und in Perchlorsäure einen Massenstrom von ~700 mA mg⁻¹ aufweisen, sind Werte von 37.6 und 94.6 mA mg⁻¹ in Schwefelsäure allerdings sehr vielversprechend. Diese Ströme wurden jedoch bei FePt-Kompositelektroden mit sehr geringen Belegungen erreicht, so dass die Stromdichte bezogen auf die Elektrodenoberfläche recht gering ist. Es ist bekannt, dass selbst winzige Mengen an Platin die Sauerstoffreduktion katalysieren können. Das Potential der Elektroden bei höheren Belegungen muss sich daher noch zeigen. Der Schichtwiderstand hat indes keinen offensichtlichen Einfluss auf die Ergebnisse der Sauerstoffreduktion.

Tab. 5.19 Potential E und Spitzenstrom I des Strommaximums der Sauerstoffreduktion verschiedener NP-Kompositelektroden.

Elektrode #	E /V	$I/m(\text{Pt})$ /mA mg ⁻¹
Pt-1	0.69	14.1
Pt-2	0.74	4.1
FePt-1	0.68	37.6
FePt-2	0.61	94.6
FePt-3	0.78	13.2

5.5. Zusammenfassung

NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositelektroden wurden durch Anlagerung von verschiedenen Pt- und FePt-Nanopartikeln an MWCNT-Schichten auf Si/SiO₂-Trägern hergestellt. Die Ergebnisse zeigen vergleichbare Zusammensetzungen und Größen der Partikel mit den in Kapitel 4 erhaltenen Ergebnissen. Die Partikel neigen jedoch deutlich stärker zur Agglomeration. Als Verfahren für die Belegung der MWCNTs sollte daher eine Anlagerung der NPs nach der Synthese gewählt werden. Gleichzeitig sollten die Si/SiO₂-Träger nicht waagrecht in der NP-Lösung liegen, um ein Ausfallen schlecht stabilisierter NPs auf ihnen zu vermeiden. Die hier hergestellten NP-Kompositelektroden zeigen gute Massenaktivitäten für die Methanoxidation von bis zu 310 mA mg⁻¹. Diese Werte liegen im Bereich des industriellen Standards von 300-400 mA mg⁻¹ (Pt/C (E-Tek), Vulcan XC-72R). Es konnte sowohl durch die Zyklovoltammogramme als auch die Impedanzspektren gezeigt werden, dass der Massenstrom der Elektroden noch sehr stark von dem relativ hohen Schichtwiderstand von 130 +/- 60 Ω_{sq} limitiert wird. Hier muss Abhilfe durch ein Wachstum der MWCNTs auf einer leitenden

Schicht geschaffen werden, um den Schichtwiderstand weitestgehend zu eliminieren. Die Katalyse der Sauerstoffreduktion wird nicht durch den Schichtwiderstand limitiert, da die absoluten Ströme gering sind. Die hier gemessenen Massenströme sind sehr hoch und übersteigen in der Literatur bekannte Katalystorsysteme um ein Vielfaches. Obwohl noch eine Steigerung der Stromdichte nötig ist, zeigen die untersuchten Elektroden damit offensichtlich Potential sowohl für die Sauerstoffreduktionsreaktion als auch für die Methanoloxidation.

- [1] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [2] R. B. Ferguson, *Proc., Annu. Power Sources Conf.* 1969, 23, 11.
- [3] W. C. Thurber, *J. Eng. Ind.* 1968, 90, 261.
- [4] S. Greeley Richard, *Science* 2002, 295, 1235.
- [5] L. J. J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.* 2007, 37, 1383.
- [6] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 2001, 1, 133.
- [7] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 1987, 229, 395.
- [8] W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 3891.
- [9] A. S. Aricò, H. Kim, A. K. Shukla, M. K. Ravikumar, V. Antonucci, N. Giordano, *Electrochim. Acta* 1994, 39, 691.
- [10] C. Wang, H. Daimon, S. Sun, *Nano Lett.* 2009, 9, 1493.
- [11] R. Manoharan, J. B. Goodenough, *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 875.
- [12] P. Kim, H. Kim, J. B. Joo, W. Kim, I. K. Song, J. Yi, *J. Power Sources* 2005, 145, 139.
- [13] J. J. Wang, G. P. Yin, J. Zhang, Z. B. Wang, Y. Z. Gao, *Electrochim. Acta* 2007, 52, 7042.
- [14] Z. Liu, X. Lin, J. Y. Lee, W. Zhang, M. Han, L. M. Gan, *Langmuir* 2002, 18, 4054.
- [15] L. Bai, L. Gao, B. E. Conway, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, 89, 235.
- [16] L. Bai, L. Gao, B. E. Conway, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1993, 89, 243.
- [17] R. E. Melnick, G. T. R. Palmore, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 1012.
- [18] T. Iwasita, X. H. Xia, H. D. Liess, W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 7542.
- [19] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, J. Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 8234.
- [20] W. Chen, S.-G. Sun, Z.-Y. Zhou, S.-P. Chen, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 9808.
- [21] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tomoyuki, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 6819.
- [22] Y. E. Seidel, R. Lindstroem, Z. Jusys, J. Cai, U. Wiedwald, P. Ziemann, R. J. Behm, *Langmuir* 2007, 23, 5795.
- [23] W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 2779.
- [24] M. Watanabe, S. Motoo, *Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* 1975, 60, 267.
- [25] H. Igarashi, T. Fujino, Y. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 306.
- [26] V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 11970.
- [27] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2008.
- [28] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, 2 ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005.
- [29] Z. Lukacs, *J. Electroanal. Chem.* 1997, 432, 79.
- [30] J. R. Macdonald, *J. Appl. Phys.* 1985, 58, 1955.
- [31] K. Ahrenstorf, Dissertation, Universität Hamburg (Hamburg), 2007.
- [32] E. Ramirez, L. Erades, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 2219.

- [33] M. A. Mahmoud, C. E. Tabor, M. A. El-Sayed, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4590.
- [34] H.-J. Shin, S. M. Kim, S.-M. Yoon, A. Benayad, K. K. Kim, S. J. Kim, H. K. Park, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2062.
- [35] R. Voggu, C. S. Rout, A. D. Franklin, T. S. Fisher, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13053.
- [36] D. J. Bae, K. S. Kim, Y. S. Park, E. K. Suh, K. H. An, J.-M. Moon, S. C. Lim, S. H. Park, Y. H. Jeong, Y. H. Lee, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *64*, 233401/1.
- [37] G. Wu, L. Li, B.-Q. Xu, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 1.
- [38] L. Ma, C. Liu, J. Liao, T. Lu, W. Xing, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7274.
- [39] F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J. M. Leger, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3431.
- [40] G. Girishkumar, T. D. Hall, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 107.
- [41] S. J. Andreasen, J. L. Jespersen, E. Schaltz, S. K. Kaer, *Fuel Cells* **2009**, *9*, 463.
- [42] K. Yahikozawa, Y. Fujii, Y. Matsuda, K. Nishimura, Y. Takaso, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 973.
- [43] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* **1998**, *14*, 1967.
- [44] J. S. Spendelow, Q. Xu, J. D. Goodpaster, P. J. Kenis, A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, F238.
- [45] W. Sugimoto, K. Aoyama, T. Kawaguchi, Y. Murakami, Y. Takasu, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 215.
- [46] A. Kongkanand, S. Kuwabata, G. Girishkumar, P. Kamat, *Langmuir* **2006**, *22*, 2392.
- [47] B. Baret, P. H. Aubert, M. Mayne-L'Hermite, M. Pinault, C. Reynaud, A. Etcheberry, H. Perez, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5421.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigte sich mit der Synthese von Pt- und FePt-NPs, ihren Kompositen mit CNTs, der Charakterisierung dieser Materialien und dem Potential der NP-CNT-Komposite als Katalysatoren für die Methanoxidation sowie die Sauerstoffreduktion.

Die im zweiten Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Reaktivität der metallischen Edukte einen starken Einfluss auf das Wachstum und vor allem die Nukleation der FePt-Nanopartikel hat. Der Einsatz des im Vergleich zum $\text{Pt}(\text{acac})_2$ weniger reaktiven PtCl_2 führte zu einer Verlangsamung von Nukleation und Wachstum und so zu einer signifikant höheren Partikelgröße.

Zusätzlich konnte mit der kontinuierlichen Injektion eine neue Methode eingeführt werden, die das kontrollierte Aufwachsen zusätzlicher Edukte auf schon bestehenden Partikeln erlaubt. Dabei stellte sich heraus, dass Partikelwachstum eine reaktive Oberfläche der Partikel benötigt, die nur während der frühen Stadien der Reaktion vorliegt.

Durch Ausglühexperimente in reduzierender Atmosphäre konnte der Beginn der Umwandlung eines mit einer Eisenoxidhülle umgebenen FePt-Nanopartikels mit kubisch flächenzentrierter Kristallstruktur in die geordnete tetragonale Phase schon bei 300 °C nachgewiesen werden.

Im dritten Kapitel konnten MWCNTs auf Si/SiO₂-Trägern mit einer sehr hohen Dichte und vertikaler Anordnung synthetisiert werden. Auf der Oberfläche dieser Schichten ist trotz der vertikalen Ausrichtung ein ungeordnetes Netzwerk an MWCNTs vorhanden, das für die Verwendung als Katalysatorsubstrat notwendig ist. Die Ableitung von Ladungen kann über den dichten Unterbau von MWCNTs bei einem Flächenwiderstand von 540 +/- 150 Ω_{sq} erfolgen.

Die Verwendung einer $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Katalysatorlösung erwies sich gegenüber der Verwendung einer FeCl_2 -Katalysatorlösung durch bessere Stabilität und größere Flexibilität als überlegen. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der besseren Löslichkeit des $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Dadurch dauert es zum einen kürzer, bis sich in Lösung Partikel der benötigten Größe bilden und zum anderen ist der Anteil an ausgefallenem und makroskopisch aggregiertem Eisen durchgehend geringer.

Die Darstellung von Kompositmaterialien aus $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ - sowie Pt-NPs mit SWCNTs, MWCNTs und GC-Kugeln konnte im dritten Kapitel auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Die einfache Durchführung der Synthese eröffnet Möglichkeiten für einen Einsatz

dieser Materialien in größerem Maßstab, z.B. um neuartige Katalysatorsubstrate herzustellen. Die Anlagerung der NPs an die Kohlenstoffsubstrate ist reversibel und kann durch einfache Zugabe von Oleylamin und Behandlung im Ultraschallbad aufgehoben werden. Die CNTs müssen zur Anlagerung nicht funktionalisiert werden. Dadurch bleiben ihre elektronische Struktur und damit auch ihre günstigen halbleitenden oder metallischen Eigenschaften erhalten.

Es wurde keine Beeinflussung der Partikeleigenschaften durch die Anwesenheit der CNTs in der Reaktionslösung gefunden und der Verlauf der Anlagerung während der Reaktion konnte beobachtet werden. Mit Hilfe der Ramanspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die NPs nicht kovalent an die CNTs gebunden sind. Aufgrund der Abhängigkeit der Anlagerung der NPs von ihrem Eisengehalt, Literaturdaten zur Adsorption von Platin- und Eisenatomen an CNTs, dem Unterschied in den Austrittsarbeiten der CNTs und Metalle sowie von *ab initio* Berechnungen erscheint eine Anlagerung unter starkem Einfluss eines Ladungstransfers von den CNTs zu den NPs sehr wahrscheinlich.

Die Herstellung von NP-MWCNT-Si/SiO₂-Kompositelektroden durch Belegung von MWCNT-Schichten auf Si/SiO₂-Trägern mit verschiedenen Pt- und FePt-Nanopartikeln wurde im fünften Kapitel behandelt. Die Partikeldurchmesser und -zusammensetzungen sind vergleichbar zu denen der Partikel aus Kapitel 4. Die hier hergestellten NP-Kompositelektroden zeigen gute Massenaktivitäten für die Methanoxidation von bis zu 310 mA mg⁻¹. Diese Werte liegen in Bereich des industriellen Standards unter vergleichbaren Bedingungen von 300-400 mA mg⁻¹ (Pt/C (E-Tek), Vulcan XC-72R). Es konnte sowohl durch die Zyklovoltammogramme als auch die Impedanzspektren gezeigt werden, dass die Effektivität der Elektroden stark von dem relativ hohen Schichtwiderstand von 130 +/- 60 Ω_{sq} limitiert wird. Hier kann die vorgestellte Arbeit fortgesetzt werden, indem der Schichtwiderstand durch Wachstum der MWCNTs auf einer leitenden Schicht eliminiert wird. Die Massenaktivitäten sollten in diesem Fall noch erheblich gesteigert werden können.

Die Katalyse der Sauerstoffreduktion wird nicht durch den Schichtwiderstand limitiert, da die absoluten Ströme gering sind. Die hier gemessenen Massenströme sind exzellent und übersteigen in der Literatur bekannte Katalysatorsysteme um ein Vielfaches. Obwohl noch eine Steigerung der Stromdichte nötig ist, haben die untersuchten Elektroden damit offensichtlich Potential sowohl für die Sauerstoffreduktionsreaktion als auch für die Methanoxidation.

7. Summary

This thesis deals with the synthesis of Pt- and FePt-NPs, their composites with CNTs, the characterization of these materials and the application of the NP-CNT composites as catalysts for methanol oxidation as well as oxygen reduction.

The results of the second chapter show, that the reactivity of the metallic precursors has a strong influence on the growth and in particular the nucleation of FePt-NPs. The use of PtCl_2 as platinum precursor instead of the more reactive $\text{Pt}(\text{acac})_2$ leads to a decrease in the rate of nucleation and growth and thereby to a significant increase in particle diameter.

Furthermore, a new method for controlled secondary growth of precursors on existing particles was introduced, the continuous injection method. It was shown that a reactive surface of the NPs is needed for its growth, and that this exists only in early stages of the reaction.

Annealing experiments in reductive atmosphere were performed with Fe_xO_y -FePt core-shell particles. The reduction of the iron oxide shell and full interdiffusion of the iron atoms into the iron depleted core to form $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ NPs was observed already at temperatures as low as 300 °C.

Chapter three describes the high density growth of vertically aligned MWCNTs on Si/SiO₂ wafers. Although the bulk of the MWCNTs are vertically aligned a disordered network of MWCNTs exists on top of the MWCNT layers. This network enables the use of these MWCNT layers as substrates for catalyst NPs. Charges generated on attached NPs can be dissipated through the dense lower layer of the aligned MWCNTs with a sheet resistivity of 540 +/- 150 Ω_{sq} .

The use of a $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ catalyst solution prove to be advantageous compared to the use of an FeCl_2 catalyst solution because of its superior stability and flexibility in use. The reason for this finding can be tracked back to the higher solubility of the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in ethanol. When the nitrate is used, it takes iron particles shorter to form in solution and grow to a diameter that is large enough to catalyze MWCNT growth. In addition, these particles are less prone to agglomeration and precipitation than those formed from FeCl_2 as precursor.

The immobilization of $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ as well as Pt-NPs on SWCNTs, MWCNTs and GC-spheres was achieved by several methods in chapter three. The ease of use of these synthetic protocols opens up a wide variety of possible large scale applications for these composite materials, *i.e.* as catalyst substrate combinations. The attachment of the NPs is reversible and can be undone through simple addition of oleyl amine and treatment in an ultrasonic bath. The

CNTs do not need to be functionalized prior to the attachment. Therefore, their electronic structure as well as their semiconducting or conducting nature is preserved throughout this process.

No influence of the CNTs on the properties of the NPs was found and the immobilization of the NPs was monitored during the reaction. Raman spectroscopy experiments showed no evidence of covalent bonding of the NPs to the CNTs. The dependence of the attachment of the FePt NPs on their iron content, literature data about the adsorption of iron and platinum atoms on CNTs, the differences in the work functions of CNTs and the metals as well as first principle calculations strongly suggest charge transfer from the CNTs to the NPs to be the predominant reason for the attachment.

The fifth chapter describes the synthesis of composite electrodes. These were comprised of Pt and FePt NPs immobilized on MWCNTs, which had been grown on Si/SiO₂ wafers. The results show particle diameters and compositions comparable to those obtained in chapter four. These composite electrodes exhibited mass currents of up to 310 mA mg⁻¹ when used for methanol oxidation. These values equal those obtained with the industrial standard (Pt/C (E-Tek), Vulcan XC-72R). Careful investigation into the cyclic voltammograms as well as electrochemical impedance data revealed that the efficiency of the composite electrodes was limited by their high sheet resistance of 130 +/- 60 Ω_{sq}. The work presented here should be carried on by eliminating the sheet resistance. This could be achieved by growing the MWCNTs on conducting substrates, paving the way to significantly increased mass currents.

The use of the aforementioned composite electrodes for oxygen reduction was not hampered by the sheet resistance, as the absolute currents were low. Still, the measured mass currents were excellent and surpassed literature data several times. While the absolute currents need to be increased the composite electrodes provided in this work showed high potential for the oxygen reduction as well as the methanol oxidation.

8. Anhang

8.1. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BET	BRUNAUER, EMMETT und TELLER
BZ	BRILLOUIN-Zone
CCD	<i>charge coupled device</i> , lichtempfindlicher Halbleiterdetektor
CNT	<i>carbon nanotube</i> , Kohlenstoffnanoröhre
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung
DNA	<i>desoxyribonucleic acid</i> , Desoxyribonukleinsäure
DPE	Diphenylether
EDX	<i>energy dispersive x-ray</i> , Energiedispersive Röntgenanalytik
GF-AAS	graphite furnace atomic absorption spectrometry, Grafitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie
Gl.	Gleichung
HDA	Hexadecylamin
HDD	1,2-Hexadecandiol
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> , Optische Emissionsspektrometrie mit einem induktiv gekoppeltem Plasma
Kap.	Kapitel
MOR	<i>methanol oxidation reaction</i> , Methanoloxidation
MRT	Magnetresonanztomographie
MWCNT	<i>multiwall carbon nanotube</i>
NHE	Normalwasserstoffelektrode
NP	Nanopartikel
OA	Oleylamin
OAc	<i>oleic acid</i> , Ölsäure
OER	<i>oxygen evolution reaction</i> , Sauerstoffentwicklungsreaktion
ORR	<i>oxygen reduction reaction</i> , Sauerstoffreduktion
PID	Proportional-Integral-Differential
PTFE	Polytetrafluorethylen
RBM	<i>radial breathing mode</i>

REM	Rasterelektronenmikroskop
RHE	reversible Wasserstoffelektrode
U/min	Umdrehungen pro Minute
SWCNT	<i>singlewall carbon nanotube</i>
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV-Vis	ultravioletter und sichtbarer Wellenlängenbereich
XRD	<i>x-ray diffraction</i> , Röntgenbeugung

8.2. Chemikalien

Substanz	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze	Entsorgung
Acetylen	F+	5-6-12	2-9-16-33	
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37	Behälter für halogenierte Lösemittel
1,2-Dichlorbenzol	Xn, N	22-36/37/38-50/53	2-23-60-61	Behälter für halogenierte Lösemittel
Diphenylether	Xi	36/37/38	26	Behälter für halogenfreie Lösemittel
Eisen(III)-acetylacetonat	Xn	20/21/22-40-41	7-22-26-36/37/39	Feststoffe
Eisen(II)-chlorid	Xi	36/38		Feststoffe
Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat	O, Xi	36/37/38-8	17-24/25	Feststoffe
Eisenpentacarbonyl	T+, F	11-24-26/28	9-16-29-36/37/39-45	In eine verdünnte H ₂ O ₂ -Lösung geben
Ethanol	F	11	2-7-16	Behälter für halogenfreie Lösemittel
1,2-Hexadecandiol	Xi	36/37/38	26-37/39	organische Feststoffe
Hexadecylamin	C	34	26-36/37/39-45	Neutralisation mit verdünnter HCl
Hexan	F, Xn	11-38-48/20-51/53-62-65-67	9-16-29-33-36/37-61-62	Behälter für halogenfreie Lösemittel
Kohlenstoffnanoröhren	Xi	36/37	26-36	
Methanol	F, T	11-23/24/25-39/23/24/25	1/2-7-16-36/37-45	Behälter für halogenfreie Lösemittel
Oleylamin	C	34	26-36/37/39-45	Neutralisation mit verdünnter HCl
Ölsäure	Xi	36/37/38	26-36	Neutralisation mit NaHCO ₃
Platin(II)-acetylacetonat	Xn	20/21/22-36/37/38-63	26-36/37/39	schwermetallhaltige Feststoffe
Platin(II)-chlorid	Xi	36/37/38-43	24-26-37/39	schwermetallhaltige Feststoffe
Schwefelsäure	C	35	1/2-26-30-45	Mit verdünnter NaOH neutralisieren
Toluol	Xn	11-20	2-16-25-29-33	Behälter für halogenfreie Lösemittel
1,1,1-Trichlorethan	Xn, N	20-59	2-24/25-59-61	Behälter für halogenierte Lösemittel
Wasserstoffperoxid	C, O	5-8-20/22-35	1/2-17-26-28-36/37/39-45	Mit H ₂ O verdünnen und mit Na ₂ S ₂ O ₃ behandeln

Verwendete kanzerogene, mutagene oder reproduktionstoxische Gefahrstoffe (KMR)

Substanz	Kategorie	Wirkung	Verwendung und Menge
Chloroform	2	kanzerogen	~ 15 L wurden zur Aufarbeitung von Nanopartikeln verwendet.
n-Hexan	2	reproduktions- toxisch	~ 5 L wurden zur Aufarbeitung von Nanopartikeln verwendet.
Toluol	2	reproduktions- toxisch	~ 1 L wurde zur Präparation von TEM-Proben verwendet.

8.3. Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge

Gefahrensymbole

E	explosionsgefährlich
F ⁺	hochentzündlich
F	leichtentzündlich
O	brandfördernd
T ⁺	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	Feueregefahr 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 39/23/24/25	Giftig: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit 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
R 48/20/21	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
R 48/25	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 hinzugießen
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

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 belüfteten 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

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Horst Weller danke ich für die Überlassung des interessanten Themas sowie für die allzeit aufgeschlossene Unterstützung meiner Promotion.

Bei Prof. Dr. Alf Mews bedanke ich mich für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur der Dissertation.

Herrn JProf. Dr. Christian Klinke danke ich für die vielen wissenschaftlichen Gespräche, die produktive Zusammenarbeit und den großen Beitrag zum Gelingen meiner Promotion.

Frau Dr. Kirsten Ahrenstorf möchte ich herzlich für die hervorragende und außerordentlich angenehme Kooperation sowie die unersetzlichen Hilfestellungen danken.

Mein besonderer Dank geht an Frau Beate Ritz für die wundervolle Zusammenarbeit, die großartige Unterstützung und den schier endlosen Vorrat an guter Laune.

Herr Dr. Tim Strupeit hat sich mehr Dank für mehr verschiedene Dinge verdient, als ich sie hier je aufzählen könnte. Daher danke ich ihm als Freund einfach für alles.

Ohne die TEM- und XRD-Messungen von Frau Sylvia Bartholdi-Nawrath und Frau Almut Barck würde meine Dissertation wohl zu einem guten Teil auf puren Vermutungen beruhen und ich danke Ihnen sehr für die geleistete Arbeit.

Bei Herrn Frank Bürli bedanke ich mich für all die Reparaturen, Neubauten und die fachmännische Unterstützung bei technischen Fragen, deren hohe Qualität und Zuverlässigkeit mir immer weitergeholfen hat.

Herr Andreas Kornowski hat sich meinen Dank durch die Anfertigung von TEM-Aufnahmen, verschiedene, sehr anregende fachliche Diskussionen und tapfere Gegenwehr am Achtechsigen verdient.

Den Herren Francisco J. Martín Martínez, Dr. Santiago Melchor Ferrer und Prof. Dr. José A. Dobado Jiménez bin ich sehr dankbar für die Kooperation zur Charakterisierung der NP-CNT-Komposite.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Frau Dr. Beatriz Hernandez Juárez für den Anstoß zur Synthese der Komposite und die aufmunternden Worte zu meiner Dissertation bedanken.

Meinen gewissenhaften Korrektoren Alina Chanaewa und Jan Michels danke ich für die Verbesserungen und Anregungen, die die Qualität dieser Arbeit erheblich gesteigert haben.

Bei Herrn Anton Myalitsin möchte ich mich für die gemeinsam am Raman durchgemessenen Abende und Wochenendtage bedanken.

Herrn Prof. Dr. José A. C. Broekaert, Herrn Dr. Frank Meyberg und Frau Torborg Krugmann bin ich aufgrund der erfolgreichen Zusammenarbeit bei der Platinanalytik zu Dank verpflichtet.

Meinen Praktikanten André Albrecht, Peter Bröge, Nadine Lindström, Andreas Rehmers, Timm Reumann, Michael Sartor, Sven Schierenbeck, Hassan Vatandaslar und Christopher Wolter gebührt großer Dank für den Anteil, den sie zu meiner Dissertation beigetragen haben.

Dem gesamten AK Weller und speziell den Damen aus den Büros 253 und 353 bin ich sehr dankbar für die unglaublich schöne Zeit am Institut, auf Tagungen und wohin es uns sonst noch verschlagen hat.

Ich danke dem von der DFG geförderten GK 611 und seinen Koordinatoren Herrn Prof. Dr. Dieter Rehder und Herrn Prof. Dr. Michael Fröba für die finanzielle und wissenschaftliche Unterstützung während der Promotion.

Meine Eltern und meine Brüder machen mich und damit auch diese Arbeit erst möglich und ich danke Ihnen von ganzem Herzen.

8.5. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Hauke Heller
 Geburtsdatum: 09.06.1979
 Geburtsort: Neumünster
 Familienstand: ledig
 Staatsangehörigkeit: deutsch



Berufliche Erfahrung

11.2009 – heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
 04.2006 – 10.2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. Weller an der Universität Hamburg; Promotion in Physikalischer Chemie zu dem Thema „Synthese von Kompositen aus Kohlenstoffnanoröhren und platinbasierten Nanopartikeln“

Studium

09.2005 – 02.2006 Diplomarbeit in Physikalischer Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Weller an der Universität Hamburg
 09.2004 – 11.2004 Auslandsaufenthalt im Rahmen eines Erasmusstipendiums an der Università degli Studi di Padova, Italien, Forschungsprojekt: „Organic Functionalization of Carbon Nanotubes“
 10.2002 – 07.2005 Hauptstudium der Chemie an der Universität Hamburg
 10.2000 – 09.2002 Grundstudium der Chemie an der Universität Hamburg

Schule und Wehrdienst

09.1998 – 05.2000 Stabs/FlaRakGrp 39, Stadum, Fernmelder
 08.1989 – 06.1998 Alexander von Humboldt Gymnasium Einfeld, Abschluss Abitur
 08.1985 – 06.1989 Grundschule Wattenbek

8.6. Publikationen

8.6.1. Teilnahme an Konferenzen und Tagungen im In- und Ausland

H. Heller, Synthesis and Characterization of FePt/Fe₃O₄-Nanoparticles, Tagung des GK611, Weißenhäuser Strand, 2006. (Vortrag)

H. Heller, Nucleation and Growth of FePt-Nanoparticles, Seminar des GK611, Hamburg, 2007. (Vortrag)

H. Heller, K. Ahrenstorf, H. Weller, Investigation of the Nucleation and Growth Dynamics of FePt Nanoparticles, 107. Bunsentagung, Saarbrücken, 2008. (Poster)

H. Heller, Platinum and Iron Platinum Nanocolloids Attached to Carbon Nanotubes, Nanocolloids Meeting, Vigo (Spanien), 2009. (Vortrag)

H. Heller, B. Ritz, B. H. Juárez, C. Klinke, H. Weller, Attachment of Pt- and FePt-Nanoparticles to Carbon Nanotubes, 108. Bunsentagung, Köln, 2009. (Poster)

8.6.2. Eigene Publikationen

K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Gorlitz, H. Weller, Colloidal Synthesis of Ni_xPt_{1-x} Nanoparticles with Tuneable Composition and Size, *Small* **2007**, 3(2), 271-274.

K. Ahrenstorf, H. Heller, A. Kornowski, J. A. C. Broekaert, H. Weller, Nucleation and Growth Mechanism of Ni_xPt_{1-x} Nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18(23), 3850-3856.

H. Heller, K. Ahrenstorf, J. A. C. Broekaert, H. Weller, Investigation of the Nucleation and Growth Dynamics of FePt Nanoparticles Prepared via a High-Temperature Synthesis Route Employing PtCl₂ as Platinum Precursor, *PCCP* **2009**, 11(17), 3257-3262.

B. Ritz, H. Heller, A. Myalitsin, A. Kornowski, F. J. Martín-Martínez, S. Melchor, J. A. Dobado, B. H. Juárez, H. Weller, C. Klinke, Reversible Attachment of Platinum Alloy Nanoparticles to Non-Functionalized Carbon Nanotubes, *ACS Nano* **2010**, published online.

8.7. Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig 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 30.03.2010

Hauke Heller