

Darstellung und Charakterisierung
metallischer und oxidischer
Nanostrukturen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Karsten Moh

Saarbrücken

2009

Tag des Kolloquiums: 03.07.2009

Dekan: Prof. Dr. S. Diebels

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. U. Kazmaier

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. M. Veith
Prof. Dr. R. Birringer
Dr. B. Morgenstern

Diese Arbeit entstand im Zeitraum Januar 2006 bis April 2009 am Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken in der Abteilung von Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith.

Für

Annette

und

meine Eltern.

Zusammenfassung

Nanopartikel und weitere Strukturen mit Ausdehnungen von weniger als 100 nm in mindestens einer Dimension sind aufgrund ihrer oft außergewöhnlichen optischen, elektrischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften bereits seit längerem von hohem wissenschaftlichen und, aufgrund von Fortschritten in der Produktionstechnik, heutzutage auch wirtschaftlichen Interesse. Dabei wird es immer wichtiger, gezielt und reproduzierbar die Größe, Form, chemische Zusammensetzung und kristalline Struktur einstellen zu können. Die Suche nach geeigneten Synthesewegen ist daher aktueller denn je. In der vorliegenden Arbeit wurden Strategien zur nasschemischen Hochtemperatur-Synthese über Multi- und Single-Source-Precursoren zur Darstellung monodisperser Silber- und Eisen/Platin-Partikel verfolgt. Diese zeichnen sich durch (auch für Nanopartikel) besondere optische und magnetische Eigenschaften aus. Darüber hinaus wurde versucht, einen kleinen Einblick in die immer noch kaum verstandenen Reaktionsmechanismen bei diesen Partikelsynthesen zu erlangen und zu untersuchen, wie sich die Änderung eines oder mehrerer Syntheseparameter auf die erhaltenen Strukturen auswirkt. Neben den „erwarteten“ Ergebnissen, führte dieser Ansatz auch zu „unerwarteten“ Ergebnissen. Namentlich zu Silberplättchen mit ungewöhnlicher kristalliner Struktur und Platin-Magnetit core-shell Partikeln deren Hülle kristallographisch orientiert auf den Kern aufwuchs.

Abstract

Nanoparticles and further structures of less than 100 nm at least in one dimension, are distinguished by their often exceptional optical, electrical, magnetic, and mechanical properties. Thus they are of high scientific and due to advancements within the field of production technology also of considerable economic interest. By now it is becoming more and more important to systematically tailor the size, shape, chemical composition, and crystalline structure of those nanostructures. The search of suitable synthesis pathways is getting more and more prevailing. In this work, strategies for the wet chemical high-temperature-synthesis of monodisperse silver- and iron/platinum-particles by use of multi- and single-source-precursors were pursued. These materials display special optical and magnetic characteristics, even compared to other nanoparticles. An additional aim was to gain insight into the still poorly understood reaction mechanisms of particle synthesis-pathways and to investigate the impact of one or various synthesis parameters on the resulting structures. Beside of “expected” results, some unexpected ones were also obtained: namely, small silver plates with unusual crystalline structure and platinum-magnetite core-shell particles whose shell grew crystallographically oriented on top of the core.

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Michael Veith für die Betreuung dieser Arbeit, sein ehrliches Interesse an ihrem Fortgang und für seine stete Diskussionsbereitschaft, sowie die konstruktiven und fruchtbaren Ratschläge.

Herrn Prof. Dr. Rainer Birringer danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Peter W. de Oliveira für seine Hilfsbereitschaft, seine kreativen Ideen und die Freiräume, die er mir als Mitarbeiter seines Programmbereichs insbesondere zum Ende dieser Arbeit hin gelassen hat.

Weiterhin möchte ich mich sehr herzlich bei Christian Cavelius für die fruchtbare Zusammenarbeit in den vergangenen zwei Jahren bedanken. Darüber hinaus danke ich Ihm für einen Teil der TG- und XRD-Messungen, sowie seine Hilfsbereitschaft bei chemischen Fragestellungen.

Auch allen anderen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle herzlich gedankt:

Herrn Dr. Ulf Werner für seine kompetente Unterstützung bei kniffligen Fragestellungen der Elektronenmikroskopie sowie für einige der hochauflösenden TEM-Aufnahmen.

Dr. Marcus Koch für die Untersuchungen am Raster-Elektronenmikroskop.

Herrn Rudolf Karos für einen Teil der XRD-Messungen.

Dr. Claudia Fink-Straube und Ha Rimbach-Nguyen für die GC-MS Untersuchungen.

Dr. Petra Herbeck-Engel für die Raman und einige FTIR-Messungen.

Dr. Thorsten Voigt (UdS) für die Einführung in die Synthesechemie unter Inertgasbedingungen.

Susanne Harling (UdS) für die CHN-Analysen,

und nicht zuletzt Sarah Schumacher für die hervorragende Zusammenarbeit im Labor und bei Industrie-Projekten.

Ein großes Dankeschön und meine Hochachtung gilt meinen Arbeitskollegen Dr. Henning Bolz, Dr. Thomas S. Müller und Dr. Mario Qulitz. Das Dankeschön für die vielen witzigen Momente aber auch ernsthaften wissenschaftlichen Diskussionen im Büro und in der Kaffeebar; die Hochachtung für die Leidenschaft die sie bewiesen, indem sie mich und meinen Humor über die Jahre hinweg ertragen haben.

Meinen jetzigen und ehemaligen Kolleginnen Kollegen am Leibniz-Institut für Neue Materialien danke ich ebenfalls für ihre Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung sowie für die angenehme Atmosphäre während meiner Promotionszeit am INM.

Schließlich danke ich meiner Familie, meiner Lebensgefährtin und meinen guten Freunden von ganzem Herzen für Ihre Unterstützung und Ihre manchmal notwendigen, aufmunternden Worte. Ihr habt ganz Wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Theorie	3
2.1 Keimbildung	3
2.2 Partikelwachstum	7
2.3 Literatur-Übersicht	10
3 Methoden	12
3.1 Elektronenmikroskopie	12
3.2 Spektroskopie	13
3.2.1 UV-Vis	13
3.2.2 FTIR	13
3.2.3 Raman	14
3.3 Weitere Methoden	14
3.3.1 Röntgendiffraktometrie, XRD	14
3.3.2 Gaschromatographie, GC	15
3.3.3 Massenspektrometrie, MS	15
3.3.4 Differenzthermoanalyse-Thermogravimetrie, DTA-TG	16
4 Experimentelles	17
4.1 Übersicht über die eingesetzten Chemikalien	17
4.2 Darstellung der molekularen Vorstufen	18
4.2.1 Silber-Oleat, $\text{Ag}(\text{OOC-C}_{17}\text{H}_{33})$	18
4.2.2 Silber(11-Aminoundecanoat), $\text{Ag}(\text{OOC-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-NH}_2)$	18
4.2.3 Silber-Oxalat, $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$	19
4.2.4 Eisen/Platin-Oxalat, $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	19

4.3	Partikelsynthesen	20
4.3.1	Silber-Nanopartikel	20
4.3.2	Eisen/Platin (FePt) und Platin-Magnetit core-shell (Pt@Fe ₃ O ₄) Nanopartikel	24
4.4	Synthese der Eisen/Platin / Titan-Komposite	25
4.4.1	Eisen/Platin-TiO ₂ , Polyolsynthese und Reduktion in rever- sen Mizellen	25
4.4.2	Eisen/Platin-TiO ₂ , Polyolsynthese und thermische Zersetzung	26
4.4.3	Eisen/Platin /Titan-Chelat	26
4.5	Setup für in-situ Analytik	26
4.6	Probenpräparation für die Analytik	27
5	Resultate und Diskussion	29
5.1	Silber-Nanopartikel	29
5.1.1	Heißinjektion	29
5.1.2	Aufheizmethode	62
5.1.3	Thermodynamik und Reaktionskinetik	73
5.1.4	Kristalline Struktur und Morphologie	84
5.1.5	Selbstorganisation	95
5.2	FePt und Pt@Fe ₃ O ₄	104
5.2.1	Polyolsynthese, (Multi-Source Precursoren)	104
5.2.2	FePt-Oxalat, (Single-Source Precursor)	108
5.2.3	Platin-Magnetit Core-Shell Partikel, Pt@Fe ₃ O ₄	111
5.2.4	Selbstorganisation	118
5.3	FePt@TiO ₂ / Ti-Chelat	122
5.3.1	FePt@TiO ₂	124
5.3.2	Partikelanordnung im Ti-Chelat-Komplex	125
6	Zusammenfassung und Ausblick	131
A	Ausgewählte FTIR-Spektren der in-situ Analytik	133
B	Weitere Partikelsysteme	136
B.1	Thermische Zersetzung	136

B.1.1	Indiumoxid, In_2O_3	136
B.1.2	Zinnoxid, SnO_2	138
B.2	Reduktion im Wässrigen	139
B.2.1	Silber, Ag	140
B.2.2	Gold, Au	141
C	Bildbearbeitung	143
D	Abkürzungen und Konstanten	144
E	Strukturformeln einiger in dieser Arbeit eingesetzter Chemikalien	145
Literatur		147

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht über Bücher zum Themengebiet Nanostrukturen	10
2	Wichtige Übersichts-Artikel zum Thema Nanostrukturen	11
3	In dieser Dissertation besprochene Synthesen von Silber-Nanopartikeln über die Heissinjektionsmethode mit Ölsäure und/oder Oleylamin als Oberflächenmodifikatoren.	22
4	Einfluss des Parameters Haltezeit auf den Durchmesser und Disper- sität der erhaltenen Silber-Nanopartikel.	31
5	Auswirkung der Aufheizrate auf den Durchmesser und die Disper- sität der erhaltenen Silber-Nanopartikel.	34
6	Einfluss des Lösemittels auf den Durchmesser und Dispersität der erhaltenen Silber-Nanopartikel bei einer Synthesetemperatur von 200 Grad Celsius.	39
7	Einfluss des Lösemittels auf den Durchmesser und Dispersität der erhaltenen Silber-Nanopartikel bei der jeweiligen Siedetemperatur. .	44
8	Bei der Silber-Partikelsynthese in Dibenzylether entstandene Ne- benprodukte, welche mittels GC-MS identifiziert wurden.	51
9	Übersicht über die durchgeführten Partikelsynthesen mit Variation der Oberflächenmodifikatoren	59
10	Oxidationsstufen der stickstoffhaltigen Intermediate und Nebenpro- dukte der Synthesereaktion.	77

Abbildungsverzeichnis

- 1 Gibbsche freie Enthalpie ΔG als Funktion des Keimradius r (rote Kurve). Der Verlauf wird durch einen mit r^2 ansteigenden und einen mit r^3 abfallenden Anteil determiniert (s. Gleichung 1). 3
- 2 LaMer Diagramm: Übersättigung S als Funktion der Zeit t . Die markierten Abschnitte (I-III) kennzeichnen die nach LaMer für die Partikelbildung relevanten (zeitlichen) Phasen. 5
- 3 TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Haltezeiten [oben: $t = 0$ min; mitte: $t = 30$ min; unten: $t = 720$ min]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 4 entnommen werden. 32
- 4 Mittlere Partikeldurchmesser (schwarze Quadrate) und deren relative Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) als Funktion der Haltezeit. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen ist der zweite mittlere Partikeldurchmesser in rot dargestellt. 33
- 5 Modifizierter LaMer-Plot: Übersättigung S der „Monomere“ als Funktion der Zeit für eine zweistufige Zersetzung der molekularen Vorstufe bei verschiedenen Aufheizraten (β). 35
- 6 TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Aufheizraten [oben: $\beta = 5$ K/min; mitte: $\beta = 10$ K/min; unten: $\beta = 20$ K/min]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 5 entnommen werden. 37
- 7 TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für die Aufheizrate $\beta = 40$ K/min. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 5 entnommen werden. 38
- 8 Mittlere Partikeldurchmesser (schwarze Quadrate) und deren relative Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) als Funktion der Aufheizrate. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen ist der zweite mittlere Partikeldurchmesser in rot dargestellt. 38

9	TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Lösemittel [oben: Diphenylether (DPE); mitte: Dibenzylether (DBE); unten: Dioctylether (DOE)]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 6 entnommen werden.	41
10	TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Lösemittel [oben: 1-Hexadecen (1-HD); mitte: t = 1-Octadecen (1-OD); unten: 1-Eicosen (1-Eic)]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 6 entnommen werden.	42
11	TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für die Synthese im Lösemittel Trin-octylamin. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 6 entnommen werden.	43
12	Mittlere Partikeldurchmesser (schwarze Quadrate) und deren relative Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) für die Synthese in unterschiedlichen Lösemitteln. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen ist der zweite mittlere Partikeldurchmesser in rot dargestellt.	43
13	Mittlere Partikeldurchmesser (schwarze Quadrate) und deren relative Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) für die Synthese in unterschiedlichen Lösemitteln bei deren jeweiliger Siedetemperatur. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen ist der zweite mittlere Partikeldurchmesser in rot dargestellt.	45
14	TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Lösemittel [oben: Diphenylether (DPE); mitte: Dibenzylether (DBE); unten: Dioctylether (DOE)]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 7 entnommen werden.	46
15	Silber-Nanopartikel (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Lösemittel [oben: 1-Hexadecen (1-HD); mitte: 1-Octadecen (1-OD); unten: 1-Eicosen (1-Eic)]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 7 entnommen werden.	47

16	Silber-Nanopartikeln (links) und deren Größenverteilung (rechts) für die Darstellung in Tri-n-octylamin (TNO). Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 7 entnommen werden.	48
17	Gaschromatogramme der Überstände nach den Partikelsynthesen in Dibenzylether bei verschiedenen Temperaturen. Auffällig sind vor allem die Abnahme des Signals für Ölsäure sowie das erscheinende Signal für Benzaldehyd bei erhöhter Synthesetemperatur.	49
18	Detailansicht der obigen Gaschromatogramme. Die unter Zuhilfenahme der jeweiligen Massenspektren identifizierten Signale sind durch Zahlen gekennzeichnet (Tabelle 8). Bei erhöhter Temperatur findet man neben Ölsäure (Nr. 7) auch ein Signal, welches vermutlich deren trans-Isomer (Elaidinsäure) zuzuordnen ist (Nr. 8).	50
19	IR-Spektren der Edukte Ölsäure und Oleylamin sowie des daraus gebildeten Oleyloleamids. Charakteristisch für Carbonsäuren ist der breite Sockel der Signale im Bereich $2500-3500\text{ cm}^{-1}$	52
20	Detailansicht der IR-Spektren des sich bildenden Oleyloleamids bei verschiedenen Synthese-Temperaturen. Deutlich zu erkennen ist der Rückgang der für die Edukte charakteristischen Banden mit zunehmender Temperatur.	53
21	Detailansicht der IR-Spektren des sich bildenden Oleyloleamids bei verschiedenen Synthese-Temperaturen. Deutlich zu erkennen ist die Evolution der Bande der N-H Streckschwingung des Amids mit zunehmender Temperatur.	54
22	Darstellung von Silber-Nanopartikeln mit variabler Gesamtkonzentration konstantem Verhältnis der Oberflächenmodifikatoren. Bei einem Verhältnis von weniger als 10: 1 (Modifikator: Silbernitrat), wachsen die Partikel, während die relative Dispersität nahezu konstant bleibt.	55
23	Darstellung von Silber-Nanopartikeln mit variabler Gesamtkonzentration und variablem Verhältnis der Oberflächenmodifikatoren. Entscheidend für Partikel einheitlicher Größe sind offensichtlich beide Parameter, wie sich zusammen mit den Ergebnissen aus Abb. 22 und 25 ergibt.	57

24	REM-Aufnahmen der Silberstrukturen wie sie nach der Synthese unter alleiniger Verwendung von Ölsäure als Oberflächenmodifikator vorliegen. Für eine Untersuchung im TEM ist ein Großteil der Strukturen zu kompakt. Offensichtlich ist Ölsäure alleine nicht in der Lage, die sich aus dem Silbernitrat bildenden Partikel hinreichend zu stabilisieren.	59
25	Darstellung von Silber-Nanopartikeln unter alleiniger Verwendung von Oleylamin als Oberflächenmodifikator. Für die obere TEM-Abbildung wurde kein Histogramm erstellt, weil insbesondere die größeren Partikel nicht einzeln erfasst werden konnten und eine Bestimmung der Größenverteilung somit nicht zufriedenstellend möglich war. In der unteren Abbildung ist im Histogramm nur die kleinere Partikelfraktion erfasst. Zusätzlich entstehen große Partikel unregelmäßiger Morphologie mit Durchmessern zwischen 50 und 250 nm.	60
26	TEM-Abbildung und korrespondierende Größenverteilung der unter Verwendung von Dodecylamin dargestellten Silber-Nanopartikel. Neben einer Fraktion kleiner Partikel, die für sich genommen als monodispers bezeichnet werden können, findet man eine weitere Fraktion deutlich größerer Partikel (Inset). Diese lassen sich jedoch leicht durch größenselektive Präzipitation oder Zentrifugation abtrennen.	61
27	IR-Teilspektren (A) der Verbindungen Silber-Oleat und Silber(11-Amino-undecanoat). Während die Signale des Silber-Oleates eindeutig den C-H und C=C Valenzschwingungen zuzuordnen sind, lassen sich die N-H Valenzschwingungen nicht eindeutig zuweisen. Die Anmerkungen im Spektrum sind daher nur als eine Interpretationsmöglichkeit zu verstehen.	63
28	IR-Teilspektren (B) der Verbindungen Silber-Oleat und Silber(11-Amino-undecanoat). Während die Signale des Silber-Oleates eindeutig den C-O Valenz- und C-H Deformationsschwingungen zuzuordnen sind, ist die Interpretation der Signale des Silber(11-Amino-undecanoat) nicht eindeutig. Die Anmerkungen im Spektrum sind daher nur als Vorschlag zu verstehen.	64

29	Möglichkeiten der Bindung zwischen dem Carboxylat-Anion (COO^-) und dem Silber-Kation (Ag^+).	65
30	Schematische Darstellung der wahrscheinlichen Bindungsart des Silber-Oleat Komplexes.	65
31	Schematische Darstellung der wahrscheinlichsten Bindungsarten des Silber(11-Amino-undecanoat) Komplexes.	66
32	TEM-Abbildung und korrespondierende Größenverteilung der Silber-Partikel synthetisiert in Tri-n-octylamin, unter Verwendung von Silber-Oleat als metallorganische Vorstufe.	66
33	TEM-Abbildung von Silber-Nanopartikeln unter Verwendung von Silber-Oleat als metallorganische Vorstufe und Ölsäure als Lösemittel, sowie die korrespondierenden Partikelgrößenverteilungen. Die stete Durchmischung der Dispersion während der Synthese (oben) bringt keinen erkennbaren Vorteil hinsichtlich der resultierenden Partikel-Größenverteilung im Vergleich zur nicht gerührten Dispersion (unten). Die in der unteren TEM-Aufnahme deutlich zu erkennende bimodale Verteilung, zeigt sich im nebenstehenden Histogramm nur schwach, da die erfasste Partikelzahl der größeren Fraktion klein im Verhältnis zur gesamten Anzahl erfasster Partikel ist.	67
34	TEM-Abbildung von Silber-Nanopartikeln unter Verwendung von Silber-Oxalat als metallorganische Vorstufe und Dibenzylether als Lösemittel, sowie die korrespondierende, monomodale Partikelgrößenverteilung.	68
35	TEM-Abbildung von Silber-Nanopartikeln durch Sonolyse von Silber-Oleat in Dibenzylether und die korrespondierende Partikelgrößenverteilung. Obwohl die Partikel nicht als monodispers im engeren Sinne zu bezeichnen sind, ordnen sie sich in großflächigen, regelmäßigen Strukturen an, in denen sogar - analog einem Kristall - Korngrenzen zu erkennen sind. Das Inset zeigt, wie sich die Partikelstrukturen makroskopisch anordnen.	69

36	TEM-Abbildungen von Silber-Nanopartikeln durch Sonolyse von Silber-Oxalat in Dibenzylether und die korrespondierenden Partikelgrößenverteilungen. Während der Synthese wurden ab Erreichen der Zersetzungstemperatur nach t=3 min (oben), t=4 min (mitte) und t=8 min (unten), Proben entnommen und charakterisiert.	70
37	UV-Vis Spektren der aus Silber-Oleat dargestellten Nanopartikel nach t=2-12 min ab Erreichen der Zersetzungstemperatur. Bereits nach 2 Minuten findet man eine Absorptionsbande, die der Plasmonenresonanzfrequenz der Silber-Nanopartikel zugeordnet werden kann.	72
38	UV-Vis Spektren der aus Silber-Oxalat dargestellten Nanopartikel nach t=2-12 min ab Erreichen der Zersetzungstemperatur. Deutlich zu erkennen ist die Schulter bei 450 nm, welche auf eine bimodale Größenverteilung oder auf zwei verschiedene Morphologien der Partikel hindeutet.	73
39	Thermogramme (TG, durchgezogene Linien) und die korrespondierenden Differentialthermogramme (DTG, gestrichelte Linien) von Silberoleat (blau) und Silber(11-Aminoundecanoat) (braun).	74
40	Schematische Darstellung eines möglichen Reaktionsverlaufs von Silber(11-Aminoundecanoat) bei der thermischen Zersetzung: durch Abstraktion von CO ₂ aus der Carboxylatgruppe wird das Silberkation zu Ag ⁰ reduziert. Die endständige Aminogruppe kann an die sich bildenden Silberpartikel koordinieren.	75
41	Thermogramm (braune Kurve) und Differentialthermogramm (blaue Kurve) von Silberoxalat. Der hohe Masseverlust liegt in der heftigen Zersetzungsreaktion des Silber-Oxalates begründet, bei der ein Teil der Verbindung aus dem Probengefäß ausgetrieben wurde. Eine weitere Messung mit sehr geringer Aufheizrate (1K/min) ergibt den für Silber-Oxalat erwarteten Wert.	76

42	Massenspektrometrie: Mittels Massenspektrometrie ermittelter zeitlicher Verlauf des Partialdrucks einiger ausgewählter Massenzahlen (m/z) bei der Silber-Nanopartikel-Synthese in Dibenzylether über die Heißinjektionsmethode. Die Markierungen $t_0 - t_7$ entsprechen den in Abbildung „IR-Spektroskopie“ bezeichneten Zeitpunkten.	78
43	IR-Spektroskopie: Zeitlicher Verlauf der relativen Signalintensität ausgewählter Wellenzahlbereiche, bzw. der ihnen zugeordneten Verbindungen.	79
44	IR-Differenzspektren zur näheren Untersuchung des Reaktionsverlaufs bei der Partikelsynthese in Dibenzylether: Zwei Einzelspektren, aufgenommen bei $t = 815$ s und $t = 965$ s werden voneinander subtrahiert. Im Anschluß wird das gewichtete Referenzspektrum von Wasser subtrahiert, um die übrigen Komponenten besser aus den Datenbanken identifizieren zu können. Deren Referenzspektren werden ebenfalls gewichtet und sind zur besseren Übersicht bezüglich der Basislinie verschoben. Die Angabe der Konzentrationen bei einigen gewichteten Referenzspektren gibt nur einen groben Anhaltspunkt und kann keinesfalls einer quantitativen Bestimmung der Verbindungen dienen.	80
45	Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Bildungs- und Zersetzungsmechanismus des intermediären Diamino-Silber-Komplexes.	81
46	Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Bildungs- und Zersetzungsmechanismus von Silber-Oleat.	82
47	Schematische Darstellung der Zersetzung des Lösemittels Dibenzylether bei der Synthese von Silber-Nanopartikeln.	83
48	Mittels Massenspektrometrie ermittelter zeitlicher Verlauf des Partialdrucks einiger ausgewählter Massen. Die Silber-Nanopartikel-Synthese erfolgte in Ölsäure als Lösemittel über die thermische Zersetzung von Silber-Oleat.	84
49	Gitterdarstellung der Struktur von kubisch flächenzentriert kristallisiertem Silber.	84
50	Röntgen-Pulverdiffraktogramm (links) und Elektronenbeugung (rechts) einer repräsentativen Probe von Silber-Nanopartikeln.	85

-
- 51 TEM-Hellfeldabbildung (ohne Kontrastblende) zur Verdeutlichung der auf Beugungseffekte im Partikel zurückzuführenden Kontraste. Viele der hier zu findenden Kontraste sind charakteristisch für pentagonale Strukturen wie Dodekaeder und Ikosaeder. 86
- 52 TEM-Mikrograph eines einzelnen Ag-Nanopartikels (links) und Veranschaulichung dessen ikosaedrischer Morphologie (rechts). 87
- 53 Hochauflösende TEM-Abbildung eines einkristallinen Silber-Nanopartikels (links). Die annähernd sphärische Morphologie (bzw. der runde Habitus in der zweidimensionalen Projektion) wird vermutlich durch einen trunkierten Oktaeder realisiert (rechts). 89
- 54 TEM-Abbildung von Ag-Nanopartikeln, die unter ausschließlicher Verwendung von Oleylamin als Oberflächenmodifikator dargestellt wurden. Auffällig sind die sonst nicht beobachteten, vermutlich plättchenartigen Strukturen mit drei- und sechseckigem Habitus. 90
- 55 Detaildarstellung eines dreieckigen Silber-Plättchens mit einsetzender Trunkierung (links). Die Fouriertransformierte der TEM-Abbildung weist neben den üblichen Reflexen der (111) Netzebenen des fcc-Silbers auch ungewöhnliche Reflexe mit hexagonaler Symmetrie auf, die den (100) Netzebenen des in der hexagonalen 4H-Phase kristallisierten Silbers zugeordnet werden können. 91
- 56 TEM-Abbildungen von Ag-Nanopartikeln vor (links) und nach (rechts) der Behandlung mit einem Argon/ Sauerstoff-Plasma. 93
- 57 TEM-Abbildung einer Ag-Partikel Probe mit starker Kontamination durch Kohlenwasserstoffe. Diese zersetzen sich durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls. Die Zersetzungsprodukte vernetzen zum Teil und wachsen als Kontaminationsschichten auf, die den Transmissionsgrad des auf das Substrat treffenden Elektronenstrahls vermindern und eine ordentliche Abbildung der eigentlichen Probe erschweren. 94
- 58 TEM-Abbildungen einer typischen Silber-Partikel Probe direkt nach der Synthese (links) und nach mehrmonatiger Lagerung als Dispersion bei Raumtemperatur (rechts). 94

59	Verdeutlichung der Ordnungsstruktur monodisperser Silber-Nanopartikel durch inverse Fouriertransformation (IFFT) ausgewählter Reflexe im Power-Spektrum. Das Inset unten links zeigt die unbearbeitete TEM-Aufnahme. Das Inset unten rechts zeigt - zum Vergleich mit der Partikelanordnung - eine hexagonal dichteste Packung in [001]-Orientierung	96
60	Dunkelfeld- (links) und Hellfeld-Aufnahme von vielfach verzwilligten, ikosaedrischen Ag-Nanopartikeln. Eine gegenseitige Ausrichtung der Partikel aufgrund elektronischer Wechselwirkung (Dipol-Dipol) kann nicht beobachtet werden.	97
61	Schematische Darstellung der Interaktion der Modifikatoren benachbarter Nanopartikel.	99
62	TEM-Mikrograph von Silber-Nanopartikeln mit Dodecylamin (C_{12}) als Oberflächenmodifikator. Durch den geringeren sterischen Anspruch dieser Moleküle im Vergleich zu Oleylamin (C_{18}), verringert sich der nächste Nachbar-Abstand dichtgepackter Partikel.	99
63	TEM-Abbildung (links) und korrespondierendes Power-Spektrum (rechts) einer Monolage näherungsweise geordnet vorliegender Silber-Nanopartikel.	101
64	Oben: TEM-Abbildung von über zwei Lagen (teil)geordnet vorliegenden Silber-Nanopartikeln (links) und das entsprechende Power-Spektrum (rechts). Unten: Zur Verdeutlichung des Ordnungscharakters wurden die Reflexe maskiert (links) und aus diesen über eine inverse Fouriertransformation wieder ein Abbild im Realraum generiert (rechts).	102
65	Simuliertes Bild eines Monolayers näherungsweise geordnet vorliegender Scheibchen gleicher Größe und einer Art sternförmigem Habitus (oben links). Die Scheibchenform spiegelt sich im korrespondierenden Power-Spektrum (oben rechts) in der Helligkeitsmodulation des Hintergrundes wieder. Reduziert man jedes Scheibchen bei gleichbleibender Position auf die Größe eines Pixels (unten links), so verschwindet die Hintergrundmodulation im entsprechenden Power-Spektrum (unten rechts).	103

66	TEM-Mikrograph von FePt-Nanopartikeln, die über die Polyolsynthese dargestellt wurden. Obwohl die Größenverteilung mit ca. 10% Standardabweichung recht eng ist, weisen die Partikel eine eher unregelmäßige, elongierte Morphologie auf.	105
67	TEM-Abbildungen von Pt@Fe ₃ O ₄ core-shell Nanopartikeln und reinen Pt-Partikeln in der Übersichtsdarstellung (links) und als Detaildarstellung (rechts). Die Kerne der core-shell Partikel entsprechen in ihrem Durchmesser den reinen Pt-Partikeln oder sind leicht vergrößert. Dies deutet auf eine beginnende Legierungsbildung im Kernbereich hin.	106
68	Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung aus Pt@Fe ₃ O ₄ core-shell Partikeln und reinen Pt-Partikeln. Der hohe Platin-Anteil in der Probe deutet darauf hin, dass nur ein sehr geringer Teil des Eisen(III)acetylacetonates bei der Synthese zersetzt wurde. Die verbliebenen molekularen Vorstufen wurden bei der Aufreinigung von den Partikeln abgetrennt und verworfen, sodass global nur noch ein sehr geringer Eisenanteil (in Form von Magnetit) zu detektieren ist.	107
69	Thermogramm (blaue Kurve) und Differentialthermogramm (braune Kurve) des FePt-Oxalates.	109
70	TEM-Abbildung von FePt-Nanopartikeln, dargestellt unter Verwendung des Single-Source-Precursors. Die anisotrope Morphologie der Partikel ist stärker ausgeprägt, als über die Polyolsynthese und möglicherweise auf eine Koagulation mehrerer, zunächst sphärischer Keime zurückzuführen.	110
71	Röntgen-Pulverdiffraktogramm der FePt-Nanopartikel (rote Kurve), synthetisiert mittels des Single-Source Precursors. Die blaue Kurve stellt ein - an die Kristallitgröße angepasstes - simuliertes Diffraktogramm für die Fe _{0,47} Pt _{0,53} -Legierung dar.	111
72	TEM-Abbildung verschiedener Pt@Fe ₃ O ₄ Nanopartikel. Deutlich zu erkennen ist das breite Spektrum der Partikelmorphologien mit polyedrischem ($n = 3, 4, 6, \infty$) Habitus in der zweidimensionalen Projektion.	112

- 73 Hochauflösende TEM-Abbildungen verschiedener Pt@Fe₃O₄ Nanopartikel. Bei geeigneter Orientierung der Partikel bezüglich des einfallenden Elektronenstrahls, ist deren kristalline Struktur anhand der Netzebenen bzw. Atomsäulen auszumachen. Die Abwesenheit von (ausgedehnten) Defektstrukturen in den Magnetit-Hüllen legt die Vermutung nahe, dass diese als Einkristall vorliegen. 113
- 74 Hochauflösende TEM-Abbildung eines Pt@Fe₃O₄ core-shell Partikels mit kreisförmigem Habitus (links) und dessen Power-Spektrum (rechts). Das Fehlen verzwillingter Strukturen spricht dafür, dass die Morphologie des Partikels einem trunkierten Oktaeder gleicht. . 114
- 75 Hochauflösende TEM-Abbildung eines Pt@Fe₃O₄ Partikels mit dreieckförmigem Habitus (oben links). Das Power-Spektrum des rotmarkierten Bereichs, zeigt eine parallele Orientierung der Platin (111) und der Fe₃O₄ (222) Netzebenen. Der Nachweis, dass die dem Platin zugewiesenen Reflexe nur aus der Kernregion stammen, wird durch Differenzbildung der Power-Spektren der grün und blau markierten Bereiche erbracht. 115
- 76 Übersichtsdarstellung der core-shell Partikelstrukturen (links). Die Lagebeziehung insbesondere der dreieckförmigen Partikel zueinander lässt auf eine ausgeprägte Wechselwirkung schließen. In der Detailansicht (rechts) sind Moiré-Muster in den Kernregionen einiger Partikel zu erkennen (rot umrandet). 116
- 77 Transmissionselektronenmikroskopische Dunkelfeldabbildung (links) und entsprechende Hellfeldabbildung (rechts) eines core-shell Partikels mit dreieckförmigen Habitus. Die Kontrastmodulation des Partikelrandes in der Dunkelfeldabbildung deutet stark auf eine Facettierung der Kanten hin. Das Moiré-Muster des Kerns ist evident und in beiden Abbildungsmodi klar zu identifizieren. Die Orientierung ist parallel zu den (222) Netzebenen des Fe₃O₄. 117
- 78 Verdeutlichung der Lagebeziehung einiger core-shell Partikel zueinander. Die Ausrichtung der Netzebenen zueinander (unabhängig von der Partikelmorphologie) legt die Vermutung einer magnetischen Wechselwirkung nahe. 119

79	Übersichtsaufnahme (links) und Ausschnittsvergrößerung (rechts) im Magnetfeld angeordneter Pt@Fe ₃ O ₄ Nanopartikel. Die „Flecken“ in der linken Aufnahme werden durch überschüssige Ölsäure verursacht. Auffällig sind die in der Detailansicht erkennbaren „Kettenglieder“	120
80	TEM-Abbildung von core-shell Partikeln mit überwiegend viereckigem Habitus. Viele dieser Partikel richten sich gegeneinander aus und bilden so geordnete Strukturen mit parallel zueinander verlaufenden Kanten.	121
81	Typische Anordnung von core-shell Partikeln, wie sie sich unter Einwirkung eines senkrecht zur Substratebene orientierten Magnetfeldes darstellt.	122
82	TEM-Abbildungen von binären Systemen aus FePt-Partikeln und einer amorphen, titanhaltigen Struktur (links), oder kristallinen TiO ₂ -Partikeln (rechts), wie sie sich bei dem Versuch, FePt@TiO ₂ -Partikel darzustellen, ergeben.	124
83	Detaildarstellung in einer „scheiben-“ oder „tröpfchenartigen“ Überstruktur geordnet vorliegender FePt-Partikel, wie sie nach der Modifikation mit TYZOR TE zu finden sind (links). In der Übersichtsaufnahme (rechts) wird deutlich, dass sich die einzelnen „Tröpfchen“ zu kettenartigen Gebilden anordnen. Dies liegt möglicherweise an einer magnetischen Wechselwirkung der in den Tröpfchen geordnet vorliegenden FePt-Partikeln.	126
84	REM-Aufnahmen des FePt/Ti-Chelat Komposites. In der Detaildarstellung ist der Ordnungscharakter der FePt-Partikel (heller Kontrast) in dem Komposit deutlich zu erkennen. In der Übersichtsaufnahme zeigt sich, dass die kleineren Partikelstrukturen aus den zu Beginn der Untersuchung abgerasterten Bereichen quasi herausgeschoben oder vom Energieeintrag des Elektronenstrahls zerstoßen worden sind.	128
85	REM-Abbildungen des Ti-Chelat/ FePt-Partikel Komposits in unterschiedlichen Blickwinkeln auf das Substrat.	129

- 86 Oben: Zeitlich versetzte REM-Aufnahmen von selbstorganisierten FePt-Nanopartikel-Agglomeraten. Mitte: Falschfarbendarstellung (Original links, binarisiert rechts) der überblendeten, rot und grün eingefärbten Aufnahmen der oberen Zeile. Unten: Darstellung der Bewegungsorientierung und Geschwindigkeit einzelner Agglomerate. 130
- 87 Beispielhafte Darstellung der Vorgehensweise bei der Auswertung der IR-Spektren: Zur Identifizierung der detektierten molekularen Verbindungen wird zunächst von den „Roh-Spektren“ ein jeweils gewichtetes Referenzspektrum von H₂O subtrahiert. Anschließend erfolgt der Vergleich mit Referenzspektren aus den Datenbanken. Bei Übereinstimmung werden die ermittelten Referenzspektren ebenfalls gewichtet und subtrahiert. So können sukzessive die einzelnen Verbindungen identifiziert werden. 133
- 88 FTIR-Spektren der Partikelsynthese in Dibenzylether aufgenommen zu den Zeitpunkten $t_{-1} = -3245$ s bis $t_7 = 3245$ s, entsprechend den in der Übersichtsdarstellung angegebenen Zeitpunkten (Kap. 5.1.3). 134
- 89 TEM-Aufnahme von Indiumoxid- „Nanoflowers“, deren Zusammensetzung aus einem Ensemble von Indiumoxid-Nanoplättchen bei höherer Vergrößerung (Inset) deutlich wird. 137
- 90 TEM-Aufnahme von kristallinen, sphärischen Zinnoxid-Nanopartikeln. Diese beginnen, kettenartige Strukturen auszubilden. 139
- 91 UV/Vis-Spektren: zeitliche Entwicklung der Keimbildung und des Partikelwachstums. 141
- 92 TEM-Abbildung von Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Morphologie. Deutlich zu erkennen ist die mehrere Nanometer dicke Umhüllung des Partikel-Ensembles mit einer kontrastarmen Schicht (vermutlich polymerisierte Gerbsäure). 142

1 Einleitung

„Imagination is more important than knowledge.

Knowledge is limited. Imagination encircles the world.”

Albert Einstein (1879-1955)

Diese Aussage Albert Einsteins trifft wohl kaum auf einen Bereich besser zu, als den der Nanotechnologie. Der Begriff Nanotechnologie (altgriech. *νάνος* [nános] „Zwerg“) geht zurück auf Norio Taniguchi, der ihn 1974 erstmals gebrauchte.¹ Die Idee hinter diesem Begriff ist allerdings auf den späteren Nobelpreisträger Richard Feynman zurückzuführen, welcher schon 1959 in seinem berühmten Vortrag *„There’s plenty of room at the bottom“* darüber spricht, wie wichtig die Möglichkeit der Manipulation einzelner Atome oder Moleküle für Wissenschaft, Technik und letztlich die Gesellschaft allgemein werden könnte.² „Nano“ ist mittlerweile das SI-Präfix für 10^{-9} (also ein Milliardstel) im internationalen Einheitensystem. Die Erkenntnis, dass es einen materialabhängigen Übergangsbereich nichtlinearen physikalischen und chemischen Verhaltens vom Atom oder Molekül zum ausgedehnten, 3-dimensionalen Festkörper auf genau dieser Längenskala gibt, führte letztlich zum Boom der Nanotechnologie. Innerhalb dieser haben die Nanopartikel eine besondere Stellung, werden sie doch bereits seit längerer Zeit großtechnisch hergestellt und beispielsweise als Pigmente oder Zuschlagstoffe in Farben und Lacken eingesetzt, sowie als Katalysatoren für die chemische Synthese genutzt.

Nanopartikel und insbesondere Nanokristalle - Strukturen mit einer Ausdehnung von ≤ 100 nm in jeder Raumdimension (teilweise auch als 0-dimensionale Strukturen bezeichnet) - zeichnen sich durch optische, magnetische, elektrische und chemische Eigenschaften aus, die denen von - analog aufgebauten - Festkörpern häufig nicht entsprechen. Dies liegt nicht zuletzt an dem großen Oberflächen zu Volumen-Verhältnis der Nanopartikel und damit einer grenzflächen- und defekt-determinierten Physik und Chemie. Basierend auf den von Festkörpern verschiedenen Eigenschaften, sind Nanopartikel seit nunmehr schon einigen Jahrzehnten nicht nur im Fokus des rein wissenschaftlichen, sondern zunehmend auch wirtschaftlichen Interesses. Aufgrund der zum Teil sehr stark ausgeprägten Größenabhängigkeit der Partikeleigenschaften - das bekannteste Beispiel dafür dürften die

fluoreszierenden Quantenpunkte (z.B. CdSe) sein³ - steigt sowohl in der Wissenschaft, als auch in der Industrie der Bedarf an Partikeln sehr genau definierter Größe und Größenverteilung. Ziel ist daher die Synthese monodisperser Partikel, welche (je nach Definition) eine Dispersität der Größe von nicht mehr als 5-15% haben und idealerweise die gleiche Form (Morphologie), chemische Zusammensetzung und kristalline Struktur aufweisen. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine genaue Kenntnis der Mechanismen, welche zur Bildung monodisperser Nanopartikel führen, überaus wichtig. Erst dieses Wissen ermöglicht es, die Syntheserouten zielgerichtet zu optimieren und Wege zu einer möglichst universalen Synthesemethode zu finden. Neben der Partikelsynthese selbst, ist auch die Stabilität der Partikel von großer Relevanz, da viele Eigenschaften dieser nanoskopischen Systeme nur im dispergierten, nicht agglomerierten Zustand, beobachtbar sind, wie beispielsweise die Oberflächenplasmonen-Resonanzfrequenz von Silber-Nanopartikeln im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums.

2 Theorie

2.1 Keimbildung

Bei Wachstumsprozessen muss zunächst zwischen homogener und heterogener Keimbildung unterschieden werden. Homogene Keimbildung findet statt, wenn die (molekularen) Vorstufen zum Aufbau der Keime in hoher Konzentration (Übersättigung) vorliegen. Bei der heterogenen Keimbildung wird ein so genanntes Nukleationszentrum benötigt, auf welches Atome oder Moleküle aus den Vorstufen aufwachsen können. Unabhängig von der Art der Nukleation gilt, dass die Keime einen kritischen Radius übersteigen müssen, um nicht wieder in molekulare Einheiten zu zerfallen. Dieser kritische Radius korreliert mit dem Maximum der Gibbschen freien Enthalpie der Partikel (Abb.1). Leider ist es kaum möglich, die Partikelenthalpie experimentell zu bestimmen; darüber hinaus zeigt sich, dass diese während der Synthese dynamisch ist, sodass auch der kritische Radius im zeitlichen Verlauf variiert.⁴

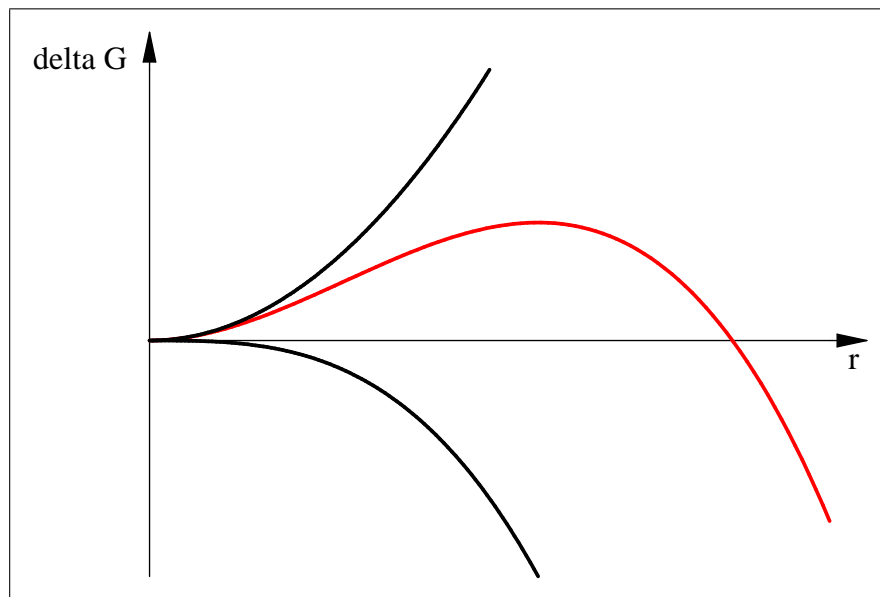


Abbildung 1: Gibbsche freie Enthalpie ΔG als Funktion des Keimradius r (rote Kurve). Der Verlauf wird durch einen mit r^2 ansteigenden und einen mit r^3 abfallenden Anteil determiniert (s. Gleichung 1).

Ein auch heutzutage noch häufig genutztes Modell zur Beschreibung des Verlaufs der Partikelbildung geht zurück auf LaMer, welcher sich bereits in den 40'er Jahren des 20. Jahrhunderts mit der Herstellung von Ölaerosolen und Schwefelhydrosolen (Kolloidpartikel) enger Größenverteilung beschäftigt hat.⁵ Sein Konzept geht von der Annahme einer explosionsartigen (schlagartigen) Keimbildung aus einer stark übersättigten Lösung aus. Dabei werden zeitgleich, homogen im gesamten Reaktionsvolumen verteilt, Keime gebildet. Diese wachsen im weiteren Verlauf diffusionsgetrieben, ohne dass zusätzliche Nuklei entstehen. Sofern alle Parameter (Eduktkonzentration, Druck, Temperatur, etc.) während der Synthese an allen Orten des Volumens identisch sind, kann die Größe und die Dispersität des gesamten Partikelensembles gesteuert werden. Überträgt man dieses Konzept auf die Synthese von Nanopartikeln, so ergeben sich für monodisperse Partikel folgende Randbedingungen:

1. Die (homogene) Keimbildung muss innerhalb eines kleinen Zeitfensters (idealerweise gleichzeitig) erfolgen.
2. Das Partikelwachstum muss zeitlich von der Keimbildung getrennt werden.

Anhand eines LaMer Diagramms (Abb.2) lässt sich gut veranschaulichen, wie diese Randbedingungen bei der Partikelsynthese erfüllt werden können. Induziert durch beispielsweise eine Temperaturerhöhung oder durch Einspritzen der molekularen Vorstufe (Precursor), steigt die Konzentration der Monomere im Reaktionsvolumen schnell und stetig an. *Mit „Monomer“ ist in dieser Arbeit generell die kleinste keim- oder partikelbildende Einheit zu verstehen (z.B. Atome, Ionen, etc.).* Bis zu einer kritischen Übersättigung S_c (Phase I) können sich nach diesem klassischen Modell keine Keime bilden, da die Energiebarriere für den spontanen Übergang einer homogenen in eine heterogene Phase noch zu hoch ist. Oberhalb S_c entstehen Keime, welche die Monomere schneller verbrauchen, als sie nachgeliefert werden (Phase II); in Folge sinkt der Übersättigungsgrad nach Überschreiten eines Maximums beständig. Unterhalb S_c (Phase III) können sich keine weiteren Keime mehr bilden und das System geht in die Wachstumsphase über, d.h. die gebildeten Partikel wachsen weiter, solange die Lösung übersättigt ist.

Thermodynamisch lässt sich die Energiebarriere folgendermaßen beschreiben: zunächst geht man davon aus, dass die sich bildenden Keime sphärisch sind.

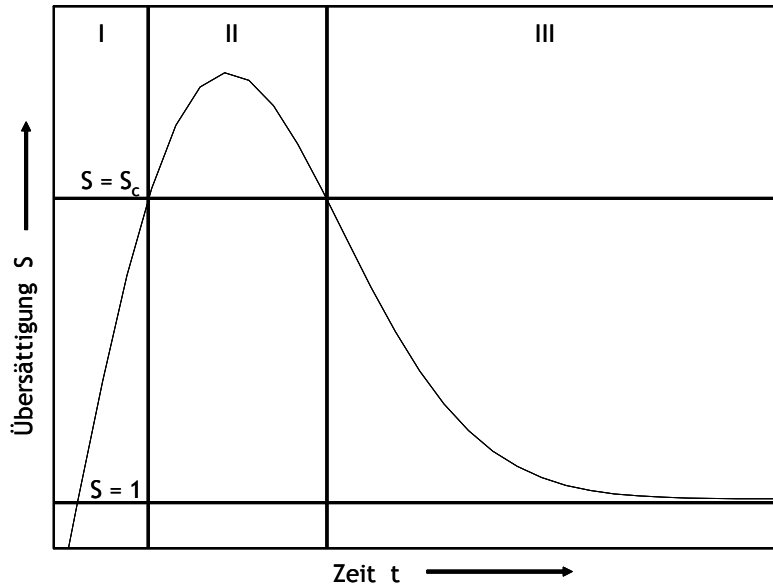


Abbildung 2: LaMer Diagramm: Übersättigung S als Funktion der Zeit t . Die markierten Abschnitte (I-III) kennzeichnen die nach LaMer für die Partikelbildung relevanten (zeitlichen) Phasen.

Die (Gibbsche) freie Enthalpie setzt sich dann zusammen aus einem Oberflächen- und einem Volumenanteil:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_\nu \quad (1)$$

Hierbei sind $r (\geq 0)$ der Keim- oder Partikelradius und $\gamma (> 0)$ die spezifische freie Oberflächenenergie. $\Delta G_\nu = \frac{-RT \ln S}{V_m}$ (< 0 , für $S > 1$) ist die Differenz zwischen der freien Enthalpie eines Monomers in Lösung und der im Einheitsvolumen des unendlich ausgedehnten Festkörpers ($V_m =$ Molvolumen des Festkörpers). Innerhalb des Definitionsbereichs besitzt jede Kurve der Funktionenschar $\Delta G_{\gamma, T, S, V_m}(r)$ genau ein Maximum bei $d\Delta G_{\gamma, T, S, V_m}/dr = 0$. Zusammen mit Gl.(1) ergibt sich aus diesem Kriterium der kritische Keimradius r_c zu:

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (2)$$

Dieser stellt den kleinsten Radius stabiler Keime dar, da kleinere Keime zur Verringerung ihrer freien Enthalpie wieder zerfallen. Durch Einsetzen von Gl.(2) in Gl.(1) ergibt sich die kritische freie Enthalpie zu:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \quad (3)$$

Wie die Geschwindigkeitskonstanten vieler chemischer Reaktionen, kann auch die Keimbildungsgeschwindigkeit dN/dt (oder einfach \dot{N}) temperaturabhängig in Form einer Arrhenius-Gleichung⁶ geschrieben werden:

$$\frac{dN}{dt} = A \exp \left[-\frac{\Delta G_c}{RT} \right] \quad (4)$$

Damit erhält man einen Ausdruck für die Abhängigkeit der Übersättigung S von der Keimbildungsgeschwindigkeit \dot{N} der Form

$$\ln S = \left[\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3R^3 T^3 \ln(A/\dot{N})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Aus der Gleichung (5) ergibt sich direkt eine notwendige Bedingung hinsichtlich der Übersättigung S , da die Gleichung nur für $S \geq 1$ (im physikalisch sinnvollen Zahlenraum \mathbb{R}) definiert ist. Dies bedeutet in der Konsequenz, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit \dot{N} größer oder gleich der gegenläufigen Auflösungsgeschwindigkeit der (noch kleinen) Keime sein muss, damit Akkumulation und Wachstum selbiger einsetzen können. Die oben aufgeführten theoretischen Überlegungen bedeuten für das reale Experiment, dass beispielsweise bei konstanter Precursor-Konzentration, der zeitliche Verlauf der Übersättigung und damit auch der (homogenen) Keimbildung, über die Temperatur variiert werden kann, sodass prinzipiell verschiedene Partikelgrößen eingestellt werden können. Es ergibt sich jedoch folgendes Problem: die Parameter ΔG_v und γ werden als konstant angenommen. Dies ist für größere Partikel sicherlich näherungsweise zutreffend, nicht jedoch für die stark grenzflächendeterminierten Nanopartikel.⁴ Hier steht die Minimierung der Oberflächenenergie (Parameter γ) im Vordergrund, was bei kristallinen Partikeln beispielsweise durch Gitterkontraktion,^{3,7} Phasenübergang,^{8,9}

Zwillingsbildung oder Bildung von (Metall-) Clustern mit geschlossener „Atomshale“^{10,11} sowie stabilen molekularen Clustern erfolgen kann.¹²

2.2 Partikelwachstum

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass für die Darstellung monodisperser Partikel theoretisch eine zeitliche Trennung von (homogener) Keimbildung und Partikelwachstum von Vorteil ist. Beim Prinzip der schlagartigen Keimbildung nach LaMer ist diese Forderung erfüllt (Abb. 2, Phase III). Experimentelle Ergebnisse¹³ deuten darauf hin, dass auch in realiter diese Trennung oft erreicht werden kann. Das Partikelwachstum - und insbesondere die resultierende Größenverteilung - werden dann im Wesentlichen durch zwei gegenläufige Effekte bestimmt. Das sogenannte „Fokussieren“ führt zu einer Verschmälerung, das „Defokussieren“ zu einer Verbreiterung der Größenverteilung. Ersteres lässt sich durch das Modell des diffusionskontrollierten Wachstums nach Reiss beschreiben, nach dem die (positive) zeitliche Änderung des Partikelradius, d.h. die Wachstumsgeschwindigkeit ($v(t) = \frac{dr}{dt}$) der Partikel, nur vom Fluss (J) der Monomere zu den Partikeln hin abhängt.¹⁴

$$J = \frac{4\pi r^2}{V_m} \frac{dr}{dt} \quad (6)$$

Das Modell geht von sphärischen Partikeln aus, deren Abstand zum nächsten Nachbarn hinreichend groß ist, um Wechselwirkungen unberücksichtigt zu lassen. Jedes einzelne Partikel wird dann von einer kugelsymmetrischen Diffusionsschicht umgeben, innerhalb derer sich ein Konzentrationsgradient der partikelbildenden Monomere ausbildet. Der Fluss (J) der Monomere als Funktion des Abstands (x) zum Partikelzentrum [mit ($x \geq r$)] lässt sich dann schreiben als:

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

wobei (D) der Diffusionskoeffizient und ($\frac{dC}{dx}$) der Konzentrationsgradient ist. Zusammen mit den Annahmen ($J(x) = const.$) sowie ($\bar{C} = const. = C(\bar{x})$), wobei \bar{C} die Monomerkonzentration beim halben Abstand (\bar{x}) zum nächsten Nachbarn ist, ergibt sich durch Integration von Gleichung 7 über das Intervall [$x = r, \bar{x}$] und

Einsetzen in (6) der Ausdruck:

$$v(t) = \frac{dr}{dt} = \frac{V_m D}{r} (\bar{C} - C(r)) \quad (8)$$

Vorausgesetzt, dass die Monomerkonzentration für alle Partikel konstant ist, bedeutet dies im physikalischen Verständnis, dass die Wachstumsgeschwindigkeit eines Partikels invers proportional zu dessen Radius ist. Denn während die Zahl der Monomere an der Partikeloberfläche, welche zum Partikelwachstum führen, mit dem Quadrat des Partikelradius steigt ($C(r) \propto r^2$), wächst das Partikelvolumen mit der dritten Potenz ($V(r) \propto r^3$). Dies führt dazu, dass sich die einzelnen Partikel hinsichtlich ihrer Größe mit der Zeit immer stärker angleichen, die Partikelgrößenverteilung also immer enger wird, solange sich keine neuen Keime bilden. Diesem Modell nach ergäben sich also in jedem Fall monodisperse Partikel, solange man diese nur lange genug wachsen lässt. Unabhängig davon, dass auf diesem Weg wohl kaum Nanopartikel, sondern nur größere Partikel dargestellt werden könnten, wird nach dem Modell von Reiss auch völlig außer Acht gelassen, dass die einzelnen Partikel sich unter Freisetzung von Monomeren auch wieder auflösen können und dass ebenso die Kinetik des Kristallwachstums von der Partikelgröße abhängen kann. Beide Parameter führen zu einem Defokussieren der Partikelgrößenverteilung. Entsprechend einer chemischen Gleichgewichtsreaktion, kann man also allgemein schreiben:



Hierbei steht M^L für die Monomere in Lösung, M^K für die im Kristall gebundenen Monomere, k_{Ab} für die Geschwindigkeitskonstante der Abscheidung, sowie k_{Auf} für die der Auflösung. Die Geschwindigkeitskonstanten hängen letztlich von der chemischen Potentialdifferenz $\Delta\mu$ zwischen dem wachsenden und dem eines unendlich ausgedehnten Kristalls ab und lassen sich mit der Gibbs-Thomson Beziehung $\Delta\mu = \frac{2\gamma V_m}{r}$ in folgender Form schreiben:

$$k_{Ab} = k_{Ab}^\infty \exp\left(-\alpha \frac{\Delta\mu}{RT}\right) \quad (10)$$

$$k_{Auf} = k_{Auf}^{\infty} \exp\left((1 - \alpha) \frac{\Delta\mu}{RT}\right) \quad (11)$$

wobei k_{Ab}^{∞} und k_{Auf}^{∞} die Geschwindigkeitskonstanten für einen unendlich ausgedehnten Kristall und α der Transferkoeffizient sind. Da $\Delta\mu$ invers proportional zum Radius des Partikels bzw. des Kristalls ist, bedeutet dies, dass die Partikel mit abnehmendem Radius schlechter wachsen. Dieser kinetische Prozess wirkt also dem Massetransportprozess nach Reiss entgegen. Letztlich hängt der Verlauf des Partikelwachstums also von einem fokussierenden Mechanismus (determiniert durch den Diffusionskoeffizienten D) und einem defokussierenden Mechanismus (determiniert durch die Geschwindigkeitskonstante k_{Ab}^{∞}) ab, wobei der Quotient D/k_{Ab}^{∞} ein Maß dafür angibt, welcher Mechanismus überwiegt. Für die Partikelsynthese bedeutet dies konkret, dass sich eine hohe Abscheiderate positiv, ein hoher Diffusionskoeffizient negativ auf die Partikelgrößenverteilung auswirkt.

2.3 Literatur-Übersicht

Nachfolgend finden sich einige Bücher und Übersichts-Artikel, welche für das Erstellen dieser Arbeit sehr hilfreich waren und in ihrer Gesamtheit einen hervorragenden Überblick über die Thematik geben.

Bücher	
Self-organized nanoscale materials	15
Metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications	16
Nanoparticles and nanostructured films	17
Surface effects in magnetic nanoparticles	18
Nanoscale materials in chemistry	19
Crystallization	20
Modern magnetic materials: Principles and applications	21
Nanochemistry	22
The chemistry of nanomaterials: Synthesis, properties and applications	23
Nanoparticles: From theory to application	24
Clusters and Colloids: From theory to applications	25
Monodispersed particles	26
Nanotechnology: Basic calculations for engineers and scientists	27
Self-assembled nanostructures	28
Nanotechnology in catalysis	29

Tabelle 1: Übersicht über Bücher zum Themengebiet Nanostrukturen

Übersichts-Artikel	
Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals ...	7
Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets...	30
Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization...	31
Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and...	32
Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals	33
Magnetic Nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization and application	34
Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through...	35
Shape control of colloidal metal nanocrystals	36
Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles	37
Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes	38
Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review...	39
Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for...	40
Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices	41
Size, shape, and structural control of metallic nanocrystals	42
Gold Nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related...	43
Magnetic properties of nanostructured materials	44
Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of...	45
A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis,...	46
Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver	47
Self-assembly in natural and unnatural systems	48
Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt...	49

Tabelle 2: Wichtige Übersichts-Artikel zum Thema Nanostrukturen

3 Methoden

3.1 Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie hat sich seit Ihrer Einführung im Jahre 1931 durch Ernst Ruska und Max Knoll zu einem der wichtigsten bildgebenden Verfahren für die Materialcharakterisierung entwickelt.^{50–54} Analog der Lichtmikroskopie gibt es Aufficht- und Durchlicht-Elektronenmikroskope mit zwei bildgebenden Verfahren (Ruhebild- und Raster-Mikroskopie). Die zwei wesentlichen, d.h. am häufigsten genutzten Mikroskoptypen sind das Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) und das Raster-Elektronenmikroskop (REM). Aufgrund der deutlich kürzeren mittleren freien Weglänge von Elektronen beim Durchgang durch Materie im Vergleich zu Photonen, muss die zu untersuchende Probe bei der Transmissions-Elektronenmikroskopie sehr dünn sein (üblicherweise $d \lesssim 100$ nm), was unter Umständen eine sehr aufwendige Probenpräparation bedingt. Zur Charakterisierung der Nanopartikelsysteme wurden diese hinsichtlich ihrer Größe, Struktur und Morphologie mit einem TEM des Typs CM 200 FEG der Firma Philips untersucht. Das Gerät ist mit einer Schottky Feldemissionskathode ausgestattet und erlaubt bei einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 200$ kV eine maximale Punktauflösung von 0,24 nm, sowie eine Linienuflösung von 0,14 nm. Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Proben ist dieses Gerät mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer (EDX) der Firma EDAX ausgerüstet. Die digitale Aufnahme elektronenmikroskopischer Abbildungen erfolgt mittels einer in den Strahlengang eingebauten CCD-Kamera. Zur Auswertung der Mikrographen sowie der Röntgenspektren stehen die Programme „Digital Micrograph“ und „Genesis“ zur Verfügung. Darüber hinaus wurde zur weiteren Bildbearbeitung und Auswertung die Software „ImageJ“ genutzt.

Die strukturierten, Ti-Chelat modifizierten FePt-Partikel, sowie die photochemisch hergestellten Silberstrukturen wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie an einem Gerät Typ Quanta-FEG 400 der Firma FEI untersucht. Das maximale Auflösungsvermögen dieses Gerätes im Hochvakuum-Modus bei einer Beschleunigungsspannung von $U_B = 30$ kV, beträgt 1,2 nm bei Verwendung des Sekundär-Elektronen-Detektors (SED, Typ: Everhardt Thornley), bzw. 2,5 nm bei

Verwendung des Rückstreudetektors (BSD, Typ: solid-state). Im ebenfalls genutzten Niedrigvakuum-Modus ($p = 10 - 130$ Pa) liegt die maximale Auflösung zwischen 1,5 nm ($U_B = 30$ kV) und 3,0 nm ($U_B = 3$ kV), bei Nutzung des Sekundärelektronen-Detektors (Typ: LFD).

3.2 Spektroskopie

3.2.1 UV-Vis

Für die Untersuchung der Reaktionsmechanismen bei der Ag- und Au-Partikel Synthese im Wässrigen (s. Anhang B) sowie der statistischen Bestimmung der Partikelgröße/ Größenverteilung und Form/ Morphologie der Silber und Gold-Partikel mit Hilfe der Plasmonen-Resonanzfrequenzen, wurden UV-Vis photospektrometrische Messungen durchgeführt. Hierzu standen die Geräte Cary 300 und Cary 5000, beide von der Firma Varian, zur Verfügung. Um möglichst den gesamten Spektralbereich erfassen zu können (Cary 300: 200 – 800 nm, Cary 5000: 190 – 1000 nm), wurden üblicherweise Quarzglas-Küvetten mit optischen Weglängen von 1,0 mm bis 10,0 mm eingesetzt.

3.2.2 FTIR

Die (Fourier Transformations)-Infrarot Spektroskopie (FT)-IR basiert auf dem (indirekten) Nachweis zeitlicher Fluktuationen der Dipolmomente molekularer Spezies. Anders ausgedrückt, die Absorption von Infrarotstrahlung führt zu einer Schwingungsanregung der Molekülbindungen. Die dazu notwendige Energie ist über $E = h\nu$ direkt proportional der Strahlungsfrequenz und variiert mit der Elementzusammensetzung sowie den Bindungszuständen und möglichen Schwingungsarten innerhalb der zu untersuchenden Moleküle. Somit bietet die IR-Spektroskopie prinzipiell Zugang zur Untersuchung und Identifizierung nahezu aller chemischer Verbindungen. Ausnahme bilden nur einige homonukleare Spezies wie O_2 und N_2 . Die Interpretation der Infrarotspektren ist allerdings nicht trivial, da die Zahl der möglichen Schwingungen innerhalb eines Moleküls $(3N - 6)$ [bzw. $(3N - 5)$ für ein lineares Molekül] beträgt, wobei N die Zahl der Atome des Moleküls angibt. Desweiteren beeinflusst auch die chemische Umgebung der betrachteten Bindung

deren Schwingungszustände. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die (FT)-IR Spektroskopie eingesetzt, um den Bindungscharakter der molekularen metallorganischen Vorstufen zu bestimmen. Dazu wurde ein Gerät der Firma Bruker, Typ Tensor 27 genutzt. Darüber hinaus wurden auch in-situ Untersuchungen bei der Partikelsynthese durchgeführt, um die in der Gasphase befindlichen Reaktionsnebenprodukte zu identifizieren. Hierfür stand ein Gerät der Firma Temet Instruments Oy, Typ Gasmet DX-4000 zur Verfügung. Für die Auswertung wurden Referenzspektren der NIST-Datenbank, eigene Referenzspektren der Reinsubstanzen sowie Datenbanken der Firma „Fiveash Data Management Inc.“ verwendet.

3.2.3 Raman

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ist es möglich, intramolekulare Schwingungen zu beobachten, welche die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern. Dies ist besonders hilfreich bei der Charakterisierung des Kohlenstoffgerüsts organischer Verbindungen. Diese Methode erlaubt es, insbesondere auch die Molekülschwingungen zu beobachten, welche nicht IR-aktiv sind. Durch die komplementäre Verwendung beider Methoden (IR- und Raman-Spektroskopie) können daher sehr umfangreiche Aussagen über die Beschaffenheit der untersuchten Probe getroffen werden. Der Raman-Effekt beruht auf einer Änderung der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts aufgrund inelastischer Stöße der Photonen mit der im Strahlengang befindlichen Materie. Um ein aussagekräftiges Spektrum aufnehmen zu können, muss die Lichtquelle daher möglichst monochromatisch sein, weshalb bei der Raman-Spektroskopie üblicherweise Laser eingesetzt werden. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Gerät (HORIBA Jobin Yvon, Typ LabRam Aramis) verfügt neben einem integrierten Mikroskop für die orts aufgelöste Spektroskopie auch über eine Raman-Sonde für in-situ Untersuchungen bis zu einer Temperatur von $T = 250\text{ °C}$.

3.3 Weitere Methoden

3.3.1 Röntgendiffraktometrie, XRD

Die Röntgenbeugung (engl.: x-ray diffraction, XRD) ist eine häufig genutzte Methode aus dem Bereich der Röntgenspektroskopie.⁵⁵ Sie ermöglicht es unter ande-

rem, Informationen über die (kristalline) Struktur sowie die Materialzusammensetzung der zu untersuchenden Probe zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Röntgenbeugung als unterstützendes Verfahren zur Elektronenmikroskopie eingesetzt, da sie eine im Vergleich empfindlichere Methode zur Bestimmung der (statistischen) kristallinen Struktur der zu untersuchenden Proben darstellt.⁵⁶ Es wurden ausschließlich Pulverdiffraktogramme bei Raumtemperatur mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ (Cu $K_{\alpha 1}$) in 2θ -Geometrie aufgenommen. Zwei Geräte wurden hierfür eingesetzt: ein Siemens Röntgendiffraktometer Typ D 500 und ein Bruker Typ AXS D8 Advance. Als Substrat wurde ein reflexlos geschnittener Silizium-Einkristall genutzt.

3.3.2 Gaschromatographie, GC

Die chemische Zusammensetzung der Überstände nach Fällung, Zentrifugation und Abtrennung der Partikel sowie auch alle eingesetzten Lösemittel und Oberflächenmodifikatoren, wurden mit Hilfe der gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektrometrie an einem GC-MS Typ QP5050 der Firma Shimadzu untersucht. Zur Identifizierung der Substanzen wurde ein Abgleich mit den Referenz-Chromatogrammen und -Massenspektren der NIST-Datenbank durchgeführt. Die Probenaufnahme erfolgte per Direktinjektion mit Autosampler. Dabei wurde jeweils ein Volumen von $1,0 \mu\text{l}$ bzw. $0,2 \mu\text{l}$ aufgegeben. Da viele der untersuchten Substanzen einen hohen Siedepunkt aufweisen, wurde die Injektortemperatur auf $T = 300^\circ\text{C}$ gesetzt.

3.3.3 Massenspektrometrie, MS

Die Massenspektrometrie basiert auf der gezielten Ionisation organischer und anorganischer Substanzen und deren nachfolgende Trennung nach Masse (m) und Ladung (z). Die häufigste und auch hier genutzte Methode ist die Elektronenstoßionisation, bei der die zu untersuchenden Moleküle in der Gasphase mit Elektronen hoher kinetischer Energie beschossen und dadurch meistens einfach ionisiert werden. Das resultierende Massenspektrum stellt die Ionenhäufigkeit (oft als Partialdruck angegeben) gegenüber dem Masse zu Ladungs-Verhältnis (m/z) dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Massenspektrometrie zusammen mit der Gaschromatographie eingesetzt.

matographie (seriell gekoppeltes GC-MS), bzw. der Infrarotspektroskopie (parallel gekoppeltes FTIR-MS) eingesetzt, um die Identifizierung der untersuchten Substanzen zu erleichtern.

3.3.4 Differenzthermoanalyse-Thermogravimetrie, DTA-TG

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Thermogravimetrie einerseits genutzt, um eine grobe Abschätzung der Reinheit der dargestellten metallorganischen Vorstufen durchzuführen, andererseits - zusammen mit der Differenzthermoanalyse - um Aussagen über die thermischen Zersetzungscharakteristika verschiedener Verbindungen zu treffen. Dazu wurde ein Kombigerät für die simultane Thermoanalyse der Firma Netzsch (Typ STA 449 C) verwendet, welches zusätzlich mit einem Massenspektrometer und einem FTIR-Spektrometer gekoppelt ist.

4 Experimentelles

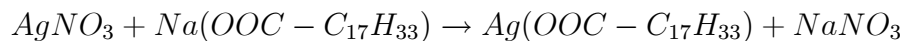
4.1 Übersicht über die eingesetzten Chemikalien

Chemikalien-Name	Abkürzung	Summenformel	CAS	M [g/mol]	Sp [°C]
Diphenylether	DPE	C ₁₂ H ₁₀ O	101-84-8	170,21	259
Dibenzylether	DBE	C ₁₄ H ₁₄ O	103-50-4	198,26	298
Di-n-octylether	DOE	C ₁₆ H ₃₄ O	629-82-3	242,45	287
1-Hexadecen	1-HD	C ₁₆ H ₃₂	629-73-2	224,43	274
1-Octadecen	1-OD	C ₁₈ H ₃₆	112-88-9	252,48	317
1-Eicosen	1-Eic	C ₂₀ H ₄₀	3452-07-1	280,54	330
Tri-n-Octylamin	TNO	C ₂₄ H ₅₁ N	1116-76-3	353,68	366
Tri-n-dodecylamin	TND	C ₃₆ H ₇₅ N	102-87-4	521,99	450
Ölsäure	OAA	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	112-80-1	282,47	360
Oleylamin	OA	C ₁₈ H ₃₇ N	112-90-3	267,50	349
Eisen(III)acetylacetonat	Fe(acac ₃)	C ₁₅ H ₂₁ FeO ₆	14024-18-1	353,18	-
Platin(II)acetylacetonat	Pt(acac ₂)	C ₁₀ H ₁₄ O ₄ Pt	15170-57-7	393,30	-
Silbernitrat	-	AgNO ₃	7761-88-8	169,87	-
Tris(hydroxymethyl)aminomethan	TRIS	C ₄ H ₁₁ NO ₃	77-86-1	121,14	172
Natrium-Oleat	Na-Oleat	C ₁₈ H ₃₃ NaO ₂	143-19-1	304,45	-
Indiumchlorid	-	Cl ₃ In	10025-82-8	221,18	-
Zinnchlorid	-	Cl ₂ Sn·2H ₂ O	10025-69-1	225,63	652
Methanol	-	CH ₄ O	67-56-1	32,04	65
Ethanol	-	C ₂ H ₆ O	64-17-5	46,07	78
n-Hexan	-	C ₆ H ₁₄	110-54-3	86,18	69
Cyclohexan	-	C ₆ H ₁₂	110-82-7	84,16	81
Dichlormethan	-	CH ₂ Cl ₂	75-09-2	84,93	40
Oxalsäure	-	C ₂ H ₂ O ₄	144-62-7	90,04	-
Diethylether	DEE	C ₄ H ₁₀ O	60-29-7	74,12	35
TYZOR TE *	TE	C ₉ H ₁₉ NO ₄ Ti	74665-17-1	253,12	85
Titantetraisopropoxid	TPT	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	546-68-9	284,23	240
Gerbsäure	-	C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆	1401-55-4	1701,22	-
Undecansäure	UD	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	112-37-8	186,29	284
Dodecylamin	DDA	C ₁₂ H ₂₇ N	124-22-1	185,35	249

⁰*TYZOR TE ist der Handelsname der Verbindung Titan(IV)(triethanolaminato)isopropoxid

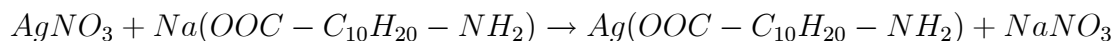
4.2 Darstellung der molekularen Vorstufen

4.2.1 Silber-Oleat, Ag(OOC-C₁₇H₃₃)



Die Darstellung von Silber-Oleat wird unter Rückfluss und Stickstoff-Atmosphäre in einem 250 ml Zweihals-Kolben durchgeführt. Alle Synthese- und Aufreinigungsschritte erfolgen unter Lichtausschluss. Zunächst werden 12 ml vollentsalztes (VE)-Wasser und 24 ml Ethanol vorgelegt. Unter stetem Rühren werden darin 12,0 mmol Natrium-Oleat gelöst und anschließend 42 ml n-Hexan zugegeben. Parallel werden 12,0 mmol Silbernitrat in 12 ml VE-Wasser gelöst und langsam zu der Natrium-Oleat Suspension getropft. Anschließend wird der Ansatz auf $T = 70^\circ\text{C}$ erhitzt und für vier Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Das sich bildende Silber-Oleat geht hierbei in die Hexan-Phase über, während das ebenfalls gebildete Natriumnitrat in der wässrigen Phase gelöst ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch in einem Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase verworfen. Die Hexan-Phase wird durch mehrmaliges Waschen mit Wasser (mindestens dreimal) und Phasentrennung im Scheidetrichter weiter aufgereinigt und das Hexan an einem Rotationsverdampfer abgezogen. Zurück bleibt ein farbloses bis leicht bräunliches Pulver, welches für die weitere Verwendung bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss gelagert wird. Die Ausbeute wird bei der Darstellung des Silber-Oleates im Wesentlichen durch die Zahl der Waschschritte determiniert und liegt hier bei ca. 85-90 %. Der durch Thermogravimetrie ermittelte Masseverlust ist um 4,5 % geringer, als der theoretisch anzunehmende; ein Hinweis darauf, dass neben Silber-Oleat bereits in geringem Maße auch Silber-Keime vorliegen, was auch die leicht bräunliche Färbung erklärt.

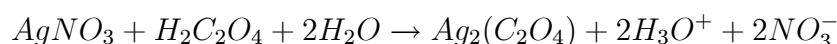
4.2.2 Silber(11-Aminoundecanoat), Ag(OOC-C₁₀H₂₀-NH₂)



2,038 g Silbernitrat (12,0 mmol) werden in 12 ml VE-Wasser gelöst und langsam zu einer Lösung von 2,44 g Natrium(11-Amino-undecanoat) (12,0 mmol) in 50 ml VE-Wasser getropft. Dabei bildet sich ein feiner, farbloser Niederschlag, welcher durch Zentrifugation bei $rcf = 5.000 g$ von der Reaktionslösung abgetrennt

wird. Nach Waschen des Zentrifugats mit 20 ml eines Wasser / Ethanol - Gemisches, wird der Rückstand in wenig Diethylether suspendiert, abzentrifugiert und im Vakuum (10 torr) bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet. Man erhält das Produkt in Form eines weißen, kristallinen Pulvers, welches unter Lichtausschluss gelagert wird.

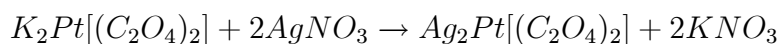
4.2.3 Silber-Oxalat, $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$



7,51 g Silbernitrat (44,0 mmol) werden in 20 ml VE-Wasser gelöst und langsam zu einer Lösung von 2 g Oxalsäure (22,0 mmol) in 100 ml Wasser getropft. Dabei bildet sich Silberoxalat in Form eines feinen farblosen Niederschlags, welcher durch Zentrifugation bei $rcf = 5.000\text{ g}$ von der Reaktionslösung abgetrennt wird. Nach Waschen des Zentrifugats mit 20 ml eines Wasser / Ethanol - Gemisches, wird der Rückstand in wenig Diethylether suspendiert, abzentrifugiert und im Vakuum (10 torr) bei $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht getrocknet. Man erhält das Produkt in Form eines weißen, kristallinen Pulvers, welches unter Lichtausschluss gelagert wird.

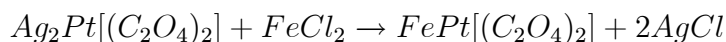
4.2.4 Eisen/Platin-Oxalat, $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



200 mg $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($412,3\text{ }\mu\text{mol}$) werden in 6 ml Wasser bei $T = 65\text{ }^\circ\text{C}$ gelöst. Durch langsames Zutropfen von 140 mg ($824,6\text{ }\mu\text{mol}$) AgNO_3 in 4 ml VE-Wasser erhält man das Produkt in Form eines grün-gelben Niederschlags in annähernd quantitativer Ausbeute. Der Niederschlag wird mehrmals mit Eiswasser gewaschen, in Ethanol suspendiert, abfiltriert und über Nacht bei $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum getrocknet.

$\text{Fe}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



100 mg $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($158,9 \mu\text{mol}$) werden in 5 ml VE-Wasser bei $T = 50^\circ\text{C}$ suspendiert und 31,6 mg FeCl_2 ($158,9 \mu\text{mol}$) in 5 ml VE-Wasser zugegeben. Nach $t = 2 \text{ h}$ bei $T = 50^\circ\text{C}$ erhält man einen farblosen Silberchlorid-Niederschlag, welcher durch kurzes Erhitzen auf $T = 100^\circ\text{C}$ zur Koagulation gebracht und abzentrifugiert wird. Die überstehende Lösung wird auf ca. 1 ml eingengt und auf $T = 5^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die gesättigte Lösung wird über Nacht bei dieser Temperatur im Kühlschrank eingestellt, worauf sich das Produkt in Form schwarz glänzender Kristalle bildet. Weiteres Einengen der Lösung führt zur annähernd quantitativen Fällung des Produkts, welches im Anschluss mehrmals mit einem Wasser / Ethanol-Gemisch (1:5) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

4.3 Partikelsynthesen

4.3.1 Silber-Nanopartikel

Heißinjektion. Für eine typische Partikelsynthese werden zunächst 10 ml Dibenzylether ($52,6 \text{ mmol}$) und 2,26 g Ölsäure ($8,0 \text{ mmol}$) in einem 100 ml Dreihals-Rundkolben vorgelegt und unter Rühren für $t = 10 \text{ min}$ mit Inertgas (N_2 oder Ar) gespült. Anschließend wird die Lösung mit einer Heizrate von $\beta = 3 \text{ K} \times \text{min}^{-1}$ auf die Endtemperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ erhitzt und bei $T = 140^\circ\text{C}$ nacheinander 0,169 g AgNO_3 ($1,0 \text{ mmol}$) und 0,535 g Oleylamin ($2,0 \text{ mmol}$) im Gegenstrom zugegeben. Das Gemisch wird unter Rückfluss für $t = 1 \text{ h}$ bei $T = 200^\circ\text{C}$ gehalten und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufbewahrung der Partikelsuspension erfolgt im Gefrierschrank bei $T = -80^\circ\text{C}$ bis zur weiteren Aufbereitung, bzw. Charakterisierung. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 10.000 g$ und mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol, wird überschüssiger Stabilisator entfernt. Das Lösemittel, sowie die molaren Verhältnisse von Ölsäure zu Oleylamin und deren Konzentration bezogen auf die eingesetzte Menge Silbernitrat, wurde ebenso variiert wie die Heizrate, die Endtemperatur und die Haltezeit. Alle in dieser Dissertation besprochenen Variationen obiger Syntheseroute sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Partikelausbeute schwankt je nach Synthesefhrung und Art der Aufreinigung beträchtlich und liegt bei ca. 60-90%. Der Anteil an Oberflächenmodifikator und Lsemittelresten bezogen auf die Silberpartikel nach der Aufreinigung liegt zwischen 80 Gew% (ein Reinigungsschritt) und 5 Gew% (fünf Reinigungsschritte),

ermittelt mittels CHN-Analyse. Eine Umrechnung auf die Anzahl an Molekülen des Oberflächenmodifikators und des verbliebenen Lösemittels pro Silber-Partikel ist prinzipiell nicht möglich, da hierzu nicht nur Partikelgröße und Morphologie (determinieren die Anzahl an Silberatomen pro Partikel), sondern auch das Verhältnis von Oberflächenmodifikator zu Lösemittelrest bekannt sein muss. Letzteres lässt sich bei den hier gewählten Verbindungen über eine CHN-Analyse nicht ermitteln. Trotzdem soll eine grobe Abschätzung die ungefähre Tendenz zeigen. Dazu wird zunächst angenommen, dass das Lösemittel vollständig entfernt wurde. Der Massenanteil der Elemente C, H und N an der Gesamtmasse ist dann ausschließlich auf die Oberflächenmodifikatoren Ölsäure und Oleylamin zurückzuführen. Für Silberpartikel mit $d = 3,8 \text{ nm}$ in der kristallinen fcc-Struktur und ikosaedrischer Morphologie sowie $c_C = 4,35 \text{ Gew}\%$ ($c_H < 1 \text{ Gew}\%$, $c_N < 1 \text{ Gew}\%$) führt die Abschätzung dann zu ca. 32 Molekülen (Ölsäure und Oleylamin) pro Partikel. Bei 492 Ag-Atomen an der Partikeloberfläche entspricht dies dann ungefähr 0,065 Molekülen Oberflächenmodifikator pro potentieller Bindungsstelle an der Partikeloberfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wurden üblicherweise drei Reinigungsschritte vor der weiteren Charakterisierung der Partikel durchgeführt. Die CHN-Analyse dieser Proben ergibt im Mittel einen Anteil von $c_C = 34,1 \text{ Gew}\%$ ($c_H \approx 5 \text{ Gew}\%$, $c_N \approx 1 \text{ Gew}\%$) bezogen auf die Gesamtmasse. Dies entspricht nach obiger Abschätzung in etwa einer Partikelbelegung mit einer Monolage Oberflächenmodifikator.

Aufheizmethode, (Silber-Oleat, $\text{Ag}(\text{OOC-C}_{17}\text{H}_{33})$). In einer typischen Synthese werden 0,388 g (1 mmol) $\text{Ag}(\text{OOC-C}_{17}\text{H}_{33})$ in 10 ml Dibenzylether suspendiert und zu einem Gemisch aus 1,955 g Ölsäure (7 mmol) und 535 mg Oleylamin (2 mmol) gegeben. Zum Entfernen von Sauerstoff und Wasser wird die Lösung für $t = 30 \text{ min}$ bei $T = 60\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum (10 torr) vorbehandelt und bei $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt. Bei einer Temperatur $T \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet man ein Aufklaren der Suspension und die Bildung einer klaren blass-gelben Lösung. Nach Erreichen der Zersetzungstemperatur schlägt die Farbe der Lösung von blassgelb zu rot-braun um, was die Bildung der Silberpartikel indiziert. Die Suspension wird für $t = 30 \text{ min}$ auf dieser Temperatur gehalten, der Ansatz anschließend unter Inertgasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt und bei $T = -80 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur weiteren Verarbei-

Probe	Solvens	$\frac{\text{Ölsäure(OAA)}}{\text{mmol}}$	$\frac{\text{Oleylamin(OA)}}{\text{mmol}}$	$\frac{\text{AgNO}_3}{\text{mmol}}$	$\frac{\beta}{\text{K} \times \text{min}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{max}}}{\text{°C}}$	$\frac{t@T_{\text{max}}}{\text{min}}$
88286-I5	DBE	8	2	1	3	200	0
88286-I7	DBE	8	2	1	3	200	30
88286-C3	DBE	8	2	1	3	200	60
88286-M6	DBE	8	2	1	3	200	720
88286-L7	DBE	8	2	1	5	200	60
88286-L9	DBE	8	2	1	10	200	60
88286-M2	DBE	8	2	1	20	200	60
88286-M4	DBE	8	2	1	40	200	60
88286-E1	DPE	8	2	1	3	200	60
88286-C7	DOE	8	2	1	3	200	60
88286-D2	1-HD	8	2	1	3	200	60
88286-E5	1-OD	8	2	1	3	200	60
88286-E9	1-Eic	8	2	1	3	200	60
88286-J2	TNO	8	2	1	3	200	60
88286-E3	DPE	8	2	1	3	259	60
88286-C5	DBE	8	2	1	3	298	60
88286-C9	DOE	8	2	1	3	287	60
88286-D4	1-HD	8	2	1	3	274	60
88286-E7	1-OD	8	2	1	3	317	60
88286-F10	1-Eic	8	2	1	3	330	60
88286-J4	TNO	8	2	1	3	365	60
120936-G9	DBE	10	0	1	20	200	30
120936-C5	DBE	16	4	1	20	200	30
120936-A5	DBE	8	2	1	20	200	30
120936-A7	DBE	4	1	1	20	200	30
120936-E5	DBE	8	1	1	20	200	30
120936-G5	DBE	2	1	1	20	200	30
120936-I5	DBE	0	20	1	20	200	30
120936-I9	DBE	0	10	1	20	200	30

Tabelle 3: In dieser Dissertation besprochene Synthesen von Silber-Nanopartikeln über die Heissinjektionsmethode mit Ölsäure und/oder Oleylamin als Oberflächenmodifikatoren.

tung im Gefrierschrank gelagert. Alternativ dazu werden die Partikel durch Zusatz von 50 ml Ethanol zu der noch warmen Lösung ausgefällt. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 5.000 g$ und mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol, wird überschüssiger Stabilisator entfernt. Die Partikel werden in Form eines rot-braunen, wachsartigen Rückstandes erhalten.

Aufheizmethode, (Silber(11-Amino-undecanoat, $\text{Ag}(\text{OOC-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-NH}_2)$)).

In einer typischen Synthese werden 0,307 g (1 mmol) $\text{Ag}(\text{OOC-C}_{10}\text{H}_{20}\text{-NH}_2)$ in 10 ml Dibenzylether suspendiert und zu einem Gemisch aus 1,3 g Undecansäure (7 mmol) und 0,37 g Laurylamin (2 mmol) gegeben. Zum Entfernen von Sauerstoff und Wasser wird die Lösung für $t = 30$ min bei $T = 60\text{-}80^\circ\text{C}$ im Vakuum (10 torr) vorbehandelt und im Folgenden bei $T = 200^\circ\text{C}$ zersetzt. Nach Erreichen der Zersetzungstemperatur schlägt die Farbe der Lösung von blassgelb zu rot-braun um, was die Bildung der Silberpartikel indiziert. Nach $t = 30$ min ist die Zersetzung abgeschlossen und die Partikel können durch Zusatz von 50 ml Ethanol zu der noch warmen Lösung ausgefällt werden. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 5.000 g$ und mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol wird überschüssiger Stabilisator entfernt und man erhält die Partikel in Form eines rot-braunen, wachsartigen Rückstandes.

Aufheizmethode, (Silber-Oxalat, $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$). 152 mg $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (0,5 mmol)

werden zusammen mit 535 mg Oleylamin (2 mmol) und 2,259 g Ölsäure (8 mmol) in 10 ml Dibenzylether vorgelegt und für $t = 30$ min im Vakuum bei $T = 80^\circ\text{C}$ getrocknet. Nach 15 min Erhitzen bei $T = 160^\circ\text{C}$ erhält man eine rot-gelbe Lösung, was die Bildung nanoskaliger Silberpartikel anzeigt. Der $\sim 50^\circ\text{C}$ warmen Lösung werden 50 ml Ethanol zugesetzt, was die Fällung der unpolaren Silberpartikel zur Folge hat. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 5.000 g$ und mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol wird überschüssiger Stabilisator entfernt und man erhält die Partikel in Form eines rot-braunen, wachsartigen Rückstandes.

Sonolyse. Die Darstellung von Silberpartikeln mittels Sonolyse baut auf den Ergebnissen der thermischen Zersetzung von Silber-Oleat und Silber-Oxalat auf. In einem typischen Experiment wird 1 mmol der entsprechenden Vorstufe in 10 ml

Dibenzylether (Silberoleat) beziehungsweise 10 ml Tri-n-octylamin (Silber-Oxalat) suspendiert. Als Stabilisatoren werden 710 mg Ölsäure (2,5 mmol) und 700 mg Oleylamin (2,5 mmol) zugesetzt. Die Zersetzung des Reaktionsgemisches erfolgt durch Ultraschallbehandlung der Lösung an Luft mit Hilfe eines Branson Ultraschall-Desintegrators in einem Zeitraum von $t = 2-12$ min bei einer Leistung von $P = 20$ W und einem an/aus - Verhältnis von 9:1. Im Verlaufe der Zersetzung lässt sich zunächst ein Aufklaren der trüben Suspension und die Bildung einer klaren Lösung beobachten sowie im Folgenden ein Farbumschlag von blass-gelb über orange nach rot-braun, was die Bildung der Silber Nanokristallite und deren Wachstum anzeigt. Nachdem die Zersetzung abgeschlossen ist, werden die Partikel durch Zusatz von 50 ml Ethanol zu der noch warmen Lösung ausgefällt. Bei geringen Behandlungszeiten von $t = 2-6$ min erweist sich eine vorherige Entfernung unzersetzter Silbervorstufe durch Zentrifugation bei $rcf = 1.000$ g und anschließendes Ausfällen der Silberpartikel aus dem Zentrifugat als sinnvoll. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 5.000$ g und mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol wird überschüssiger Stabilisator entfernt und man erhält die Partikel in Form eines rot-braunen, wachsartigen Rückstandes.

4.3.2 Eisen/Platin (FePt) und Platin-Magnetit core-shell (Pt@Fe₃O₄) Nanopartikel

Polyolsynthese, (Multi-Source). In einer typischen Synthese werden 247 mg Fe(C₅H₇O₂)₃ (0,7 mmol) und 118 mg Pt(C₅H₇O₂)₂ (0,3 mmol) in 1,412 g Ölsäure (5,0 mmol) und 1,337 g Oleylamin (5,0 mmol) vorgelegt und unter Rühren auf $T = 140$ °C erhitzt, sodass sich die metallischen Vorstufen vollständig lösen können. Bei dieser Temperatur werden 0,388 g 1,2-Hexadecandiol schnell hinzugefügt, der Ansatz weiter auf $T = 250$ °C erhitzt und bei dieser Temperatur für $t = 30$ min gehalten. 1,2-Hexadecandiol liegt zunächst als ein Pulver mit sehr geringer Packungsdichte vor. Bei der Handhabung in der Handschuhbox zeigt sich, dass sich das Pulver elektrostatisch auflädt, was die definierte Zugabe während der Synthese erschwert. Daher wird das 1,2-Hexadecandiol alternativ in einer Glasspritze vorgelegt und auf einer Heizplatte bei ca. 80 °C zum Aufschmelzen gebracht. Die Zugabe des verflüssigten 1,2-Hexadecandiols erfolgt ebenfalls bei $T = 140$ °C.

Eisen/Platin-Oxalat, (Single-Source). In einer typischen Synthese werden 20 mg $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($43,2 \mu\text{mol}$) in einem 5 ml Einhalskolben zusammen mit 92 mg Ölsäure ($325 \mu\text{mol}$) und 25 mg Oleylamin ($93,5 \mu\text{mol}$) in 500 mg eines 1:1 - Gemisches aus Tri-n-octylamin und Tri-n-octylphosphin suspendiert. Nach Trocknen der Reaktionsmischung im Vakuum bei $T = 80^\circ\text{C}$ für $t = 30 \text{ min}$ wird diese bei $T = 280^\circ\text{C}$ zersetzt. Bei einer Temperatur von ca. 200°C ist die Bildung einer klaren Lösung zu beobachten, deren Farbe bei Erreichen der Zersetzungstemperatur von $T \approx 250^\circ\text{C}$ in schwarz umschlägt, was die Partikelbildung anzeigt. Die hydrophoben Partikel können durch Zugabe von 2 ml Methanol zur warmen Lösung ausgefällt werden. Die Aufreinigung des Produktes erfolgt durch mehrfaches Redispersieren der kolloidalen Partikel in 1 ml Dichlormethan und anschließendes Ausfällen mit Aceton oder Ethanol. Man erhält das Produkt in Form eines schwarzen, öligen Rückstandes. Die hydrophoben Partikel sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Toluol über einen längeren Zeitraum hinweg (re)dispersierbar und stabil. Durch Zusatz von $10 \mu\text{l}$ Oleylamin / Ölsäure pro Milliliter Lösemittel wird die Langzeitstabilität der Partikel erhöht.

4.4 Synthese der Eisen/Platin / Titan-Komposite

4.4.1 Eisen/Platin-TiO₂, Polyolsynthese und Reduktion in reversen Mizellen

Zunächst erfolgt die Darstellung der FePt-Partikel nach der oben beschriebenen Polyolsynthese. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 5.000 g$ und dreimaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol wird überschüssiger Stabilisator entfernt. Die Partikel werden anschließend in Cyclohexan resuspendiert ($c = 1 \text{ mg} \times \text{ml}^{-1}$).

In einem weiteren Ansatz wird typischerweise 1 mmol des Surfactants Igepal CO-520 (polyoxyethylen-nonylphenylether) in 9 ml Cyclohexan gegeben und mittels 30-minütiger Ultraschallbehandlung darin gelöst. 1 ml der FePt-Suspension wird der Lösung hinzugefügt und für 3 Stunden gerührt. Anschließend werden nacheinander $80 \mu\text{l}$ Ammoniaklösung (35%) oder Salzsäure (20%) und $65 \mu\text{l}$ Tetraisopropyl-orthotitanat zugegeben und der Ansatz über einen Zeitraum von 48 Stunden gerührt.

4.4.2 Eisen/Platin-TiO₂, Polyolsynthese und thermische Zersetzung

Die Synthese der FePt-Partikel erfolgt nach der Polyolsynthese. 120 mg der unbehandelten Partikelsuspension werden in einem 5 ml 1-Hals Kolben vorgelegt und auf $T = 140^\circ\text{C}$ erhitzt. $30\mu\text{l}$ Titan(IV)-bis-acetylacetonato-di-isopropoxid werden langsam hinzugegeben und der Ansatz weiter auf $T = 250^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach $t = 30\text{ min}$ wird die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt und in n-Hexan resuspendiert.

4.4.3 Eisen/Platin /Titan-Chelat

Die Synthese der FePt-Partikel erfolgt nach der Polyolsynthese. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 5.000 g$ und dreimaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol wird überschüssiger Stabilisator entfernt. Die Partikel werden in Cyclohexan resuspendiert ($c = 0,1\text{ mg} \times \text{ml}^{-1}$). Typischerweise werden 10 ml dieser Suspension vorgelegt und $60\mu\text{l}$ Titan(IV)-(triethanolamino)-isopropoxid (Handelsname TYZOR TE) zugegeben. Die Suspension wird typischerweise über einen Zeitraum von 3 Tagen an Luft gerührt.

4.5 Setup für in-situ Analytik

Für die in-situ Untersuchung der chemischen Reaktionen, welche bei der Synthese der Silber-Partikel ablaufen, wurden ein Quadrupol Massenspektrometer (Typ mks Cirrus) und ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (Typ Gasmet Dx-4000) in den Versuchsaufbau integriert. Beide Geräte sind für die Analytik im Bereich des Normaldruckes ($p_N = 1.013\text{ mbar}$) geeignet. Bei der Partikelsynthese wird das Reaktionsgefäß kontinuierlich mit Argon gespült und das austretende Gas durch einen variabel temperierbaren Rückflusskühler in das IR-Spektrometer geleitet. Die Probennahme für das Massenspektrometer erfolgt kontinuierlich durch eine beheizte Glaskapillare über ein T-Stück direkt hinter dem Rückflusskühler. Die Einstellung der Gaszufuhr erfolgt mittels Druckminderer und Feinregulierventil. Absolutwerte des Massenflusses wurden nicht bestimmt.

4.6 Probenpräparation für die Analytik

Für alle in der Arbeit behandelten Systeme wurde, falls nicht anders angegeben, die gleiche Prozedur gewählt. Standardmäßig wurden die Partikel nach der Synthese - wie oben beschrieben -aufgereinigt.

TEM / EDX. Üblicherweise wurden Suspensionen mit einem Masseanteil von $1 \text{ mg} \times \text{ml}^{-1}$ in Dichlormethan oder Cyclohexan angesetzt. Als Substrate wurden handelsübliche TEM-Grids (Kupfer-Netz mit 400-Maschen ($d = 3,05 \text{ mm}$), belegt mit amorphem Kohlenstoff (Fa. Plano, Typ S 160-4)) genutzt. Diese wurden auf ein Filterpapier gelegt und mit einem Tropfen der Partikelsuspension benetzt.

REM. Für die Charakterisierung im Rasterelektronenmikroskop wurden die Partikelsuspensionen auf Silizium-Wafer pipettiert und - wenn nicht anders beschrieben - an Luft getrocknet.

XRD. Für die Röntgendiffraktometrie wurden die Proben unterschiedlich oft aufgereinigt (0-6 Wiederholungen). Mit der Zahl der Reinigungsschritte nimmt zwar der amorphe Hintergrund ab, der durch die organischen Verbindungen verursacht wird, ebenso jedoch auch die Partikelausbeute. Die meisten Proben wurden daher 3-4 mal aufgereinigt und getrocknet.

GC-MS. Für die Gaschromatographie ist es erforderlich, die (Nano-) Partikel aus der Suspension zu entfernen. Desweiteren ist der Eintrag von Verunreinigungen zu vermeiden. Daher wurden die Partikel mit unvergälltem Ethanol gefällt und bei $rcf = 10.000g$ für mindestens $t = 45 \text{ min}$ abzentrifugiert. Der Überstand wurde weiter mit Ethanol verdünnt und mittels Mikroliter-Spritze direkt oder mittels Headspace auf die Säule gegeben.

UV-Vis. Die Herstellung der Suspensionen für die UV-Vis Spektroskopie erfolgte durch Aufnahme der 3-fach aufgereinigten Partikelproben in Cyclohexan, da dieses Lösungsmittel eine hinreichende UV-Durchlässigkeit bis $\lambda = 220 \text{ nm}$ gewährleistet. Die Verdünnung variierte hierbei je nach Länge des durchstrahlten

Probenvolumens (1 – 10 mm) und Art der Probe und wurde, abhängig von der gemessenen Extinktion, empirisch ermittelt.

5 Resultate und Diskussion

5.1 Silber-Nanopartikel

Vorbemerkung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Vorschriften für die Synthese von Silber-Nanopartikeln über die gängigsten Methoden [Reduktion von Silber-Salzen in wässrigem Medium (siehe Anhang) und thermische Zersetzung (Thermolyse und Sonolyse) in apolaren Lösemitteln (siehe Kapitel Experimentelles)] entwickelt. Die Partikel wurden hinsichtlich ihrer physikalischen Parameter: Größe, Größenverteilung (Dispersität), Morphologie und Kristallinität untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Hochtemperaturmethoden es erlauben, Größe und Dispersität in sehr engen Grenzen bei zugleich hoher Ausbeute einzustellen, während dies über die Reduktion im Wässrigen nicht zufriedenstellend möglich war. Eine weitere, oft genutzte Darstellungsmethode mittels reverser Mizellen bedingt prinzipiell einen sehr hohen Verbrauch an organischen Lösemitteln sowie eine aufwendige Aufarbeitung der Partikel und wurde dementsprechend nicht näher untersucht. Vielmehr wurde bevorzugt Augenmerk auf die Hochtemperaturmethoden gelegt. Andererseits war es bei diesen aufgrund der hohen Partikelkonzentration sowie der hohen Temperaturen nicht möglich, die Reaktionskinetik der Partikelnukleation und des Wachstums direkt (in-situ) über UV-Vis Spektrometrie zu verfolgen. Untersuchungen dieser Art wurden bei der Partikelsynthese über chemische Reduktion bei Raumtemperatur durchgeführt.

5.1.1 Heißinjektion

Vorbemerkung. Für die Charakterisierung der Silber-Nanopartikel wurden im Wesentlichen transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen herangezogen. Bei sorgfältiger Kalibrierung des TEM bietet diese Methode die höchste Präzision bei der Bestimmung der absoluten Partikelgröße und Dispersität und ist - im Vergleich zu rein statistischen Methoden wie der Photokorrelationspektroskopie - insbesondere unabhängig von der Oberflächenbelegung sowie prinzipiell auch der chemischen Zusammensetzung und Kristallinität der zu untersuchenden, anorganischen Partikel. Darüber hinaus kann auch die Morphologie der Partikel betrachtet werden und - unter Zuhilfenahme der Röntgendiffraktometrie (XRD) -

gut zwischen Partikelgröße und Kristallitgröße differenziert werden. Zusätzlich ist es möglich, mittels der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX), Aussagen über die - unter Umständen sogar lokale - chemische Zusammensetzung der Probe zu treffen. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen jeweils eine transmissionselektronenmikroskopische Hellfeld-Aufnahme, anhand derer die ebenfalls dargestellten Partikelgrößen und Dispersitäten ermittelt wurden. Um die systematischen, aber auch unsystematischen Fehler bei der Auswertung zu minimieren, wurde an den Aufnahmen - wie im Anhang beschrieben - zunächst eine intensive Bildbearbeitung durchgeführt. Die statistische Auswertung erfolgte mittels Anpassung der - für die Partikelverteilung üblichen - normalisierten logarithmischen Verteilungsfunktion (LogNormal-Verteilung), wobei der Achsversatz (y_0) generell auf Null gesetzt wurde, da die Partikelzahl beim Durchmesser $\phi = 0$ den Wert Null annehmen muss. Für jedes Partikelsystem wurden zwei Modelle hinsichtlich der bestmöglichen Anpassung getestet; ausgehend von einem monomodalen- und ausgehend von einem bimodalen System. Methodisch bedingt war es nicht möglich, für jedes untersuchte System eine gleiche Anzahl an Partikeln für die statistische Auswertung heranzuziehen. Vielmehr schwankt die Zahl zwischen ca. 100 und deutlich mehr als 3.000. Damit verbunden ist natürlich auch eine Varianz der Aussagekraft der hier dargestellten Partikelgrößen (-verteilungen). Trotzdem lässt sich mit hinreichender Sicherheit ein Trend bestimmen.

Größe der Partikel in Abhängigkeit von den Syntheseparametern. Ausgehend von dem Prinzip der schlagartigen Keimbildung (nucleation burst)^{5,26,57} bei der Heißinjektionsmethode (hot injection),⁵⁸⁻⁶⁰ beeinflusst bei der Partikelsynthese nach dem Modell von LaMer besonders die zeitliche Änderung des Übersättigungsgrades der Monomere die resultierende, durchschnittliche Partikelgröße und -größenverteilung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Syntheseroute entwickelt, bei der die Metallverbindung (AgNO_3) in fester Form bereits bei relativ niedriger Temperatur ($T = 140^\circ\text{C}$) und nicht - wie bei der „klassischen“ Heißinjektion - als Lösung bei hoher Temperatur zugegeben wird. Desweiteren liegt die Zersetzungstemperatur von Silbernitrat mit $T = 440^\circ\text{C}$ deutlich oberhalb der üblichen Synthesetemperatur von $T = 200^\circ\text{C}$. Daher ist anzunehmen, dass die Zersetzung über molekulare Zwischenstufen abläuft und die Syntheseroute somit eher eine

Probe	Solvens	$\frac{\beta}{\text{K} \times \text{min}^{-1}}$	$\frac{T_{max}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	Abb.	$\frac{\phi_1}{\text{nm}}$	$\frac{\sigma_1}{\%}$	$\frac{\phi_2}{\text{nm}}$	$\frac{\sigma_2}{\%}$
88286-I5	DBE	3	200	0	3 oben	8,0	33,6	-	-
88286-I7	DBE	3	200	30	3 mitte	6,6	12,0	10,9	12,0
88286-C3	DBE	3	200	60	9 mitte	3,9	15,3	8,2	26,3
88286-M6	DBE	3	200	720	3 unten	25,2	57,7	-	-

Tabelle 4: Einfluss des Parameters Haltezeit auf den Durchmesser und Dispersität der erhaltenen Silber-Nanopartikel.

Mischung aus Heißinjektion und Aufheizmethode (heating up)⁶¹⁻⁶⁴ darstellt. Um zu überprüfen, inwieweit sich diese Methode trotzdem mit dem Modell von LaMer beschreiben lässt, sind die Parameter, welche bei der Synthese Auswirkung auf den Übersättigungsgrad haben, systematisch untersucht worden. Neben thermodynamischen Aspekten werden auch mögliche Einflüsse der Reaktionskinetik diskutiert.

Die im Folgenden besprochenen Partikel (-synthesen) wurden durchgeführt, wie in Kapitel 4.3.1 dargestellt. Die aus den einzelnen Synthesen resultierenden Partikelgrößen und Standardabweichungen sind der Übersicht halber jeweils tabellarisch erfasst.

Zunächst wurde die Haltezeit t , d.h. der Zeitraum vom Erreichen der Zieltemperatur bis zum Beginn des Abkühlens der Suspension variiert (Tab. 4 und Abb. 3). Für $t = 0$ min sind die Partikel polydispers mit einer mittleren Teilchengröße von $\phi = 8,0$ nm und einer relativen Standardabweichung von $\sigma \approx 33,6\%$. Eine mögliche Erklärung ist, dass zu diesem frühen Zeitpunkt die Zersetzung der molekularen Vorstufe sowie die Nukleation noch nicht vollständig abgeschlossen waren. Aus der Gibbschen freien Enthalpie eines sphärischen Partikels (Gleichung 1) folgt mit $\Delta G_\nu = (-RT \ln S/V_m)$ und $d\Delta G_\nu/dr = 0$ der kritische (minimale) Radius r_c eines Keims, welcher gerade noch in der übersättigten Lösung wachsen würde:

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (12)$$

Dieser wird mit fallender Temperatur größer, während der Übersättigungsgrad sinkt, weil sich die molekularen Vorstufen ab einer materialspezifischen Schwellenenergie faktisch nicht mehr thermisch zersetzen und so - über diesen Prozess - keine neuen Monomere nachgeliefert werden. Demnach wird die homogene Nukleation beim Abkühlen schnell stoppen, während die noch zur Verfügung stehenden

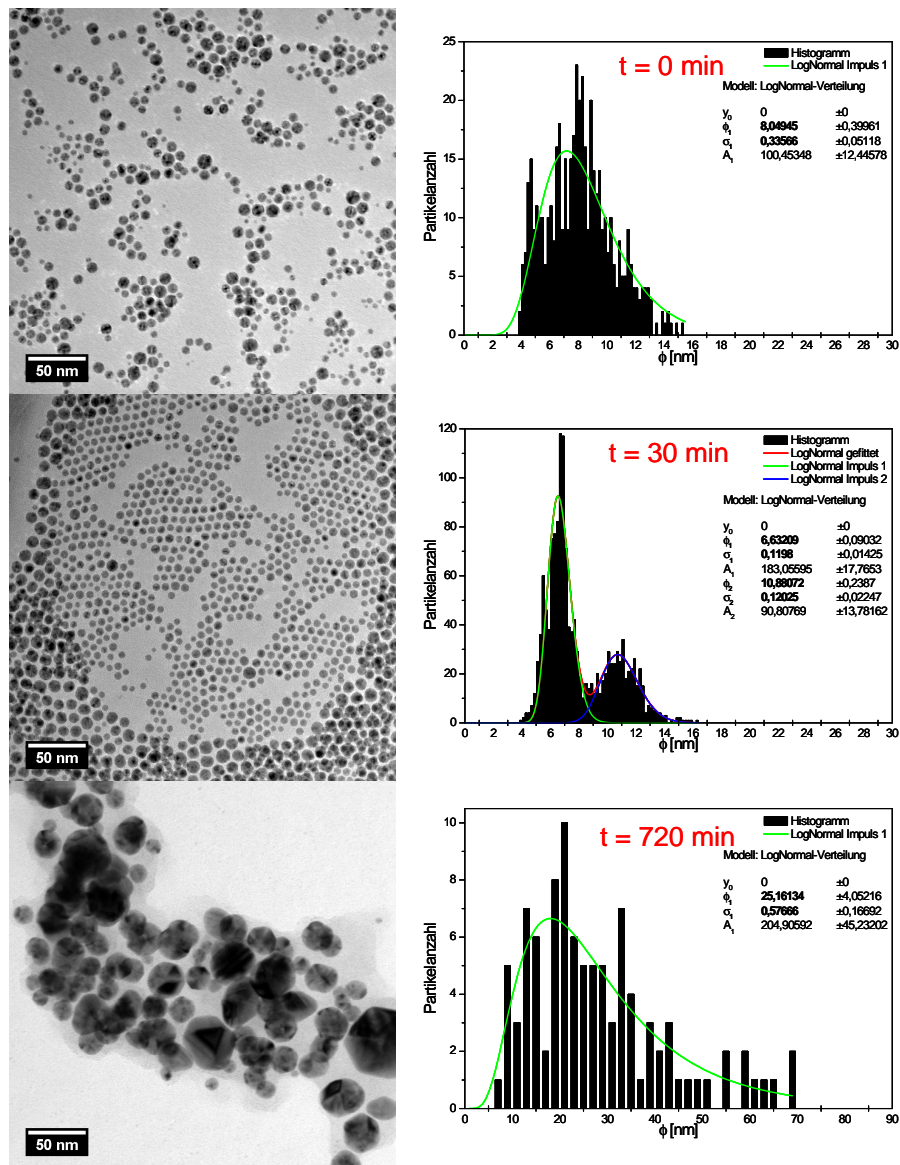


Abbildung 3: TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Haltezeiten [oben: $t = 0$ min; mitte: $t = 30$ min; unten: $t = 720$ min]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 4 entnommen werden.

Monomere z.T. durch heterogene Keimbildung sowie das Partikelwachstum verbraucht werden. Nach der Partikelsynthese dauert es etwa $t = 10$ min, bis die Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt ist. In diesem Zeitfenster findet ein kontinuierlicher Übergang von homogener hin zu heterogener Keimbildung, sowie Partikelwachstum statt und man findet sowohl sich auflösende Keime, als auch wachsende Partikel vor. Natürlich ist dieser Prozess bei Erreichen der Raumtemperatur ebensowenig wie die bei geringer Übersättigung einsetzende Ostwald-Reifung abgeschlossen. Daher wurden die Proben eingefroren und bei $T = -80$ °C bis zur weiteren Aufarbeitung gelagert. Hält man den Syntheseansatz hinreichend lange

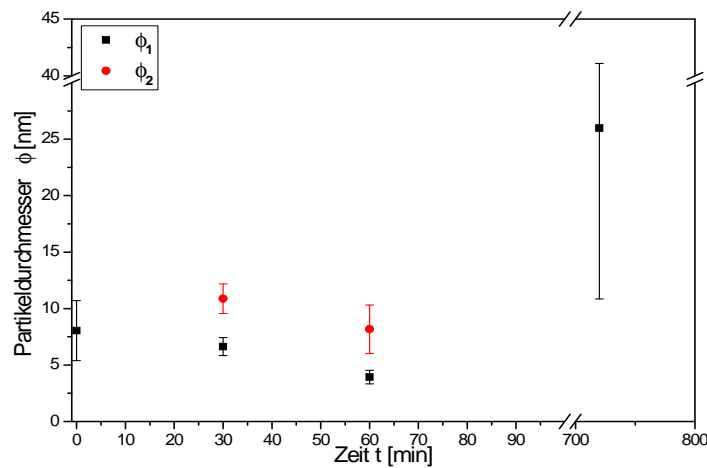


Abbildung 4: Mittlere Partikeldurchmesser (schwarze Quadrate) und deren relative Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) als Funktion der Haltezeit. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen ist der zweite mittlere Partikeldurchmesser in rot dargestellt.

auf Maximaltemperatur, so ist davon auszugehen, dass sich die molekularen Vorstufen bis zum Erreichen des Reaktionsgleichgewichts zersetzt haben. Dies ist bei einer Haltezeit von $t = 30$ min offensichtlich bereits der Fall. Die Silberpartikel weisen allerdings eine bimodale Größenverteilung auf. Unter vollständig homogenen Bedingungen im gesamten Reaktionsvolumen sollte sich jedoch eine monomodale Verteilung ergeben. Grund für das abweichende Resultat ist möglicherweise der Einfluss der Reaktionskinetik auf die Partikelbildung, wie sich im weiteren Verlauf

noch zeigen wird. Zwar darf nicht außer Acht gelassen werden, dass prinzipiell auch Verunreinigungen im Reaktionsansatz zu heterogener Keimbildung und damit auch zu einer bimodalen Größenverteilung führen können; da die Ergebnisse jedoch reproduzierbar waren, ist diese Möglichkeit weniger wahrscheinlich. Bei $t = 60$ min erhält man weiterhin eine bimodale Verteilung, allerdings mit geringeren Partikeldurchmessern (Abb. 9). Für sehr lange Haltezeiten kommt der Prozess der Ostwald-Reifung stärker zum Tragen. Hierbei lösen sich die kleineren Partikel unter Bildung von Monomeren auf, welche dann von den größeren Partikeln für das weitere Wachstum aufgebraucht werden. Zwischen Freisetzung und Aufnahme der Monomere stellt sich dabei ein Pseudo-Gleichgewichtszustand ein, sodass die Übersättigung im System nur sehr langsam abnimmt.^{33,65} Die Ostwald-Reifung führt üblicherweise zu größeren Partikeln höherer Dispersität, wie die Ergebnisse der Partikelsynthese bei $t = 720$ min belegen. Bei dieser langen Haltezeit wirkt sich zusätzlich der Einfluss des Spülgases negativ auf die Größenverteilung aus. Während der gesamten Synthesedauer wurde das System möglichst frei von Sauerstoff gehalten und dafür kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Trotz Rückflusskühlung wurde dabei ein nicht zu vernachlässigender Teil des hochsiedenden Lösemittels ausgetrieben. Dadurch wurde das Reaktionsvolumen kontinuierlich reduziert, was zur Destabilisierung des Systems durch steigende Partikel- und Monomerkonzentration führte und damit zum Partikelwachstum beigetragen hat.

Probe	Solvens	$\frac{\beta}{\text{K} \times \text{min}^{-1}}$	$\frac{T_{max}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	Abb.	$\frac{\phi_1}{\text{nm}}$	$\frac{\sigma_1}{\%}$	$\frac{\phi_2}{\text{nm}}$	$\frac{\sigma_2}{\%}$
88286-C3	DBE	3	200	60	9 mitte	3,9	15,3	8,2	26,3
88286-L7	DBE	5	200	60	6 oben	7,0	10,2	9,9	23,3
88286-L9	DBE	10	200	60	6 mitte	11,4	16,6	-	-
88286-M2	DBE	20	200	60	6 unten	7,9	22,8	-	-
88286-M4	DBE	40	200	60	7	4,3	94,1	8,4	20,0

Tabelle 5: Auswirkung der Aufheizrate auf den Durchmesser und die Dispersität der erhaltenen Silber-Nanopartikel.

Durch Variation der Aufheizrate wird deutlich, wie sich neben der Thermodynamik auch die Reaktionskinetik auf die Keimbildung und das Partikelwachstum auswirkt. Bei der hier gewählten Syntheseroute ist aufgrund der hohen Zerset-

zungstemperatur von AgNO_3 davon auszugehen, dass es nicht zu einer direkten, einstufigen Zersetzung des Silbernitrats kommt, sondern dass sich mindestens zwei verschiedene Intermediate unter Beteiligung der Ölsäure und des Oleylamins bilden und dass sich diese bei unterschiedlichen Temperaturen zersetzen. Die Bedeutung für die Partikelbildung lässt sich gut mittels eines modifizierten LaMer-Diagramms zeigen (Abb. 5). Bei geringer Aufheizrate β_1 sind die Zersetzungspunkte der Intermediate zeitlich soweit voneinander getrennt, dass die Keimbildungsphase ($S \geq S_c$), von einer Wachstumsphase unterbrochen wird ($S < S_c$). Neben bereits gewachsenen Partikeln entstehen so in einem zweiten Schritt neue Keime durch homogene Nukleation. Wird die Synthese rechtzeitig, d.h. vor intensiver Ostwald-Reifung, beendet, ist es wahrscheinlich, Partikel bimodaler Größenverteilung zu erhalten. Die Steigerung der Aufheizrate bedingt, dass sich die Zersetzungspunkte im zeitlichen Verlauf annähern und die bis dahin diskontinuierliche Keimbildungsphase in eine kontinuierliche übergeht (β_2). Aufgrund des zunächst noch großen Zeitintervalls der Keimbildungsphase ist zu erwarten, dass die relative Standardabweichung der mittleren Partikelgröße ebenfalls erst recht groß ist und mit weiterer Steigerung der Aufheizrate abnimmt (β_3).

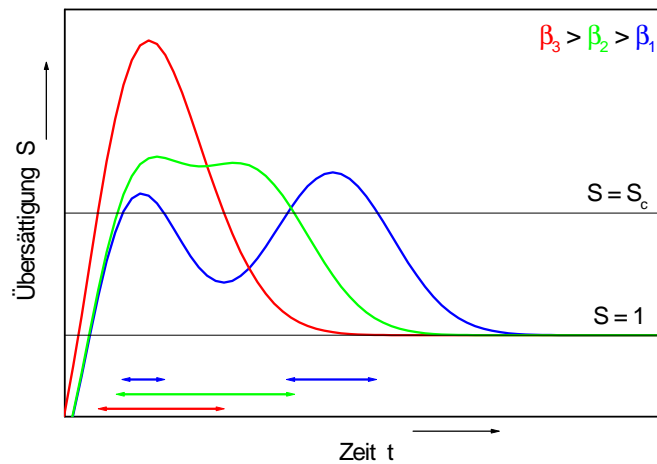


Abbildung 5: Modifizierter LaMer-Plot: Übersättigung S der „Monomere“ als Funktion der Zeit für eine zweistufige Zersetzung der molekularen Vorstufe bei verschiedenen Aufheizraten (β).

Analog zu der Aufheizrate kann diesem Modell zufolge auch über die Reaktionskinetik der zeitliche Verlauf der Übersättigung beeinflusst werden. Eine schnell ablaufende Zersetzung führt demnach zu einem engeren Zeitfenster für die Keimbildungsphase als eine langsam ablaufende Zersetzung. Für einen zweistufigen Zersetzungsprozess bedeutet dies jedoch auch eine höhere Wahrscheinlichkeit bimodaler Partikelgrößenverteilung.

Die experimentellen Ergebnisse scheinen dieses einfache Modell zunächst zu bestätigen (Tab. 5). Bei einer geringen Aufheizrate von $\beta = 3 \text{ K} \times \text{min}^{-1}$ findet man in der Tat eine bimodale Verteilung vor, die sich für $\beta = 5 \text{ K} \times \text{min}^{-1}$ langsam fokussiert. Für $\beta = 10 \text{ K} \times \text{min}^{-1}$ lässt sich das Histogramm des mittleren Partikeldurchmessers bereits besser unter der Annahme einer monomodalen Verteilung anpassen. Die relative Standardabweichung ist mit $\sigma \approx 16,6\%$ größer als die der (kleinen) Partikel bei geringeren Aufheizraten, was im Modell dem Verlauf für $\beta = \beta_2$ entspricht. Bei noch höheren Aufheizraten defokussiert die Partikelgrößenverteilung - anders als nach dem einfachen Modell vermutet - jedoch wieder. Bei der Interpretation dieses Ergebnisses müssen verschiedene Faktoren mit einbezogen werden, die sich für geringere Heizraten nicht so stark auswirken. Zunächst einmal ist zu bemerken, dass sowohl die systematischen Fehler (z.B. bei der Temperaturmessung und -regelung), als auch die unsystematischen Fehler (z.B. die Zugabe des Silbernitrats bei $T = 140^\circ\text{C}$) mit steigender Aufheizrate größer werden. Insbesondere wenn es bei der Partikelsynthese konkurrierende chemische Reaktionen gibt, wirken sich die Fehler stärker als nur linear zur Aufheizrate auf die Synthesergebnisse aus. Desweiteren wurde bislang nur der zeitliche Verlauf der Übersättigung, nicht jedoch der Übersättigungsgrad an sich (für $S > S_c$) in die Modellvorstellung einbezogen. Aus den Gleichungen 2 und 4 geht hervor, dass sowohl der kritische Keimradius r_c , als auch die zeitliche Änderung der Keimzahl dN/dt als Funktion der Übersättigung S dargestellt werden können, wobei eine hohe Übersättigung zu kleinen kritischen Keimradien ($r_c \propto 1/\ln S$) und hohen Keimbildungsgeschwindigkeiten ($dN/dt \propto \exp[-1/(\ln S)^2]$) führt. Dadurch werden bei großen Aufheizraten in kurzer Zeit viele kleine Keime gebildet, welche mit abnehmender Übersättigung schnell wieder instabil werden. In der Folge wird das Partikelwachstum in stärkerem Maß über die Auflösung der Keime (Ostwald-Reifung), als über die Zersetzung der (kaum noch vorhandenen) molekularen Vorstufen ablaufen.

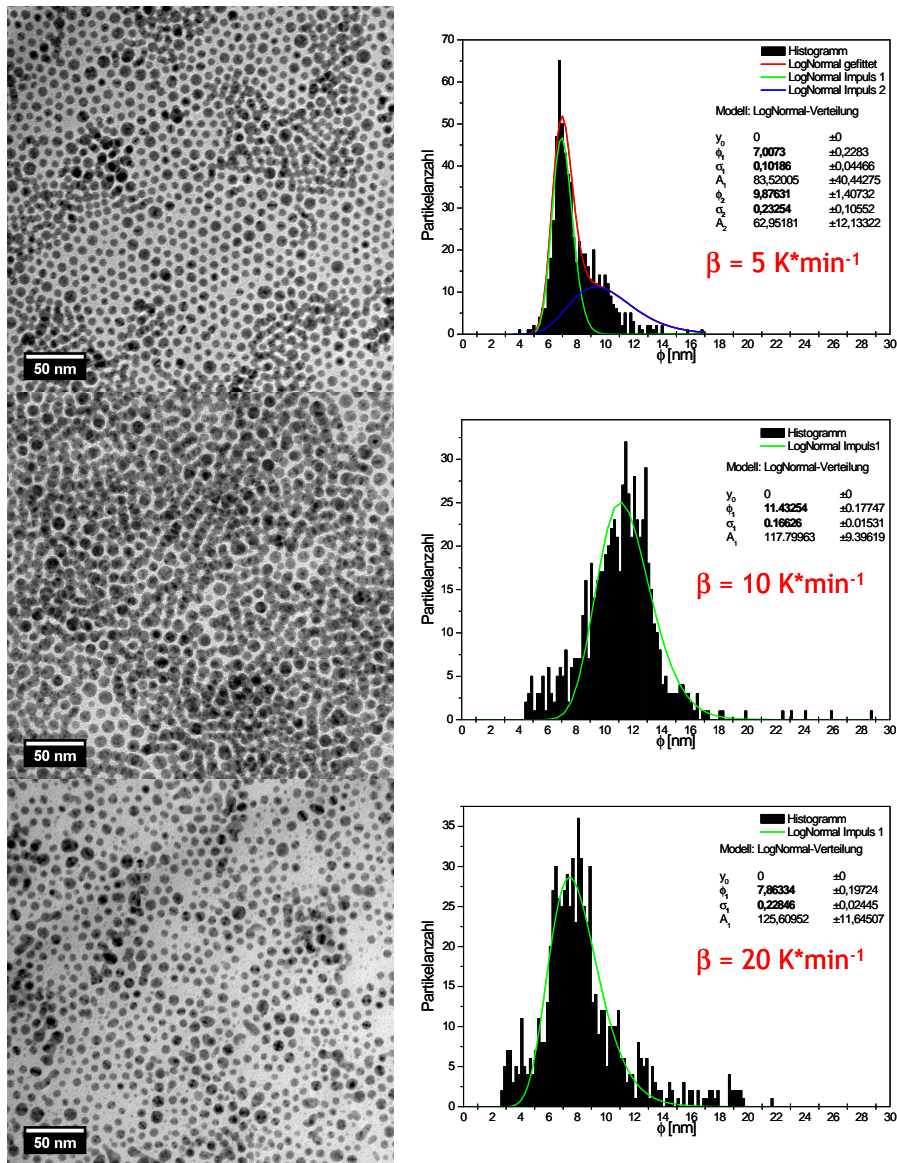


Abbildung 6: TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Aufheizraten [oben: $\beta = 5 \text{ K}/\text{min}$; mitte: $\beta = 10 \text{ K}/\text{min}$; unten: $\beta = 20 \text{ K}/\text{min}$]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 5 entnommen werden.

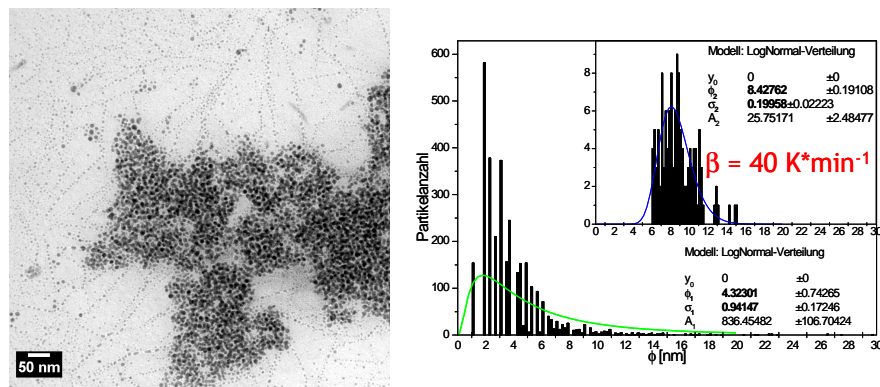


Abbildung 7: TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für die Aufheizrate $\beta = 40 \text{ K/min}$. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 5 entnommen werden.

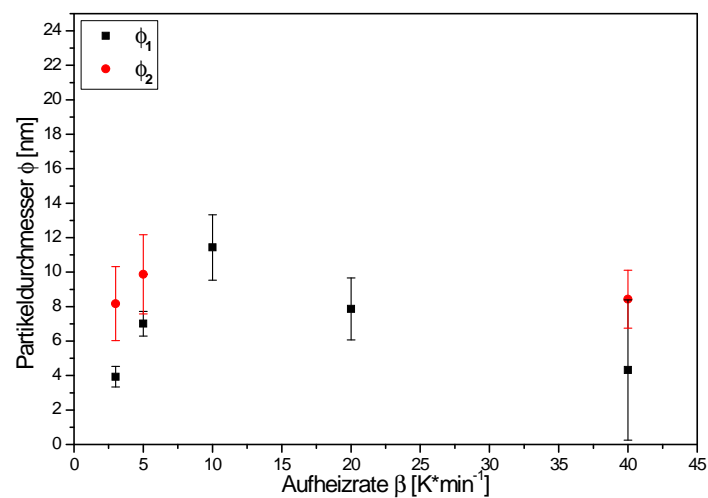


Abbildung 8: Mittlere Partikeldurchmesser (schwarze Quadrate) und deren relative Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) als Funktion der Aufheizrate. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen ist der zweite mittlere Partikeldurchmesser in rot dargestellt.

Probe	Solvens	$\frac{\beta}{\text{K} \times \text{min}^{-1}}$	$\frac{T_{max}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	Abb.	$\frac{\phi_1}{\text{nm}}$	$\frac{\sigma_1}{\%}$	$\frac{\phi_2}{\text{nm}}$	$\frac{\sigma_2}{\%}$
88286-E1	DPE	3	200	60	9 oben	5,1	3,8	6,1	24,2
88286-C3	DBE	3	200	60	9 mitte	3,9	15,3	8,2	26,3
88286-C7	DOE	3	200	60	9 unten	5,5	14,3	8,9	26,1
88286-D2	1-HD	3	200	60	10 oben	6,5	17,4	15,8	43,7
88286-E5	1-OD	3	200	60	10 mitte	6,8	12,1	16,3	18,9
88286-E9	1-Eic	3	200	60	10 unten	8,5	37,3	20,2	14,2
88286-J2	TNO	3	200	60	11	6,8	65,5	11,0	16,0

Tabelle 6: Einfluss des Lösemittels auf den Durchmesser und Dispersität der erhaltenen Silber-Nanopartikel bei einer Synthesetemperatur von 200 Grad Celsius.

Hinsichtlich der Reaktionskinetik sowie möglicherweise konkurrierender chemischer Reaktionen wurde untersucht, welchen Einfluss das Lösemittel auf die Partikelbildung hat. Um zu gewährleisten, dass die Volumenkonzentration der Monomere und damit der mittlere Abstand der partikelbildenden Einheiten in allen Fällen gleich ist, wurde - unabhängig von der Dichte sowie der molaren Masse - immer das gleiche Volumen an Lösemittel eingesetzt. Die übrigen Parameter wurden - aufbauend auf den vorherigen Ergebnissen - so gewählt, dass nach der Synthese möglichst alle molekularen Vorstufen zersetzt sind und sich eine bimodale Partikelgrößenverteilung ergibt. Dies erleichtert die Interpretation der Ergebnisse bezüglich des Reaktionsverlaufs, wenn - wie oben erwähnt - von einem zweistufigen Zersetzungsprozess bei der Partikelsynthese ausgegangen wird. Die gewählten Lösemittel haben alle eine Siedetemperatur $T_S > 200^{\circ}\text{C}$ (bei $p = 1.013 \text{ mbar}$).

Bei der Auswertung der Ergebnisse zeigt sich, dass die primäre Partikelgröße (absolutes Maximum der Verteilungsfunktion) einer geringeren Schwankungsbreite unterworfen ist ($d_{1,DBE} \approx 3,9 \text{ nm}$ - $d_{1,1-Eic} \approx 8,5 \text{ nm}$) als die sekundäre Partikelgröße (relatives Maximum der Verteilungsfunktion, $d_{2,DOE} \approx 6,3 \text{ nm}$ - $d_{2,1-Eic} \approx 20,2 \text{ nm}$). Auch die Halbwertsbreite der Primärpartikel im jeweiligen Lösemittelsystem ist geringer, als die der Sekundärpartikel.

Bei Betrachtung der Gesamtverteilung der Partikel wird deutlich, dass es eine Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung vom eingesetzten Lösemittel gibt. Die schwach koordinierenden, hochsiedenden Ether (DPE, DBE, DOE) begünstigen

offenbar die Bildung kleiner Partikel mit enger Verteilung, während sich die Alkane durch größere Sekundärpartikel und eine breitere Verteilung auszeichnen. Die in Tri-n-octylamin hergestellten Partikel sind im Mittel zwar wieder etwas kleiner, allerdings extrem breit verteilt. Hinzu kommt eine - im Vergleich zu den anderen Systemen - unregelmäßigere Partikelmorphologie. Dies lässt vermuten, dass Tri-n-octylamin stark koordinierende Eigenschaften hinsichtlich des Silbers aufweist und somit den Prozess der Nukleation, des Wachstums und auch der Stabilisierung der Partikel wesentlich beeinflusst. Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde die Partikelsynthese so modifiziert (s. Unterkapitel „Aufheizmethode“), dass der koordinierende Einfluss des Lösemittels verringert wird. Innerhalb der einzelnen Lösemittelklassen wächst offenbar die Dispersität mit der molaren Masse. Ob dieser Trend auch mit dem sterischen Anspruch der Lösemittelmoleküle korreliert, kann nur vermutet werden. Eine weitere Ursache für die Schwankung der Partikelgröße und Dispersität innerhalb und zwischen den Lösemittelklassen liegt möglicherweise in der Löslichkeit zunächst der Monomere und später auch der gebildeten und stabilisierten Partikel in den jeweiligen Lösemitteln. Um dies zu überprüfen, wurden alle Synthesen bei der jeweiligen Siedetemperatur der Lösemittel wiederholt, da davon auszugehen ist, dass sowohl die Löslichkeit der molekularen Vorstufen, als auch der stabilisierten Partikel dort maximal ist. Da die Lösemittel zum Teil deutlich unterschiedliche Siedetemperaturen aufweisen, wird damit natürlich noch eine weitere Variable zum Prozess der Partikelbildung hinzugefügt. Weil aber andererseits alle übrigen Parameter konstant gehalten wurden, sollte an Lösemittel-unabhängigen Veränderungen nur eine mit der erhöhten Temperatur und längeren Synthesedauer einhergehende, verstärkte Ostwald-Reifung und somit eine größere relative Standardabweichung der mittleren Partikelgröße auftreten.

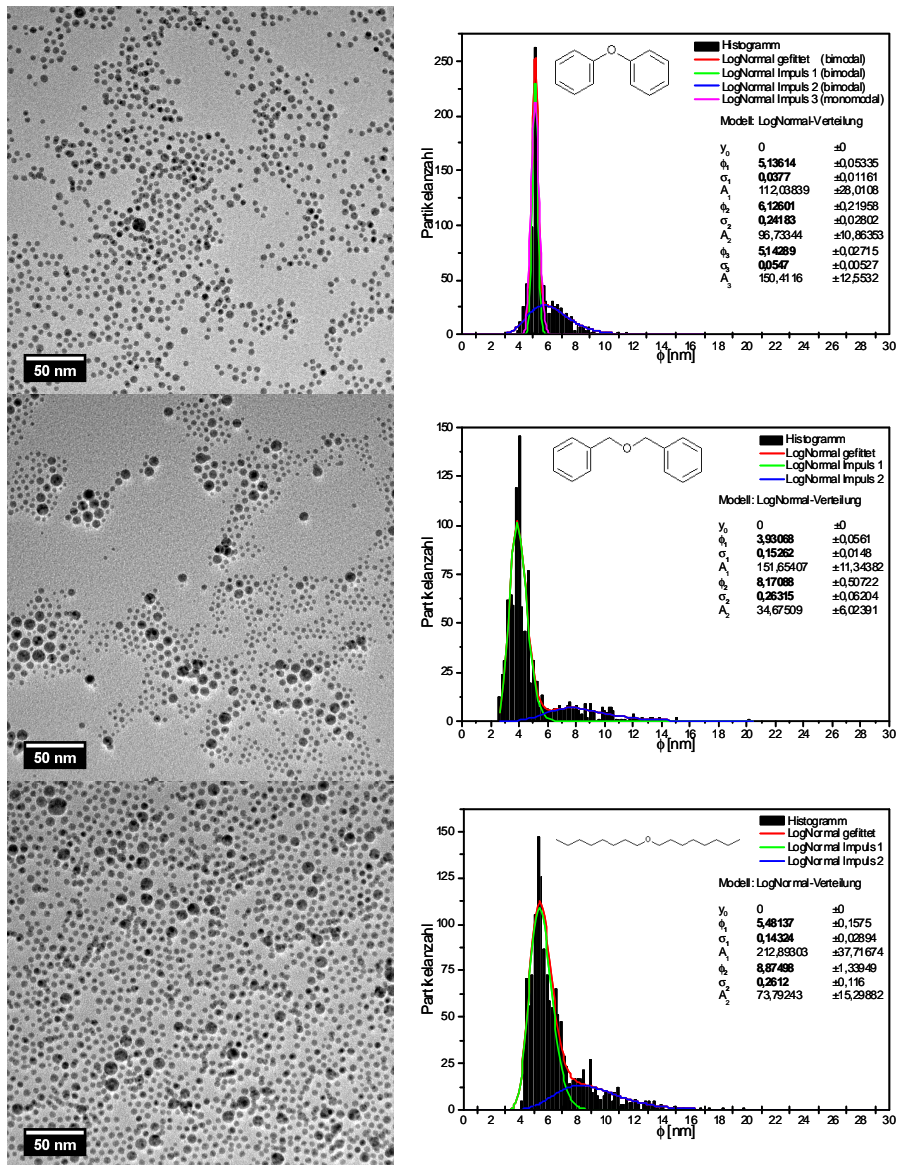


Abbildung 9: TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Lösemittel [oben: Diphenylether (DPE); mitte: Dibenzylether (DBE); unten: Dioctylether (DOE)]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 6 entnommen werden.

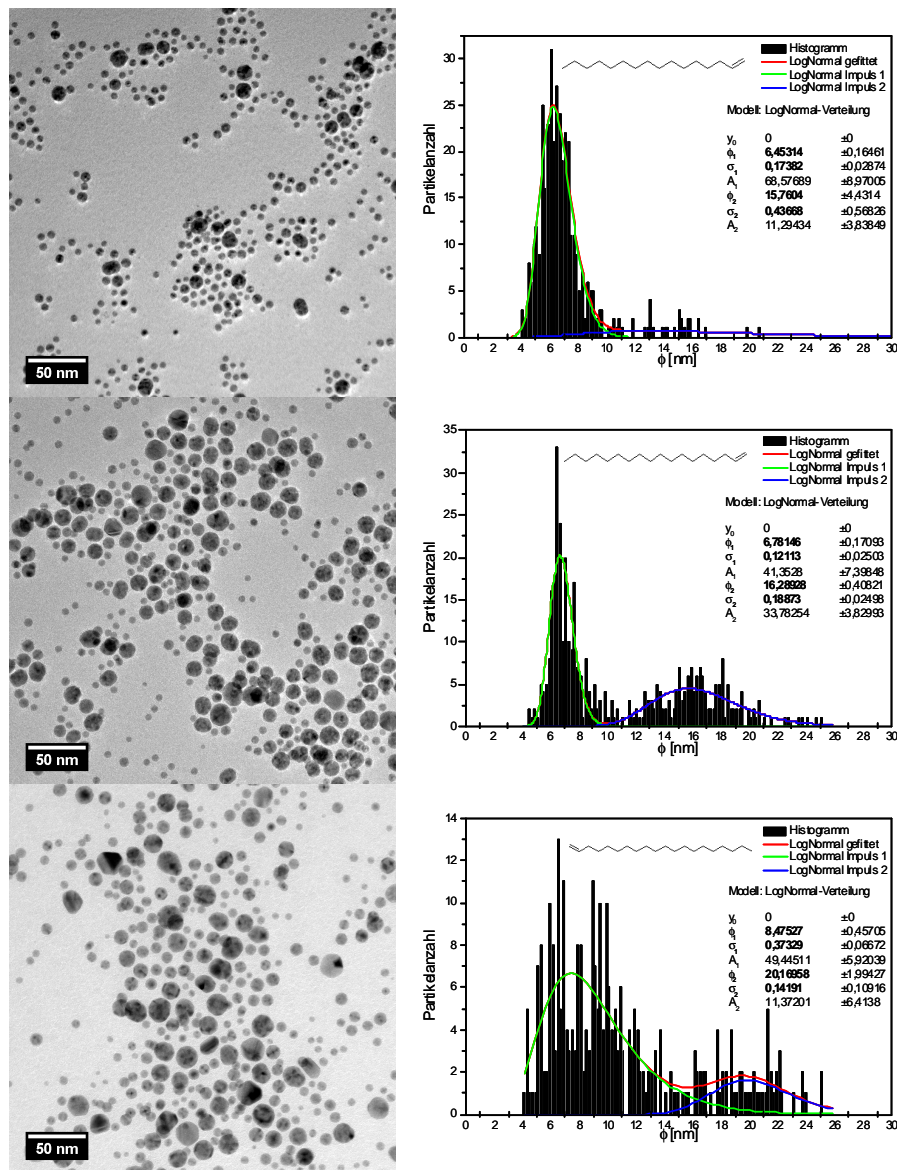


Abbildung 10: TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Lösemittel [oben: 1-Hexadecen (1-HD); mitte: $t = 1$ -Octadecen (1-OD); unten: 1-Eicosen (1-Eic)]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 6 entnommen werden.

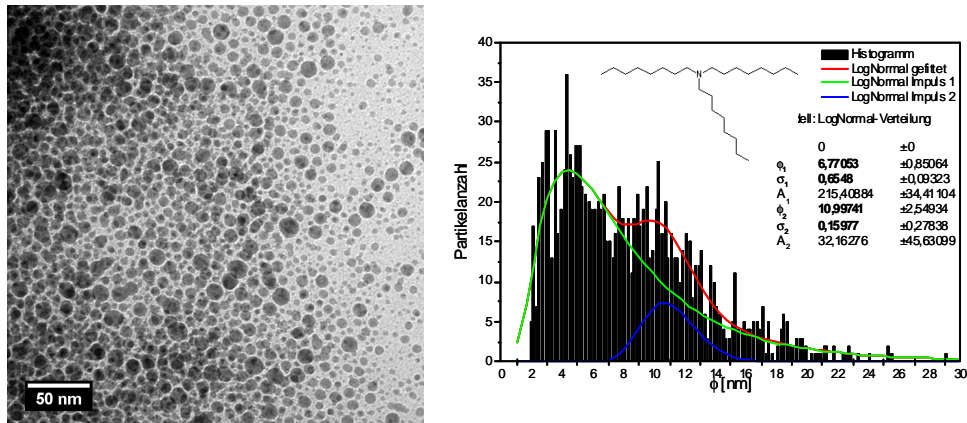


Abbildung 11: TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für die Synthese im Lösemittel Tri-n-octylamin. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 6 entnommen werden.

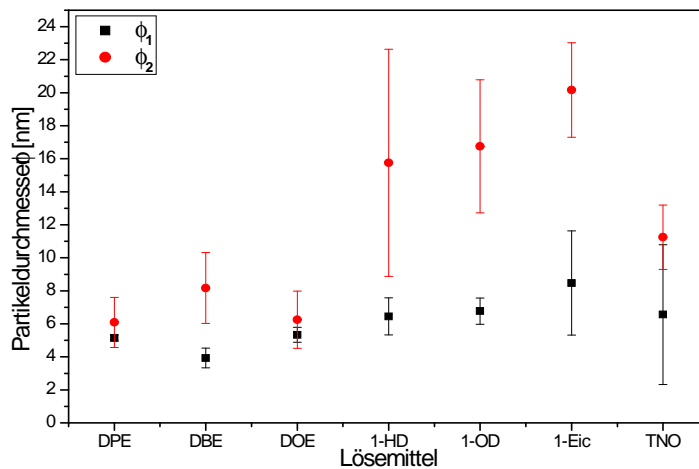


Abbildung 12: Mittlere Partikeldurchmesser (schwarze Quadrate) und deren relative Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) für die Synthese in unterschiedlichen Lösemitteln. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen ist der zweite mittlere Partikeldurchmesser in rot dargestellt.

Obige Annahme wird für die Partikelsynthese in Diphenylether (DPE) zunächst bestätigt. Aufgrund des längeren Reifungsprozesses erhöht sich die durchschnittliche Primärpartikelgröße von $\phi_{1(200^\circ\text{C})} = 5,1 \text{ nm}$ auf $\phi_{1(259^\circ\text{C})} = 6,0 \text{ nm}$ und defokussiert, was sich in einer breiteren Verteilung (von $\sigma_{1(200^\circ\text{C})} = 3,5\%$ auf $\sigma_{1(259^\circ\text{C})} = 19,9\%$) manifestiert. Bei den 1-Alkenen deutet sich der Einfluss der temperaturabhängigen Löslichkeit der molekularen Vorstufen an. Während bei $T = 200^\circ\text{C}$ die Größe der Sekundärpartikel mit wachsender Kettenlänge zunimmt, was vermutlich auf die abnehmende Löslichkeit zurückzuführen ist, verläuft dieser Trend bei der jeweiligen Siedetemperatur der Lösemittel umgekehrt. Dies kann mit dem sich hier stärker auswirkenden sterischen Anspruch der Lösemittel-Moleküle begründet werden. Ganz anders verhält es sich bei den in Dibenzylether (DBE) hergestellten Partikeln. Diese sind schon bei der Synthese präzipitiert und zwar - wie sich anhand der TEM-Aufnahme zeigen lässt - unter Bildung großer, kugelförmiger Agglomerate mit Durchmessern von $d_{\text{min}} = 500 \text{ nm} - d_{\text{max}} = 1.000 \text{ nm}$. Nach der Synthese war bei geöffnetem Rundkolben ein intensiver Bittermandelgeruch wahrzunehmen. Dies lässt darauf schließen, dass sich der Dibenzylether teilweise zu Benzaldehyd (charakteristisches Bittermandel-Aroma) und weiteren Fragmenten (z.B. Toluol) zersetzt hat.⁶⁶⁻⁶⁸ Da die Bildung der kugelförmigen Agglomerate reproduzierbar und ausschließlich bei Siedetemperatur in Dibenzylether auftritt, ist zu vermuten, dass eines der Zersetzungsprodukte zu einer Art Polymerisation der oberflächenstabilisierten Partikel führt, welche dann zur Energieminimierung bevorzugt in Form sphärischer Agglomerate ausfallen. Da eine Agglo-

Probe	Solvens	$\frac{\beta}{\text{K} \times \text{min}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{max}}}{^\circ\text{C}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	Abb.	$\frac{\phi_1}{\text{nm}}$	$\frac{\sigma_1}{\%}$	$\frac{\phi_2}{\text{nm}}$	$\frac{\sigma_2}{\%}$
88286-E3	DPE	3	259	60	14 oben	6,0	19,9	9,6	36,7
88286-C5	DBE	3	298	60	14 mitte	-	-	-	-
88286-C9	DOE	3	287	60	14 unten	6,3	14,9	-	-
88286-D4	1-HD	3	274	60	15 oben	6,6	27,3	15,5	9,7
88286-E7	1-OD	3	317	60	15 mitte	6,2	18,1	15,6	23,8
88286-F10	1-Eic	3	330	60	15 unten	8,14	27,0	-	-
88286-J4	TNO	3	365	60	16	10,0	26,7	-	-

Tabelle 7: Einfluss des Lösemittels auf den Durchmesser und Dispersität der erhaltenen Silber-Nanopartikel bei der jeweiligen Siedetemperatur.

meratbildung bei der Synthese in 1-Octadecen und 1-Eicosen trotz höherer Siede- bzw. auch Synthesetemperatur nicht zu beobachten war, ist eine reine Polymerisation der Oberflächenmodifikatoren als Ursache unwahrscheinlich. Anders bei der Synthese in Tri-n-octylamin. Auch hier kommt es zur Bildung großer Agglomerate. Diese sind jedoch auf dem Substrat (mit amorphem Kohlenstoff belegtes Kupfer-Netz) nur in Bereichen erhöhter Partikelkonzentration zu beobachten. Desweiteren ist die Form dieser Agglomerate unregelmäßig und ihre Größe uneinheitlich. Daher ist anzunehmen, dass hier eher die hohe Synthesetemperatur ($T = 365\text{ °C}$), welche im Bereich der Siedetemperaturen der Oberflächenstabilisatoren (Ölsäure ($T_S = 360\text{ °C}$) und Oleylamin ($T_S = 349\text{ °C}$)) liegt, zu einer Zersetzung eben dieser geführt hat und die Partikel mangels hinreichender Stabilisierung erst beim Eintrocknen durch Konzentrationserhöhung auf dem Substrat agglomeriert sind.

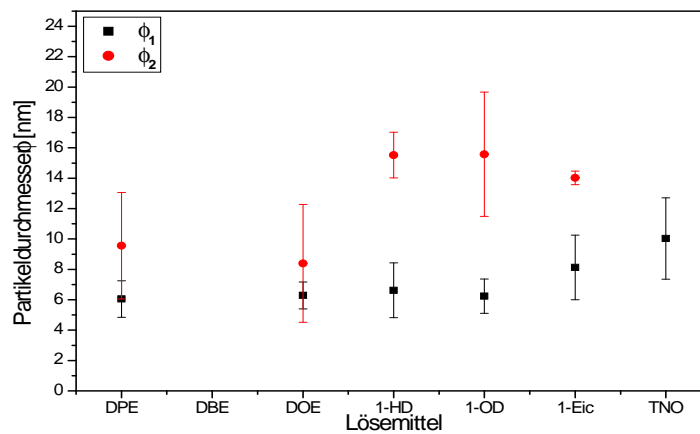


Abbildung 13: Mittlere Partikeldurchmesser (schwarze Quadrate) und deren relative Standardabweichung (schwarze Fehlerbalken) für die Synthese in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei deren jeweiliger Siedetemperatur. Bei bimodalen Partikelgrößenverteilungen ist der zweite mittlere Partikeldurchmesser in rot dargestellt.

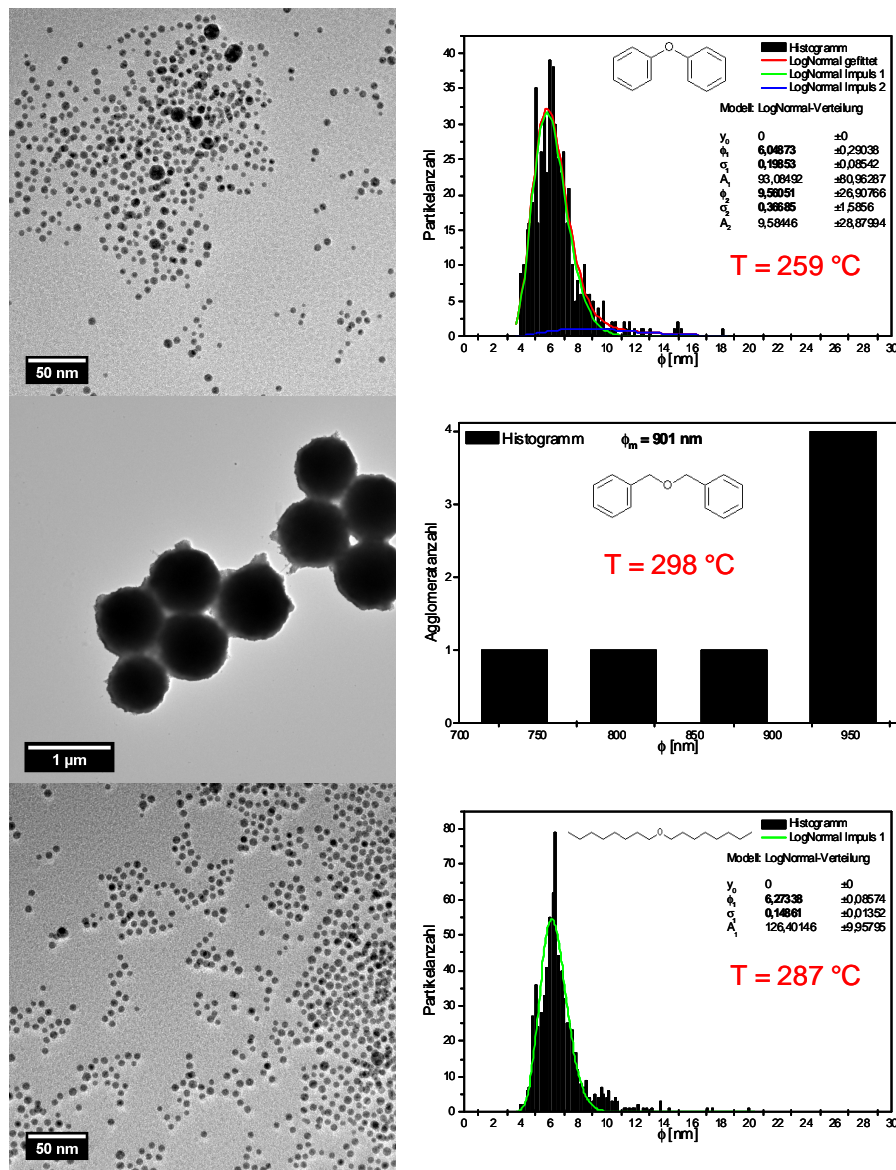


Abbildung 14: TEM-Aufnahmen von Silber-Nanopartikeln (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Lösemittel [oben: Diphenylether (DPE); mitte: Dibenzylether (DBE); unten: Dioctylether (DOE)]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 7 entnommen werden.

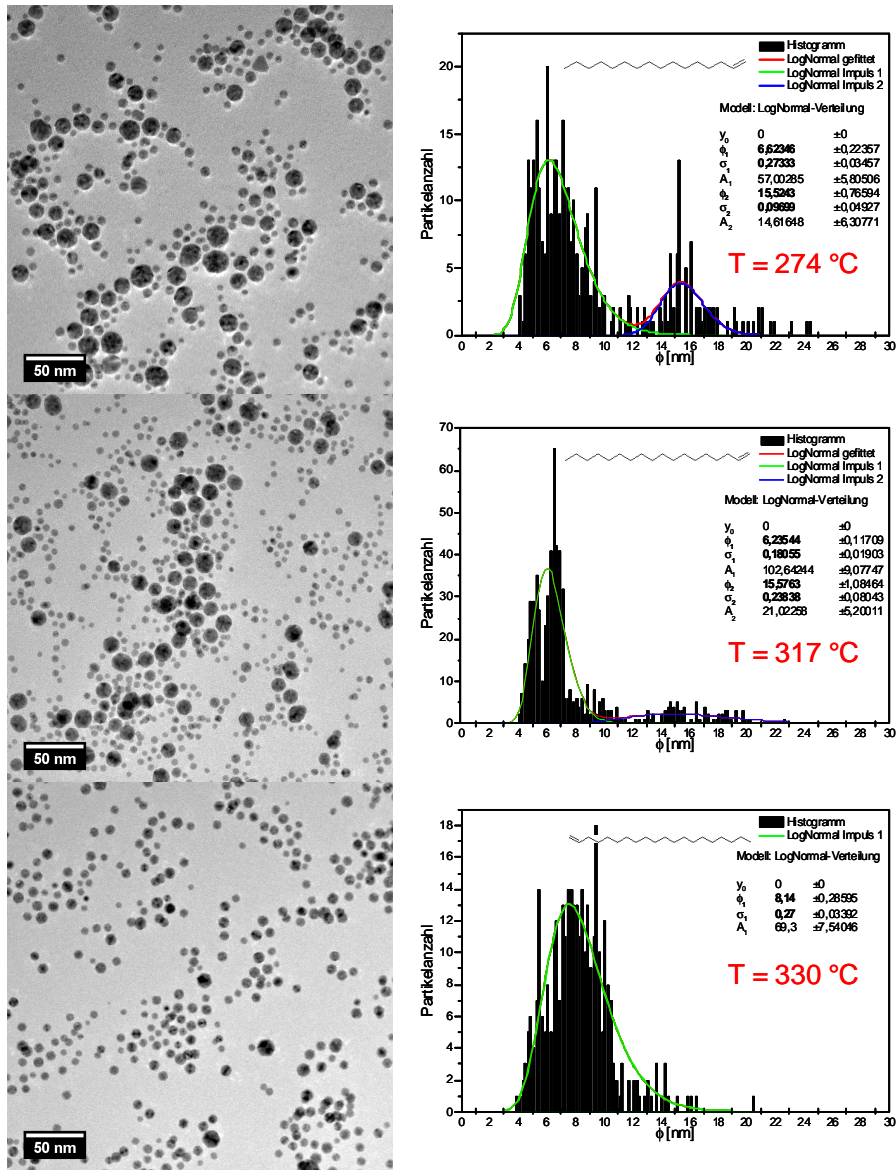


Abbildung 15: Silber-Nanopartikel (links) und deren jeweilige Größenverteilung (rechts) für unterschiedliche Lösemittel [oben: 1-Hexadecen (1-HD); mitte: 1-Octadecen (1-OD); unten: 1-Eicosen (1-Eic)]. Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 7 entnommen werden.

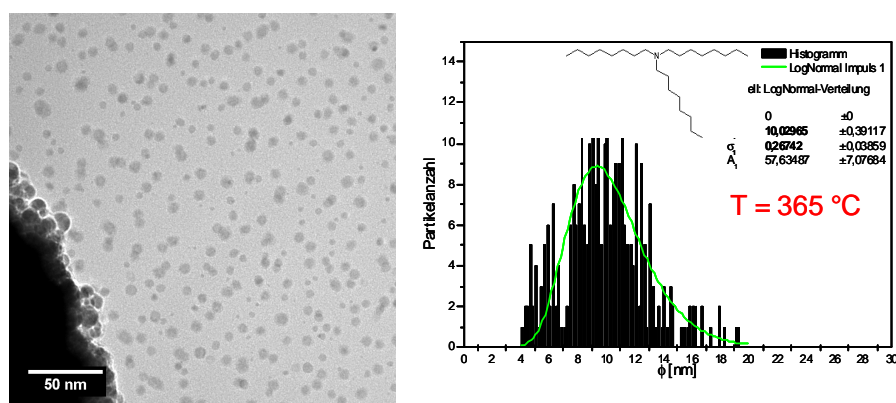


Abbildung 16: Silber-Nanopartikeln (links) und deren Größenverteilung (rechts) für die Darstellung in Tri-n-octylamin (TNO). Die übrigen Syntheseparameter können der Tabelle 7 entnommen werden.

Zum besseren Verständnis derjenigen Prozesse, welche zur Agglomeratbildung führen, ist es sinnvoll, die Edukte, Intermediate und vor allem Nebenprodukte der nasschemischen Partikelsynthese zu charakterisieren. Ein Nachweis der Zwischenstufen ist - methodisch bedingt - leider kaum zu realisieren und auch der Nachweis einiger Nebenprodukte gestaltet sich sehr schwierig. Der bei der Partikelaufräumung anfallende Überstand ermöglicht es jedoch, zumindest einen Teil der chemischen Verbindungen über serielle Gaschromatographie/ Massenspektrometrie (GC-MS) nachzuweisen; nämlich diejenigen, welche einen hinreichend hohen Siedepunkt, sowie niedrigen Dampfdruck haben, um nicht bei der Partikelsynthese vollständig vom Spülgas ausgetrieben worden zu sein. Die gemäß der GC-MS-Analyse wahrscheinlichsten Reaktionsnebenprodukte sind in Tabelle 8 aufgeführt. Einzelheiten hierzu werden im Abschnitt „Thermodynamik und Reaktionskinetik“ besprochen. Zunächst wurde überprüft, ob es einen auffälligen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Partikelüberstände der Synthesen in Dibenzylether bei $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T = 298\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibt (Abb.17). Beide Chromatogramme wurden auf das - mit Abstand stärkste - Signal von Dibenzylether normiert. Hierbei fällt direkt auf, dass in dem Überstand der Synthese bei $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ relativ zum Dibenzylether deutlich mehr Ölsäure vorhanden ist, als in dem Überstand bei $T = 298\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine mögliche Ursache ist, dass sich die Ölsäure bei der höheren Synthesetemperatur zersetzt hat. Eine andere Möglichkeit ist, dass die Ölsäure

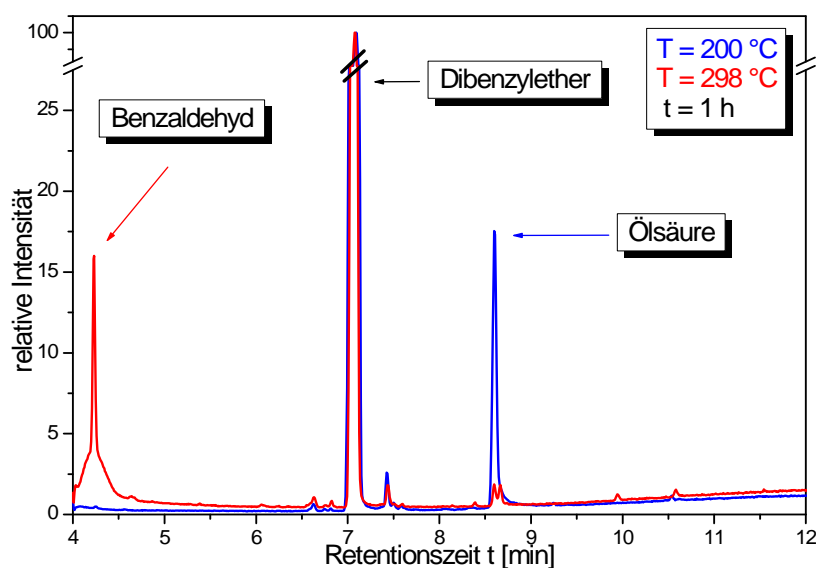


Abbildung 17: Gaschromatogramme der Überstände nach den Partikelsynthesen in Dibenzylether bei verschiedenen Temperaturen. Auffällig sind vor allem die Abnahme des Signals für Ölsäure sowie das erscheinende Signal für Benzaldehyd bei erhöhter Synthesetemperatur.

(co-)polymerisiert ist und zusammen mit den Partikeln abzentrifugiert wurde. Dies würde auch die Agglomeratbildung erklären, nämlich dann, wenn die freie Ölsäure zusammen mit den auf den Partikeloberflächen gebundenen Oberflächenmodifikatoren reagiert hat. Hierfür spricht auch das deutliche Signal von Benzaldehyd bei $T = 298\text{ °C}$, während selbiges im Überstand der Synthese bei $T = 200\text{ °C}$ nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Benzaldehyd ist ein Zersetzungsprodukt von Dibenzylether welcher - beschleunigt durch die Anwesenheit eines Katalysators wie in diesem Fall Ag(I) - über Benzoyl- und Toluoyl-Radikale zu Benzaldehyd und Toluol fragmentiert.^{69,70} Die radikalischen Intermediate wiederum können als Starter eine Polymerisationsreaktion initiieren.⁶⁷

Insbesondere das Benzoyl-Radikal wird als Starter zur Herstellung von Polyolefinen eingesetzt (Fragmentierung von Dibenzylperoxid⁶⁸). Weiterhin ist auffällig, dass zwar in allen Fällen das jeweilige Lösemittel, sowie Ölsäure nachgewiesen werden konnten, jedoch kein (Oleyl-)amin oder eine andere stickstoffhaltige Ver-

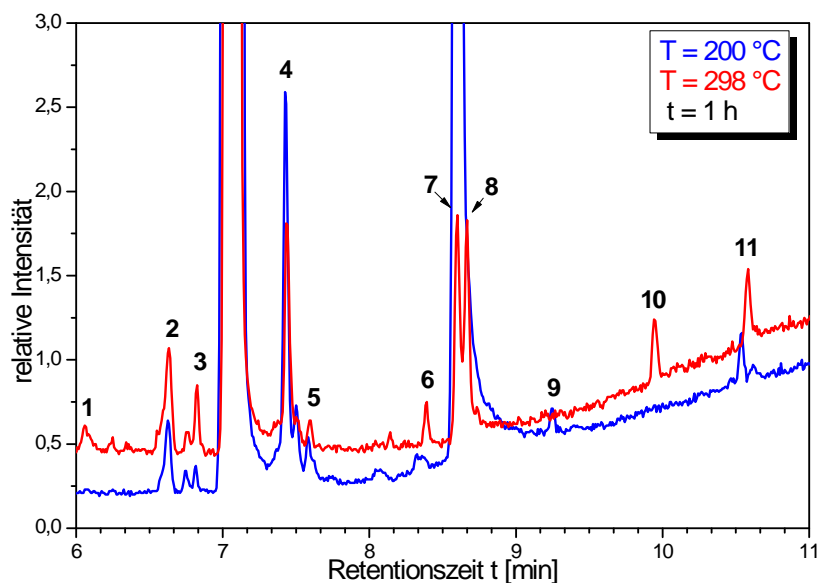


Abbildung 18: Detailansicht der obigen Gaschromatogramme. Die unter Zuhilfenahme der jeweiligen Massenspektren identifizierten Signale sind durch Zahlen gekennzeichnet (Tabelle 8). Bei erhöhter Temperatur findet man neben Ölsäure (Nr. 7) auch ein Signal, welches vermutlich deren trans-Isomer (Elaidinsäure) zuzuordnen ist (Nr. 8).

bindung. Eine Reihe möglicher Ursachen bzw. Kombinationen selbiger kommen dafür in Frage:

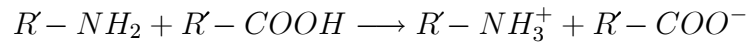
1. das Oleylamin ist an die Oberfläche der Silber-Nanopartikel gebunden, da eine Aminogruppen allgemein eine höhere Affinität zu den Münzmetallen aufweisen als Carboxylgruppen.
2. das Oleylamin ist mit Ölsäure unter Abspaltung von Wasser (Kondensation) eine Amidbindung zum Oleyloleamid (N-(cis-9-Octadecen-1-yl)oleamid) eingegangen und u. U. mit den Partikeln abzentrifugiert worden.
3. das Oleylamin wurde bei der Partikelsynthese zersetzt und das amin-, bzw. stickstoffhaltige Fragment oder dessen Reaktionsprodukt aus der Lösung ausgetrieben.

Peak	Name	Summenformel
1	Ethyl stearat	$C_{20}H_{40}O_2$
2	Benzyltoluol	$C_{14}H_{14}$
3	1-Alken o. 1-Alkanol	C_nH_{2n} o. $C_nH_{2(n+1)}$
4	9-Octadecen-1-ol	$C_{18}H_{36}O$
5a	(Z)-Stilben	$C_{14}H_{12}$
5b	9-Tetradecen-1-ol	$C_{14}H_{28}O$
6	9-Octadecenal	$C_{18}H_{34}O$
7	Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
8	Elaidinsäure o. Ethyloleat	$C_{18}H_{34}O_2$ o. $C_{20}H_{38}O_2$
9	Oleamid	$C_{18}H_{35}NO$
10	cis- o. trans-9-Octadecen-1-ol	$C_{18}H_{38}O$
11	Benzyleleat	$C_{25}H_{40}O_2$

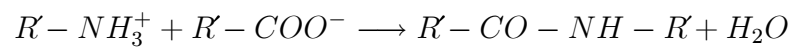
Tabelle 8: Bei der Silber-Partikelsynthese in Dibenzylether entstandene Nebenprodukte, welche mittels GC-MS identifiziert wurden.

Zur Klärung von Punkt 1 wurden die aufgereinigten Silber-Nanopartikel mittels Raman- und FTIR-Spektroskopie untersucht. Überraschenderweise konnten mit beiden Methoden keine organischen Verbindungen nachgewiesen werden, obwohl sich die Partikel in unpolaren Lösemitteln resuspendieren ließen, die Belegung der Partikeloberfläche mit Ölsäure und/oder Oleylamin also sehr wahrscheinlich ist. Daraufhin wurden nicht aufgearbeitete Partikel untersucht, die aufgrund des hohen Anteils langkettiger Kohlenwasserstoffe in honigartiger Konsistenz vorlagen. Auch hier ließen sich keine organischen Bestandteile detektieren, während die Oberflächenmodifikation anderer Partikelsysteme wie beispielsweise FePt problemlos untersucht und nachgewiesen werden konnte. Die Ursache hierfür ist nicht ganz klar, allerdings ist es möglich, dass die Silber Nanopartikel aufgrund der hohen Partikeldichte das Raman- bzw. IR-Signal quenchen und/ oder absorbieren. Im Gegensatz dazu führen Silber- und auch Gold-Nanopartikel in geringer Konzentration eingesetzt, zur Signalverstärkung organischer Substanzen (SERS-Effekt, Surface Enhanced Raman Scattering⁷¹). Zur Klärung von Punkt 2 wurden stöchiometrische Anteile Ölsäure und Oleylamin im 3-Hals Kolben unter Schutzgas (N_2) gemischt und bei gleichzeitigem Online-Monitoring mit der Raman-Sonde auf $T = 250^\circ C$ erhitzt. Zusätzlich wurden bei $T = 140^\circ C$, $200^\circ C$ und $250^\circ C$ sowie nach Abkühlen des Reaktionsgefäßes auf Raumtemperatur, Proben entnommen

und mit dem Raman-Mikroskop sowie mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Bereits beim Mischen der beiden Edukte kommt es zu einer Wärmetönung, welche auf eine Salzbildung von Amin und Carbonsäure zurückzuführen ist:



Bei weiterem Erhitzen kommt es oberhalb von $T = 140^\circ\text{C}$ zur Kondensation von Wasser am oberen Teil des Rundkolbens, was für die Amidbildung unter Wasserabspaltung spricht:



Diese Vermutung wird durch die Auswertung der Raman- und IR-Spektren bestätigt. Der Übersicht halber und aufgrund des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses, sind hier nur die IR-Spektren der entnommenen Proben dargestellt (Abb. 19-21).

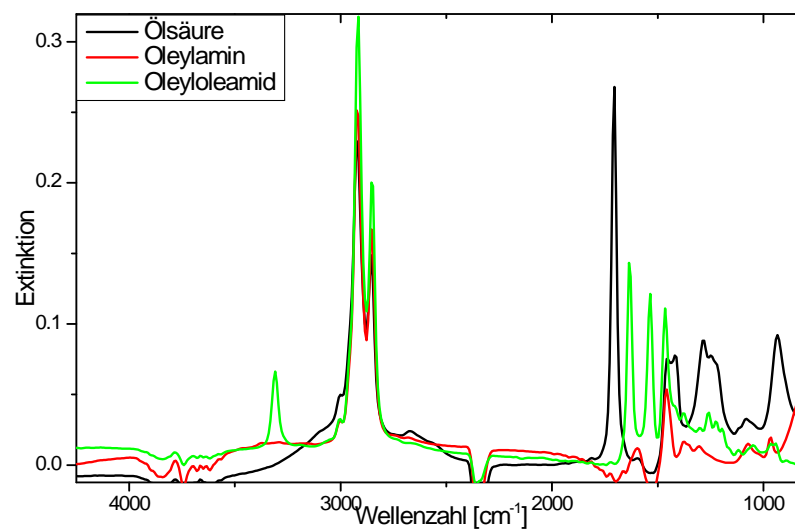


Abbildung 19: IR-Spektren der Edukte Ölsäure und Oleylamin sowie des daraus gebildeten Oleyloleamids. Charakteristisch für Carbonsäuren ist der breite Sockel der Signale im Bereich $2500-3500\text{ cm}^{-1}$.

Deutlich zu erkennen ist die Entwicklung der für Amide charakteristischen Banden bei gleichzeitigem Rückgang der Banden protonierter Aminogruppen (NH_3^+). Auch der für Carbonsäuren charakteristische breite Sockel im Wellenzahlbereich $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ verschwindet bei der Amidbildung. Der Versuch, eine Probe des Oleyloleamids bei der maximal möglichen Säulentemperatur von $T = 300 \text{ °C}$ mittels GC-MS nachzuweisen, blieb ohne Erfolg. Vermutlich ist der Dampfdruck bei dieser Temperatur noch zu gering, um die Verbindung in einer für den Nachweis ausreichenden Menge in die Gasphase zu überführen. Experimentelle Daten für Siedepunkt und Dampfdruck des Oleyloleamids konnten nicht ermittelt werden. Die berechneten Werte liegen bei $T_{SP} = 640,7 \pm 44,0 \text{ °C}$ für $p = 1.013 \text{ mbar}$ und $p_d = 3,5 \times 10^{-16} \text{ mbar}$ für $T = 25 \text{ °C}$.⁷² Die Darstellung reinen Oleyloleamids für eigene thermogravimetrische Messungen gestaltet sich sehr aufwendig und wurde deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

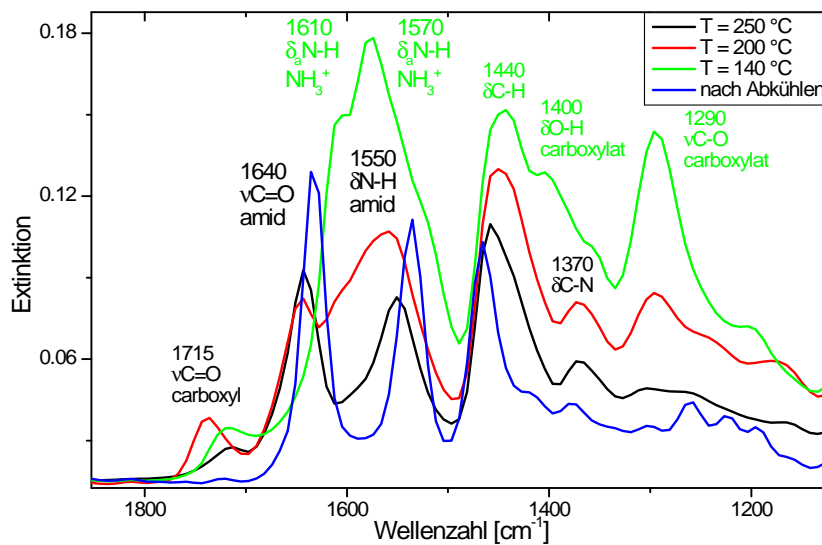


Abbildung 20: Detailansicht der IR-Spektren des sich bildenden Oleyloleamids bei verschiedenen Synthesetemperaturen. Deutlich zu erkennen ist der Rückgang der für die Edukte charakteristischen Banden mit zunehmender Temperatur.

Für ähnlich hochmolekulare, substituierte Carbonsäureamide (Oleyl-palmitamid und Stearyl-erucamid) liegen allerdings Literaturdaten vor. Hier ist der Masse-

verlust laut thermogravimetrischer Analyse bei $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ kleiner 1%.⁷³ Dies bestätigt, dass der Nachweis von Oleyloleamid im Partikelüberstand mittels der gewählten Methode nicht möglich ist. Untersuchungen zur dritten möglichen Ursache für das Fehlen des Amins im Partikelüberstand werden an späterer Stelle (Abschnitt „Thermodynamik und Reaktionskinetik“) besprochen. Zunächst soll der potentielle Einfluss des Oleyloleamids näher diskutiert werden. Cao et al.⁷⁴ haben Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dass die Menge gebildeten Oleyloleamids und damit einhergehend die Konzentration und das Verhältnis von Ölsäure und Oleylamin, bei der Synthese von Urandioxid-Nanopartikeln maßgeblichen Einfluss auf die Partikelgröße haben. Ob dies auch für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Silber-Nanopartikel gilt, ist daher durch Variation der Konzentration und des Verhältnisses von Ölsäure zu Oleylamin bei sonst gleichen Synthesebedingungen untersucht worden.

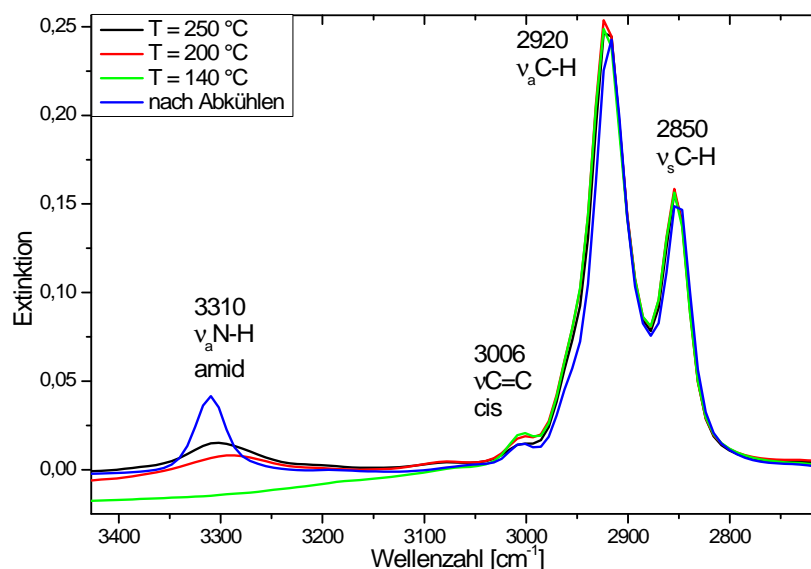


Abbildung 21: Detailansicht der IR-Spektren des sich bildenden Oleyloleamids bei verschiedenen Synthesetemperaturen. Deutlich zu erkennen ist die Evolution der Bande der N-H Streckschwingung des Amids mit zunehmender Temperatur.

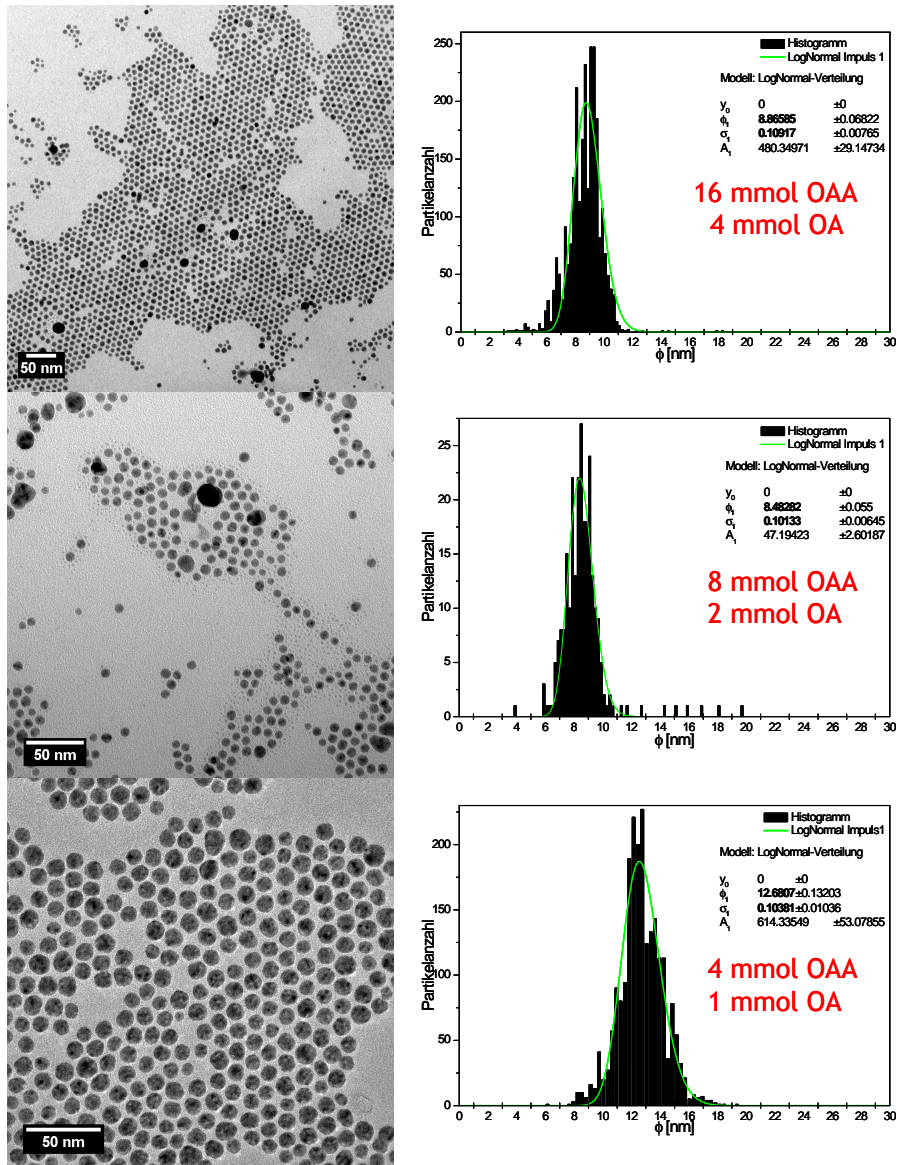


Abbildung 22: Darstellung von Silber-Nanopartikeln mit variabler Gesamtkonzentration konstantem Verhältnis der Oberflächenmodifikatoren. Bei einem Verhältnis von weniger als 10: 1 (Modifikator: Silbernitrat), wachsen die Partikel, während die relative Dispersität nahezu konstant bleibt.

Es zeigt sich, dass bei einem molaren Verhältnis von 4:1 (Ölsäure:Oleylamin), die Partikelgröße mit $\phi \approx 8,7$ nm für hohe Konzentrationen an Oberflächenmodifikator (20:1 und 10:1 bezogen auf Ag) nahezu unverändert bleibt (Tabelle 9 und Abb. 22 oben und mitte). *Hierbei ist allerdings zu erwähnen, dass die in der transmissionselektronenmikroskopischen Abbildung für ein Verhältnis von 10:1 zu erkennenden Keime mit Durchmessern $\phi < 2$ nm, aufgrund des zu geringen Kontrastverhältnisses zum amorphen Untergrund, nicht in die Partikelgrößenbestimmung einbezogen werden konnten. Der mittlere Partikeldurchmesser ist also eher über-, die relative Standardabweichung unterbewertet.* Für geringe Konzentrationen (5:1) hingegen (Abb. 22 unten) steigt der mittlere Partikeldurchmesser auf $\phi \approx 12,9$ nm, während die relative Standardabweichung mit Werten von $\sigma = 10,1\% - 10,8\%$ über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg nahezu konstant ist.

Dies steht in Kontrast zu den Ergebnissen von Cao et al., die eine Veränderung des Partikeldurchmessers direkt proportional zur eingesetzten Menge an Ölsäure und Oleylamin beobachten und dies mit einem destabilisierenden Einfluss des gebildeten Oleyloleamids auf die entstehenden Urandioxid-Keime begründen. Im Falle der Silber-Nanopartikel führt vielmehr ein höherer Anteil Oberflächenmodifikator zur Stabilisierung der Keime oder - aufgrund einer chemischen Reaktion mit dem Silbernitrat - zu einer stärkeren Übersättigung. Dass sich die Gesamtkonzentration an Ölsäure und Oleylamin stärker auf die Partikelgröße auswirkt als deren Verhältnis zueinander, wird aus den Ergebnissen der Synthesen mit molaren Konzentrationen von 8:1:1 und 2:1:1 (Ölsäure:Oleylamin:Silbernitrat) (Abb. 23) deutlich. Während in erstem Fall die Partikelgröße und Dispersität ähnlich der bei 8:2:1 ist, erhält man bei letzterer eine bimodale Verteilung mit „kleinen“ Partikeln im Bereich $\phi \approx 12,8$ nm und „großen“, polydispersen Partikeln mit Durchmessern von $\phi \approx 20 - 50$ nm, unregelmäßiger Morphologie und häufig asymmetrisch verzwilligter kristalliner Struktur. Daraufhin wurde untersucht, ob auch Nanopartikel hinreichend enger Größenverteilung entstehen, wenn nur einer der beiden Oberflächenmodifikatoren eingesetzt wird. In diesem Fall wird Oleyloleamid gar nicht erst gebildet. Die Ergebnisse sind aus den Abbildungen 24 und 25 ersichtlich. Bei ausschließlicher Verwendung von Oleylamin im Verhältnis 10:1 zu AgNO_3 ist ein geringer Unterschied zur Synthese mit beiden Oberflächenmodifikatoren zu erkennen.

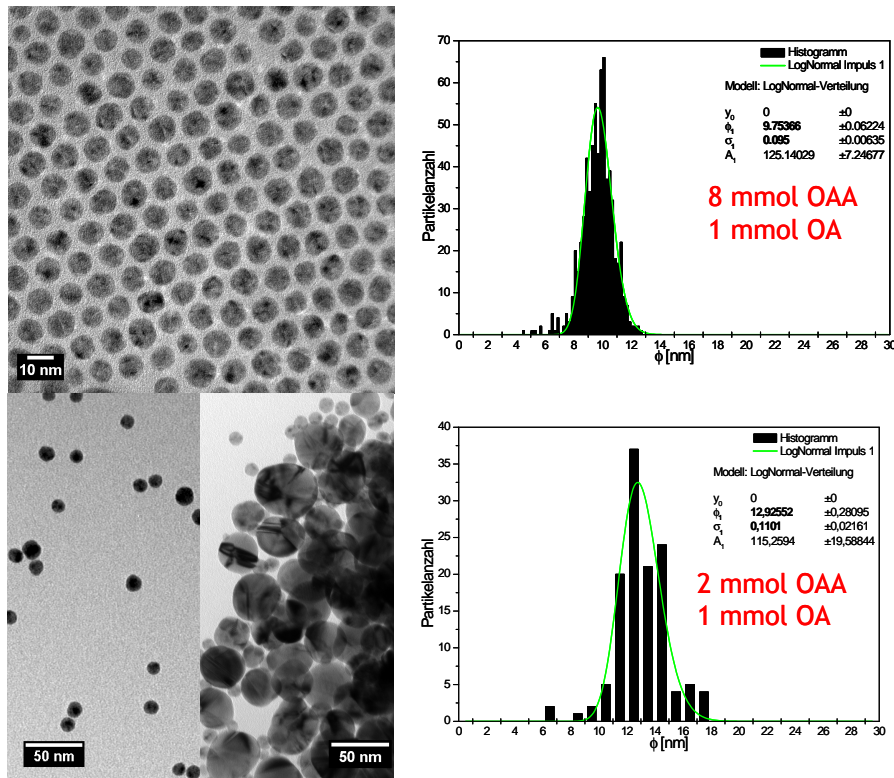


Abbildung 23: Darstellung von Silber-Nanopartikeln mit variabler Gesamtkonzentration und variablem Verhältnis der Oberflächenmodifikatoren. Entscheidend für Partikel einheitlicher Größe sind offensichtlich beide Parameter, wie sich zusammen mit den Ergebnissen aus Abb. 22 und 25 ergibt.

Sowohl Partikelgröße ($\phi \approx 11,2$ nm), als auch die relative Standardabweichung ($\sigma \approx 12,3\%$) sind etwas größer, was auf einen stabilisierenden Einfluss der Ölsäure oder des Oleyloleamids hindeutet. Die erste Möglichkeit ist jedoch aufgrund der Ergebnisse der Synthese bei ausschließlicher Verwendung von Ölsäure im Verhältnis 10:1 zu AgNO_3 hinfällig (Abb. 24). Nach der Zugabe des Silbernitrats bei der üblichen Temperatur von $T = 140^\circ\text{C}$ fiel auf, dass die Lösung sich nicht wie sonst nach kurzer Zeit einfärbte (Keimbildung), sondern erst bei $T = 200^\circ\text{C}$ schlagartig metallisches Silber ausfiel. Wenn also offensichtlich das Oleylamin deutlich stärker an die Oberfläche der Silberpartikel koordiniert, bzw. bindet als die Ölsäure, dann ist es auch sehr wahrscheinlich, dass sich eine Variation des Amingehalts bei der Synthese auf die Partikelgröße und Dispersität auswirkt. Daher wurde die Syn-

these mit verschiedenen Konzentrationen an Oleylamin durchgeführt (Tabelle 9) und (Abb. 25). Bei einer zu geringen Menge eingesetzten Stabilisators (5:1), bilden sich zwei Fraktionen kleiner Partikel mit $\phi_1 \approx 8,1 \text{ nm}$ und $\phi_2 \approx 13,8 \text{ nm}$, sowie eine Fraktion polydispenser, großer Partikel mit $50 \text{ nm} \leq \phi_3 \leq 200 \text{ nm}$. Dieses Resultat, zusammen mit der Partikelgrößenverteilung von Probe (2 : 1 : 1) deutet darauf hin, dass sich die Oberflächenmodifikatoren hemmend auf die Reaktionskinetik auswirken. Bei zu geringer Konzentration können nicht alle entstehenden Keime direkt hinreichend gut stabilisiert werden, sodass sich - vermutlich durch schnelles Partikelwachstum ähnlich wie bei Probe (10 : 0 : 1) - auch deutlich größere Partikel bilden. Der Durchmesser der kleineren Partikel hingegen bewegt sich stets im Bereich zwischen $8,5 \text{ nm} \lesssim \phi \lesssim 14 \text{ nm}$: ein Hinweis darauf, dass die Größe dieser Partikel auch durch den sterischen Anspruch der Oberflächenstabilisatoren determiniert wird. Um dies zu überprüfen, wurde eine Partikelsynthese mit Dodecylamin anstelle des Oleylamins durchgeführt (Abb. 26). Es zeigt sich, dass die mittlere Partikelgröße der kleinen Partikel, vermutlich aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs mit $\phi \approx 7,7 \text{ nm}$ etwas kleiner ist, als bei den übrigen Systemen. In einem stark vereinfachten Modell kann angenommen werden, dass die Oberflächenmodifikatoren strahlenförmig auf der Partikeloberfläche angeordnet sind. Dabei sind Oberflächenmodifikatoren mit einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffketten von Vorteil, da sich die Moleküle über die C=C Doppelbindung gegenseitig stabilisieren können.⁷⁵ Bei selbstassemblierenden, monodispersen Partikelsystemen, sollte dann der mittlere interpartikuläre Abstand mit der räumlichen Ausdehnung des Oberflächenmodifikators korrelieren, wenn eine (in der Summe) attraktive Wechselwirkung der Nanopartikel auf dieser Längenskala vorausgesetzt wird. Die Untersuchungen hierzu finden sich im Abschnitt „Selbstorganisation“.

Probe	OAA [mmol]	OA [mmol]	Ag [mmol]	$\frac{OAA}{OA}$	Abb.
120936-G9	10	0	1	-	24
120936-C5	16	4	1	4:1	22 oben
120936-A5	8	2	1	4:1	22 mitte
120936-A7	4	1	1	4:1	22 unten
120936-E5	8	1	1	8:1	23 oben
120936-G5	2	1	1	2:1	23 unten
120936-I5	0	20	1	-	25 oben
120936-I9	0	10	1	-	25 mitte
120936-I3	0	5	1	-	25 unten
120936-I1	0	10 (DDA)	1	-	26

Tabelle 9: Übersicht über die durchgeführten Partikelsynthesen mit Variation der Oberflächenmodifikatoren

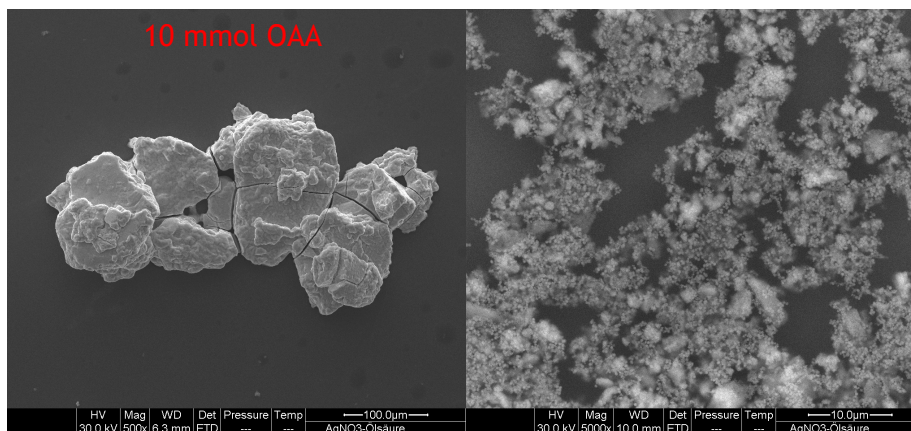


Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Silberstrukturen wie sie nach der Synthese unter alleiniger Verwendung von Ölsäure als Oberflächenmodifikator vorliegen. Für eine Untersuchung im TEM ist ein Großteil der Strukturen zu kompakt. Offensichtlich ist Ölsäure alleine nicht in der Lage, die sich aus dem Silbernitrat bildenden Partikel hinreichend zu stabilisieren.

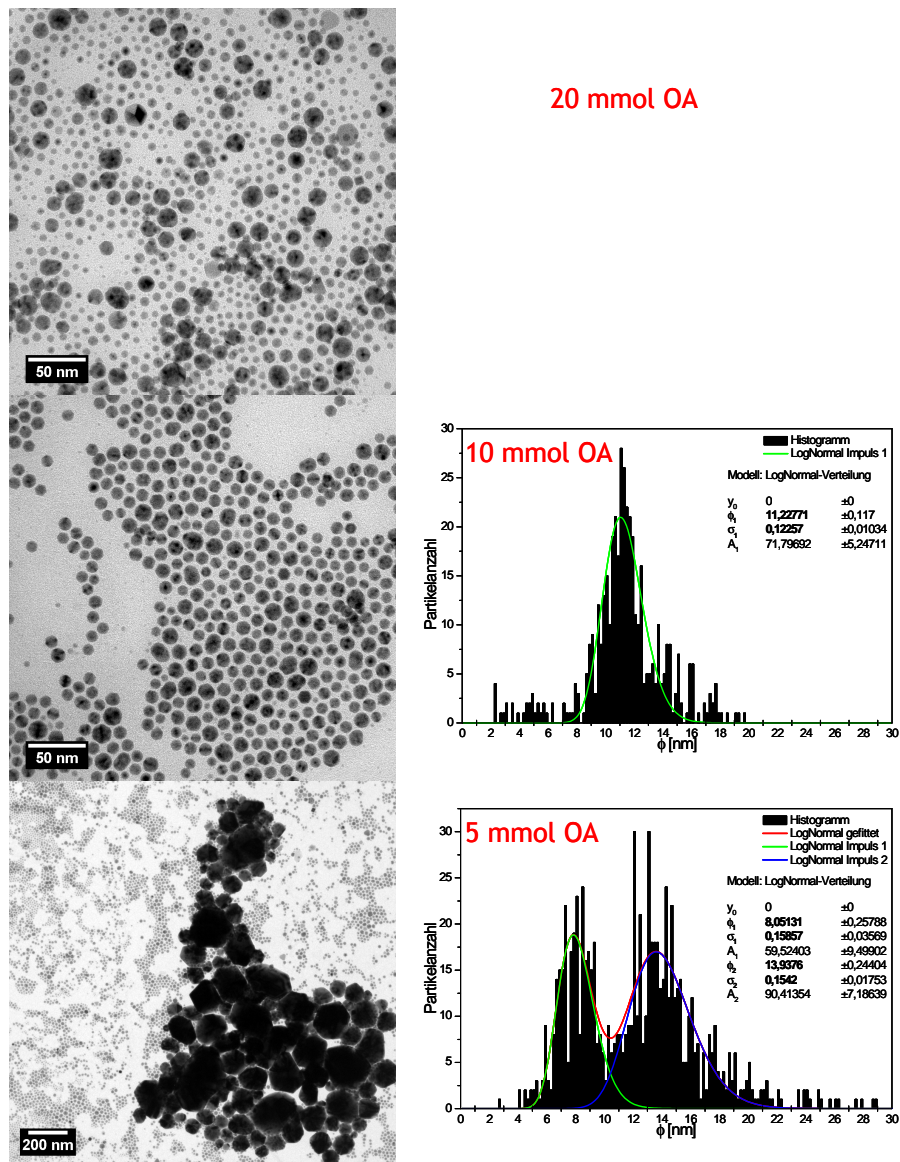


Abbildung 25: Darstellung von Silber-Nanopartikeln unter alleiniger Verwendung von Oleylamin als Oberflächenmodifikator. Für die obere TEM-Abbildung wurde kein Histogramm erstellt, weil insbesondere die größeren Partikel nicht einzeln erfasst werden konnten und eine Bestimmung der Größenverteilung somit nicht zufriedenstellend möglich war. In der unteren Abbildung ist im Histogramm nur die kleinere Partikelfraktion erfasst. Zusätzlich entstehen große Partikel unregelmäßiger Morphologie mit Durchmessern zwischen 50 und 250 nm.

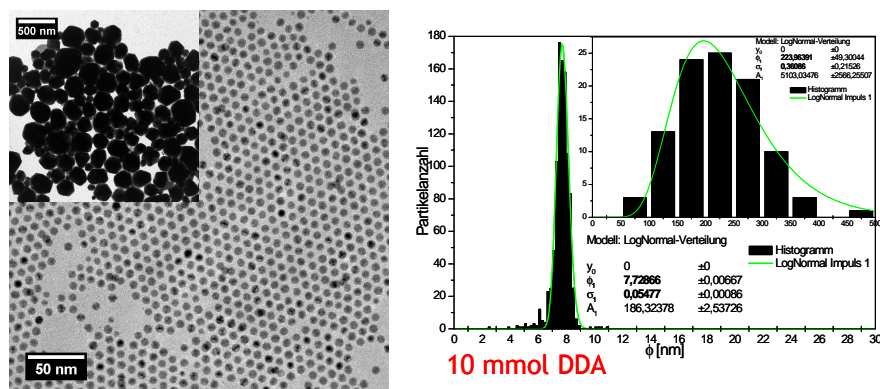


Abbildung 26: TEM-Abbildung und korrespondierende Größenverteilung der unter Verwendung von Dodecylamin dargestellten Silber-Nanopartikel. Neben einer Fraktion kleiner Partikel, die für sich genommen als monodispers bezeichnet werden können, findet man eine weitere Fraktion deutlich größerer Partikel (Inset). Diese lassen sich jedoch leicht durch größenselektive Präzipitation oder Zentrifugation abtrennen.

5.1.2 Aufheizmethode

Motivation. Neben der Heißinjektion, wird auch die Zersetzung metallorganischer Vorstufen bei hohen Temperaturen genutzt, um in Anwesenheit hochsiedender Lösemittel und Oberflächenmodifikatoren, nanoskalige metallische und oxidische Strukturen zu bilden.^{61,62,64,76} Idealerweise kann über eine geeignete Wahl der Liganden neben der Thermodynamik und Reaktionskinetik auch die chemische Zusammensetzung sowie die Stabilisierung der sich bildenden Partikel gesteuert werden. Dies lässt sich über die so genannten Single-Source-Precursoren realisieren, was sie zu einem sehr eleganten System, nicht nur zur Herstellung dünner Schichten und Nanorods,⁷⁷⁻⁸⁶ sondern auch zur Herstellung monodisperser Nanopartikel macht.^{63,87} Darüber hinaus ist es deutlich einfacher, die chemischen Vorgänge bei der Partikelsynthese zu verfolgen, wenn das gewählte System aus nur wenigen Komponenten besteht. Im Rahmen dieser Arbeit war es zunächst das Ziel, über die thermische Zersetzung von Silberoleat in Tri-n-octylamin, Nanopartikel herzustellen, um den koordinierenden Einfluss des Lösemittels unterdrücken zu können. Bei der bereits besprochenen Synthese von Silber-Nanopartikeln in verschiedenen Lösemitteln zeigte sich, dass insbesondere die in Tri-n-octylamin dargestellten Partikel eine sehr hohe Dispersität aufweisen und als polydispers zu bezeichnen sind (s. Abb. 11). Die Vermutung ist, dass die breite Größenverteilung auf die hohe Affinität von Silber zu der tertiären Aminogruppe des Lösemittels zurückzuführen ist, welches somit in Konkurrenz zur Partikel- bzw. Keimstabilisierung mittels der eigentlichen Oberflächenmodifikatoren steht. Desweiteren hat sich gezeigt, dass Ölsäure alleine nicht ausreicht, um bei der Heißinjektionsmethode die Partikelbildung aus Silbernitrat in Dibenzylether hinreichend zu stabilisieren. Dies kann mglichlicherweise mit der geringeren Koordinationsfähigkeit der Carboxylgruppe an Silber im Vergleich zur Aminogruppe des Oleylamins zusammenhängen. In beiden Fällen sollte es sich günstig auswirken, das Silber durch vorherige Komplexbildung mit einem Liganden zu stabilisieren.

Ag-Oleat. Zunächst wurden Silber-Oleat sowie Silber(11-Amino-undecanoat), wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, dargestellt und mittels FTIR-Spektroskopie charakterisiert (Abb. 27,28). Das Silber-Oleat zeigt Absorptionssignale im Gruppen-

frequenzbereich welche mit Hilfe eines Korrelationsdiagramms,⁵⁵ sowie weiteren Tabellenwerten^{76,88,89} folgenden funktionellen, organischen Gruppen: C=C, C-H und COO⁻ zugewiesen werden können.

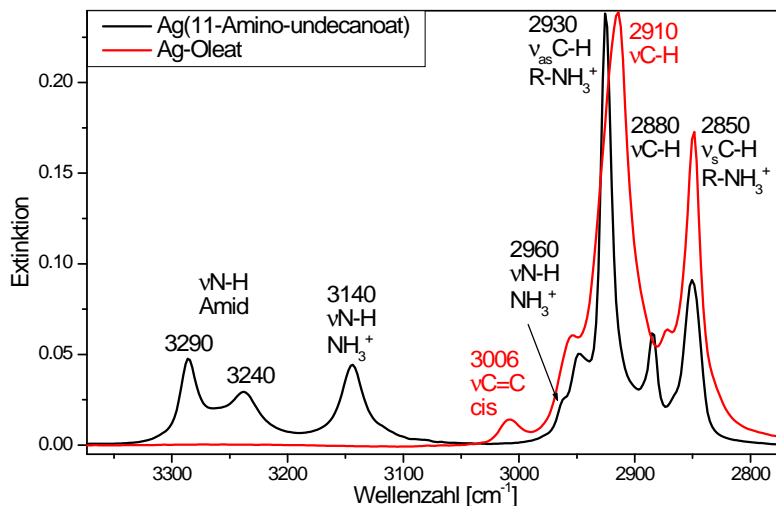


Abbildung 27: IR-Teilspektren (A) der Verbindungen Silber-Oleat und Silber(11-Amino-undecanoat). Während die Signale des Silber-Oleates eindeutig den C-H und C=C Valenzschwingungen zuzuordnen sind, lassen sich die N-H Valenzschwingungen nicht eindeutig zuweisen. Die Anmerkungen im Spektrum sind daher nur als eine Interpretationsmöglichkeit zu verstehen.

Entscheidend dafür, ob es sich bei dem Silber-Oleat um ein Salz (ionischer Charakter) oder einen Komplex (einzähnig, zweizähnig oder verbrückend) handelt, ist die Anzahl und Lage der C-O Streck- oder Valenzschwingungen. Im IR-Spektrum (Abb. 28) findet man zwei C-O Streckschwingungen. Das erste Signal (1.514 cm^{-1}) lässt sich eindeutig zuordnen, das zweite überlagert sich mit der C-H Beugungs- oder Deformationsschwingung, sodass die Zuordnung (1.420 cm^{-1} oder 1.405 cm^{-1}) schwierig ist. In beiden Fällen ist die Wellenzahldifferenz zum Signal bei 1.514 cm^{-1} jedoch kleiner 110 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{asym-sym}} = 96\text{ cm}^{-1}$, bzw. 109 cm^{-1}). Den Untersuchungen von Bronstein et al.⁷⁶ zufolge (Abb. 29) liegt das Silber also in Form eines zweizähnigen (Chelat)-Komplexes mit dem Oleat vor. Für das Silber(11-Amino-undecanoat) lässt sich keine eindeutige Aussage treffen. Die Be-

nennungen der Signale im IR-Spektrum dieser Verbindung (Abb. 27 und 28) sind deshalb nur als Vorschlag zu verstehen. Neben den in Abbildung 29 aufgeführten Bindungsmöglichkeiten, ist die Bildung von z.B. Dimeren über Amidbindungen ebensowenig auszuschließen, wie die Koordination der Aminogruppe an die Oleatfunktion oder das Silber-Kation im gleichen Molekül. Vermutlich liegen hier parallel mehrere Verbindungen vor. Auch der Versuch, Nanopartikel aus dieser Vorstufe darzustellen, war ohne Erfolg.

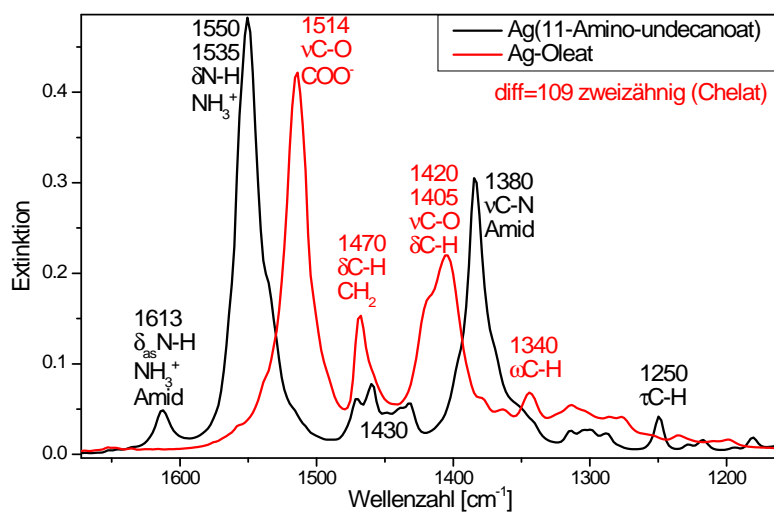


Abbildung 28: IR-Teilspektren (B) der Verbindungen Silber-Oleat und Silber(11-Amino-undecanoat). Während die Signale des Silber-Oleates eindeutig den C-O Valenz- und C-H Deformationsschwingungen zuzuordnen sind, ist die Interpretation der Signale des Silber(11-Amino-undecanoat) nicht eindeutig. Die Anmerkungen im Spektrum sind daher nur als Vorschlag zu verstehen.

Konventionell. Um den Einfluss des Komplexliganden auf die Partikelbildung aufzeigen zu können, wurden die gleichen Parameter wie in der zuvor beschriebenen Synthese in Tri-n-octylamin gewählt, mit dem Unterschied, dass das Silberoleat schon schon bei Raumtemperatur und nicht erst wie das Silbernitrat bei $T = 140^\circ\text{C}$ zugegeben wurde. Die so dargestellten Partikel weisen eine deutlich engere, bimodale Größenverteilung mit $\phi_1 \approx 3,9 \text{ nm}$ und $\sigma_1 \approx 21,4\%$, sowie

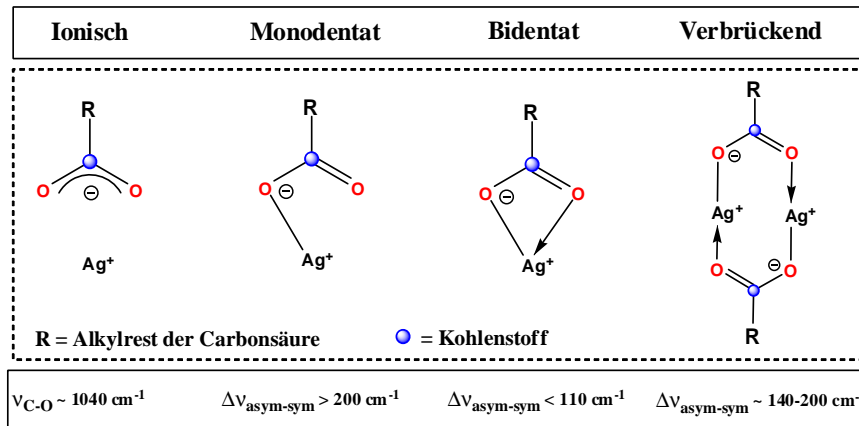


Abbildung 29: Möglichkeiten der Bindung zwischen dem Carboxylat-Anion (COO^-) und dem Silber-Kation (Ag^+).

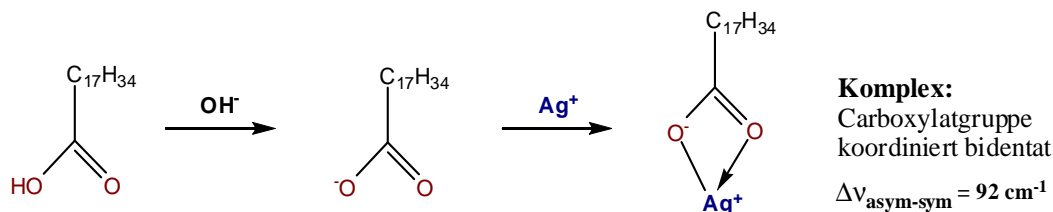


Abbildung 30: Schematische Darstellung der wahrscheinlichen Bindungsart des Silber-Oleat Komplexes.

$\phi_2 \approx 8,0 \text{ nm}$ und $\sigma_2 \approx 14,3\%$ im Vergleich zu den über die Heißinjektion hergestellten Partikeln auf (Abb. 32). Dies ist auf die bereits angesprochene (elektronische) Stabilisierung des Silbers über den Komplexliganden, sowie auf dessen sterische Hinderung zurückzuführen. Zur Minimierung der Gesamtenergie des Partikelsystems ordnen sich bevorzugt Partikel gleicher oder ähnlicher Größe zu ausgedehnten Strukturen an. Auch die Ergebnisse der Partikelsynthese unter ausschließlicher Verwendung von Silberoleat und Ölsäure sind Beleg für den stabilisierenden Einfluss des Oleat-Liganden (Abb. 33). Während sich bei analoger Synthese mit Silbernitrat als Edukt makroskopische Silberfragmente bildeten (Abb. 24), wird hier offensichtlich die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend verlangsamt, sodass auch ohne den Zusatz von Oleylamin Nanopartikel erhalten werden. Um auszuschließen,

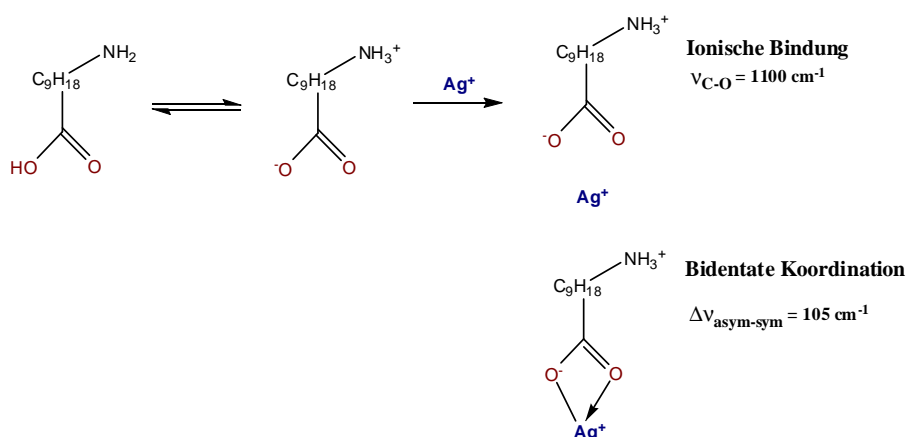


Abbildung 31: Schematische Darstellung der wahrscheinlichsten Bindungsarten des Silber(11-Amino-undecanoat) Komplexes.

dass eine gleichmäßigere Verteilung der metallorganischen Vorstufe in der Lösung den eigentlichen Grund für das deutlich bessere Resultat darstellt, wurde die Synthese wiederholt, ohne die Lösung zu rühren. Dies hatte auf die Partikelgröße und -verteilung nur einen untergeordneten Einfluss (Abb. 33). Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass die höhere Löslichkeit des Silberoleates in den verwandten Lösemitteln ausschlaggebend ist. Durch die Wahl eines nahezu unlöslichen Komplexes für die Partikelsynthese wäre die Möglichkeit gegeben, dies näher zu untersuchen.

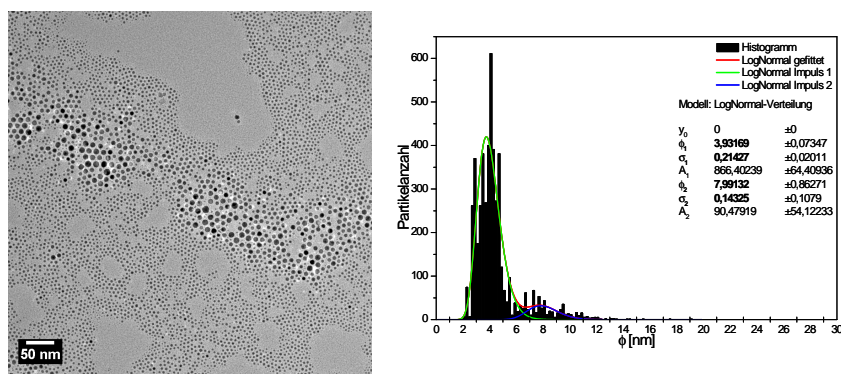


Abbildung 32: TEM-Abbildung und korrespondierende Größenverteilung der Silber-Partikel synthetisiert in Tri-n-octylamin, unter Verwendung von Silber-Oleat als metallorganische Vorstufe.

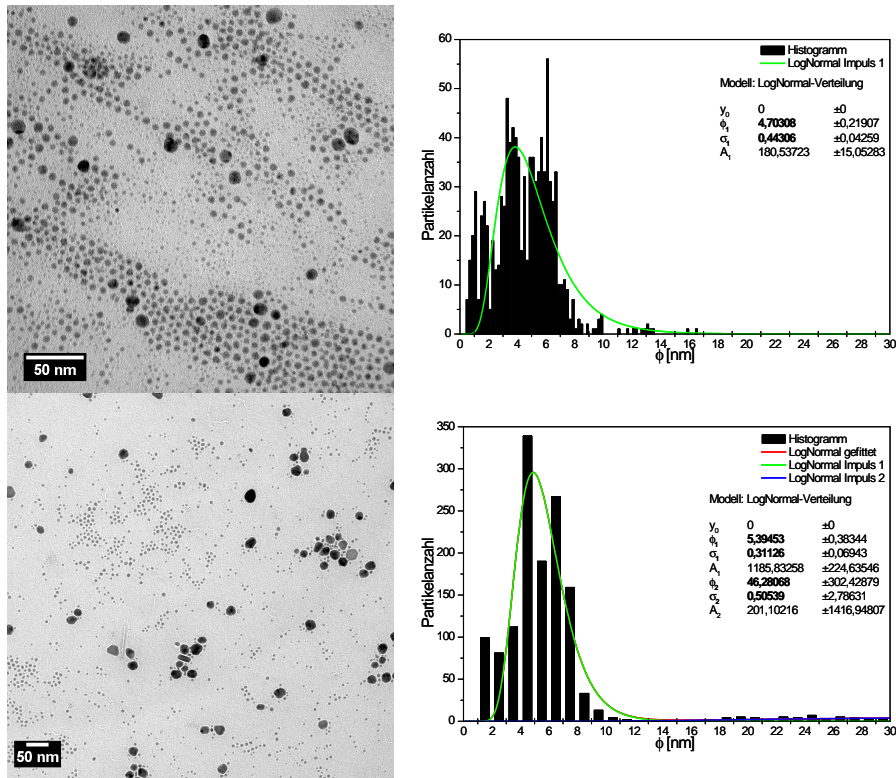


Abbildung 33: TEM-Abbildung von Silber-Nanopartikeln unter Verwendung von Silber-Oleat als metallorganische Vorstufe und Ölsäure als Lösemittel, sowie die korrespondierenden Partikelgrößenverteilungen. Die stete Durchmischung der Dispersion während der Synthese (oben) bringt keinen erkennbaren Vorteil hinsichtlich der resultierenden Partikel-Größenverteilung im Vergleich zur nicht gerührten Dispersion (unten). Die in der unteren TEM-Aufnahme deutlich zu erkennende bimodale Verteilung, zeigt sich im nebenstehenden Histogramm nur schwach, da die erfasste Partikelzahl der größeren Fraktion klein im Verhältnis zur gesamten Anzahl erfasster Partikel ist.

Ag-Oxalat. Silberoxalat ($\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$) ist ein Komplex, welcher bei der Darstellung in Form von Kristallen aus der Lösung ausfällt. Diese sind in organischen Lösemitteln kaum löslich und erfüllen damit die obige Forderung. Darüber hinaus ist die thermische Zersetzung dieses Komplexes in der Festphase an Luft bzw. unter Inertgas bereits eingehend untersucht worden.^{90–101} Die Darstellung von Silber-Nanopartikeln in Dibenzylether unter Verwendung dieser metallorganischen Vorstufe, führt zu Partikeln monomodaler Verteilung mit $\phi \approx 6,8 \text{ nm}$ und $\sigma \approx 9,4\%$.

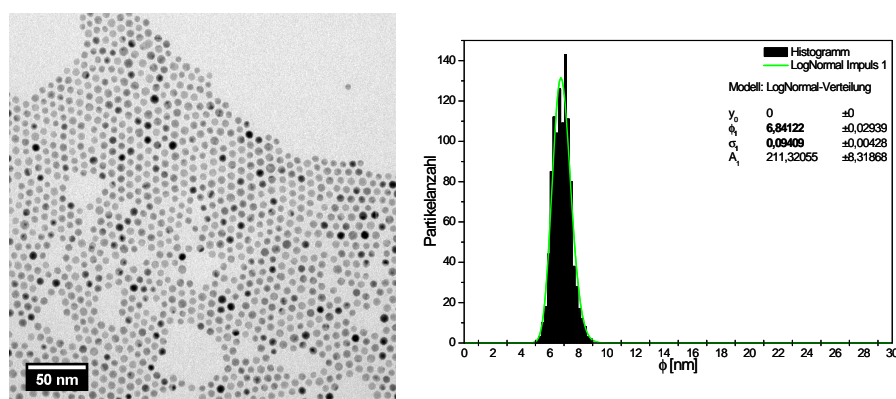


Abbildung 34: TEM-Abbildung von Silber-Nanopartikeln unter Verwendung von Silber-Oxalat als metallorganische Vorstufe und Dibenzylether als Lösemittel, sowie die korrespondierende, monomodale Partikelgrößenverteilung.

Sonolyse. Alternativ zur konventionellen thermischen Zersetzung der metallorganischen Silber-Vorstufen, wurden diese auch mittels eines Ultraschall-Desintegrators zersetzt.^{102–104} Durch den eingekoppelten Ultraschall können sich lokal Kavitäten in der Dispersion ausbilden, die beim Zusammenfallen extrem hohen Druck und Temperatur erzeugen.¹⁰⁵ Durch Wärmedissipation aus diesen Bereichen heizt sich die gesamte Dispersion zusätzlich auf, sodass keine weitere Wärmequelle benötigt wurde, um die Zersetzungstemperaturen der molekularen Vorstufen zu erreichen. Sowohl mit Silber-Oleat, als auch mit Silber-Oxalat als metallorganische Vorstufen ließen sich so Nanopartikel recht enger Größenverteilung darstellen (Abb. 35 und 36 unten). Bei der Synthese mit Silber-Oxalat wurden zu den Zeitpunkten $t_1 = 3 \text{ min}$, $t_2 = 4 \text{ min}$ und $t_3 = 8 \text{ min}$, Proben entnommen, aufgereinigt und

mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Dabei zeigt sich ein ungewöhnlicher zeitlicher Verlauf der Partikelgröße und Dispersität. Nach 3 Minuten findet man neben einer bimodalen Verteilung kleiner Partikel, auch deutlich größere Fragmente (Abb. 36 oben). Dies hängt möglicherweise damit zusammen, dass das kristalline Silber-Oxalat erst bei hoher Temperatur in Lösung geht. Durch den lokal sehr hohen Energieeintrag scheinen sich also auch die noch nicht gelösten Kristalle bereits zu zersetzen. Nach 4 Minuten sind die größeren Partikel bzw. Fragmente nicht mehr zu finden (Abb. 36 mitte). Die mittlere Partikelgröße ist jedoch gewachsen, die Größenverteilung breiter geworden. Dies könnte mit einer, durch den Ultraschall induzierten, erhöhten Auflösungsgeschwindigkeit zusammenhängen. Im weiteren Verlauf ($t = 8$ min) verringert sich die Größenverteilung und führt zu annähernd monodispersen Partikeln mit $\phi \approx 5$ nm (Abb. 36 unten).

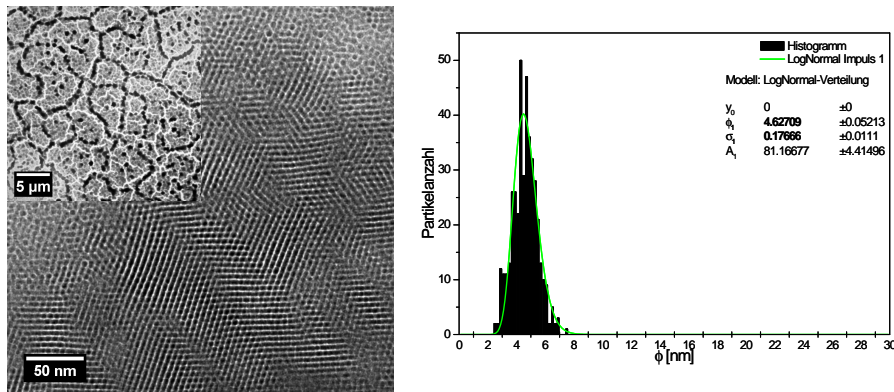


Abbildung 35: TEM-Abbildung von Silber-Nanopartikeln durch Sonolyse von Silber-Oleat in Dibenzylether und die korrespondierende Partikelgrößenverteilung. Obwohl die Partikel nicht als monodispers im engeren Sinne zu bezeichnen sind, ordnen sie sich in großflächigen, regelmäßigen Strukturen an, in denen sogar - analog einem Kristall - Korngrenzen zu erkennen sind. Das Inset zeigt, wie sich die Partikelstrukturen makroskopisch anordnen.

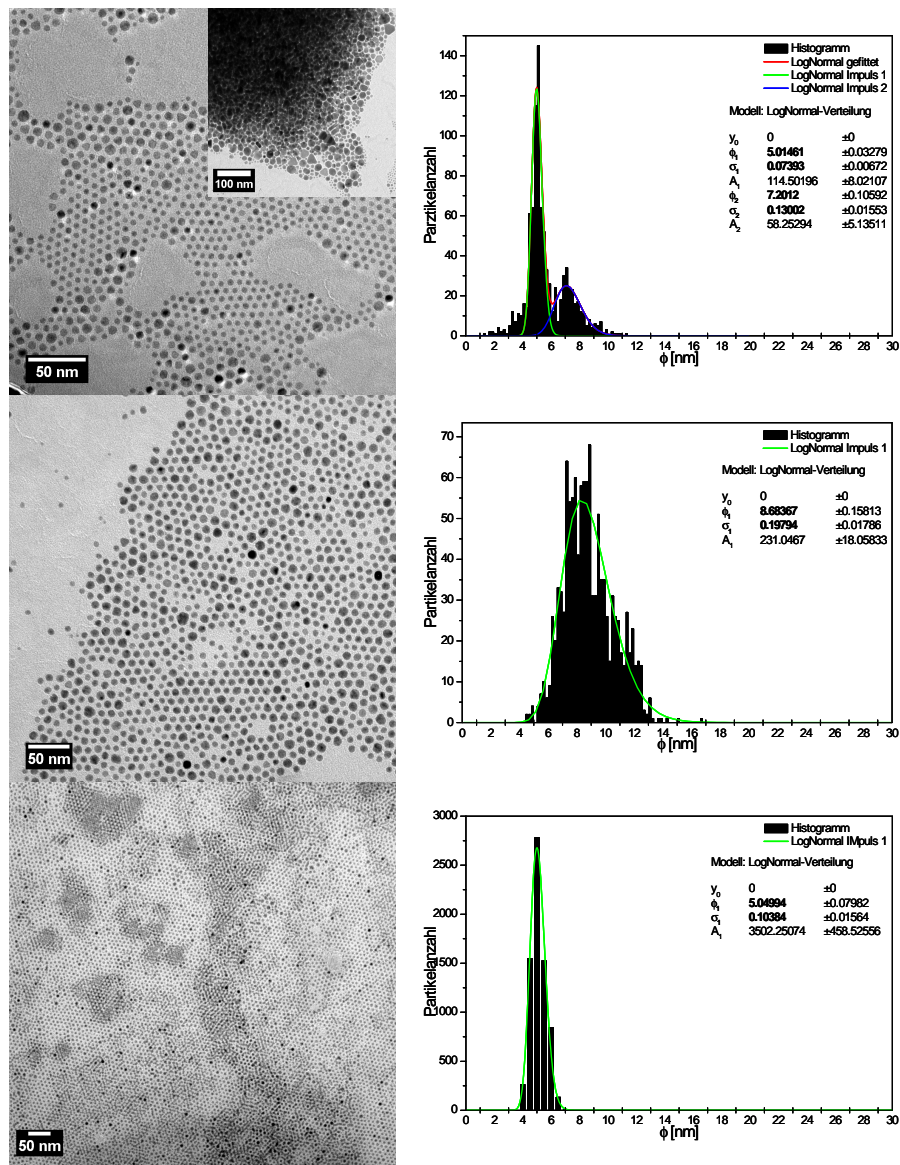


Abbildung 36: TEM-Abbildungen von Silber-Nanopartikeln durch Sonolyse von Silber-Oxalat in Dibenzylether und die korrespondierenden Partikelgrößenverteilungen. Während der Synthese wurden ab Erreichen der Zersetzungstemperatur nach $t=3$ min (oben), $t=4$ min (Mitte) und $t=8$ min (unten), Proben entnommen und charakterisiert.

Optische Eigenschaften (Plasmonenresonanz) Neben den TEM Untersuchungen der über Sonolyse dargestellten Partikel, wurden diese auch mittels UV-Vis Spektroskopie charakterisiert. Hierzu wurden die Synthesen wiederholt und zu verschiedenen Zeitpunkten Proben entnommen. Das UV-Vis Spektrum der aus Silber-Oleat dargestellten Partikel weist schon nach $t = 2$ min ein deutlich erkennbares, relativ breites Extinktionsmaximum bei $\lambda = 417$ nm auf. Im zeitlichen Verlauf verschiebt sich das Maximum hin zu $\lambda = 423$ nm, während sich die Halbwertsbreite verschmälert. Dies kann einem leichten Partikelwachstum bei gleichzeitiger Fokussierung der Größenverteilung zugeschrieben werden, gesetzt den Fall, dass sich die Partikelmorphologie nicht ändert.¹⁰⁶ Der steigende Extinktionsgrad $\lg(\frac{I_0}{I})$ kann in proportionaler Relation zur Partikelkonzentration in der Suspension gesetzt werden. *Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Zweistrahl-Spektrometern steht I_0 für die Intensität des Referenzstrahls, welche vor Einbringen der Probe in den Strahlengang mit der Intensität I des Messstrahls verglichen wurde.* Der Vergleich mit dem zeitlich jeweils korrespondierenden Spektrum der aus Silber-Oxalat dargestellten Nanopartikel, offenbart deutliche Unterschiede. Nach $t = 2$ min und $t = 4$ min ist noch keine Zersetzung des Silber-Oxalates zu erkennen, während nach $t = 6$ min bereits eine deutliche Absorptionsbande evident ist, was für eine schnellere Zersetzungskinetik im Vergleich zum Silber-Oleat spricht. Der aus den TEM-Untersuchungen ermittelte Verlauf der mittleren Partikelgröße und Dispersität kann qualitativ bestätigt werden. Die sich mit der Zeit verringernde Schulter bei $\lambda \approx 450$ nm deutet auf eine Fraktion deutlich größerer Partikel hin, deren Konzentration mit der Zeit abnimmt. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande bei $\lambda \approx 409$ nm ist deutlich kleiner, als die der aus Silber-Oleat dargestellten Partikel.

Die aus den TEM-Untersuchungen hervorgehende bimodale Verteilung der kleinen Partikel lässt sich in den UV-Vis Spektren nicht auflösen. Allerdings deckt sich der zeitliche Verlauf nicht mit dem zuvor (TEM) ermittelten. Hierfür gibt es mehrere mögliche Erklärungen:

1. Das schnellere Einsetzen der Zersetzung bei der mittels TEM charakterisierten Partikelsynthese wurde durch Verunreinigungen (heterogene Keimbildung) verursacht
2. Bei der Temperaturerfassung sind unsystematische Fehler unterlaufen (z.B.

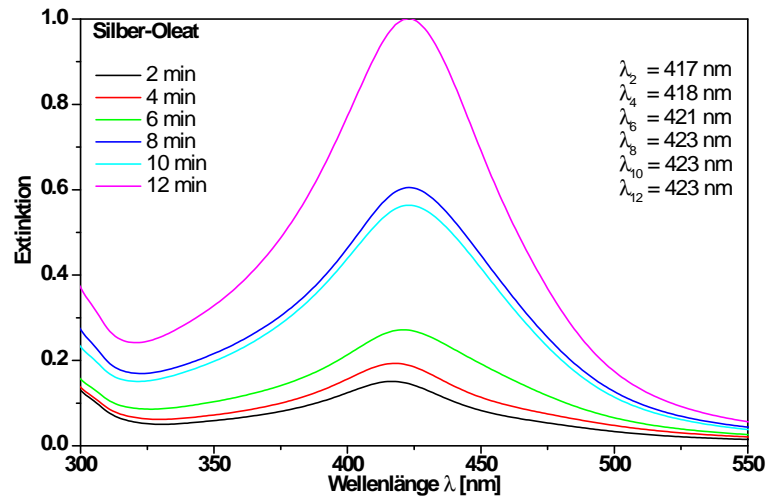


Abbildung 37: UV-Vis Spektren der aus Silber-Oleat dargestellten Nanopartikel nach $t=2-12$ min ab Erreichen der Zersetzungstemperatur. Bereits nach 2 Minuten findet man eine Absorptionsbande, die der Plasmonenresonanzfrequenz der Silber-Nanopartikel zugeordnet werden kann.

unterschiedlich tiefes Eintauchen des Thermoelementes in die Suspension)

3. Analog zu Punkt 2, unsystematische Fehler beim Einkoppeln des Ultraschalls in die Suspension
4. Reifung der im TEM untersuchten Proben bei der notwendigen Aufreinigung

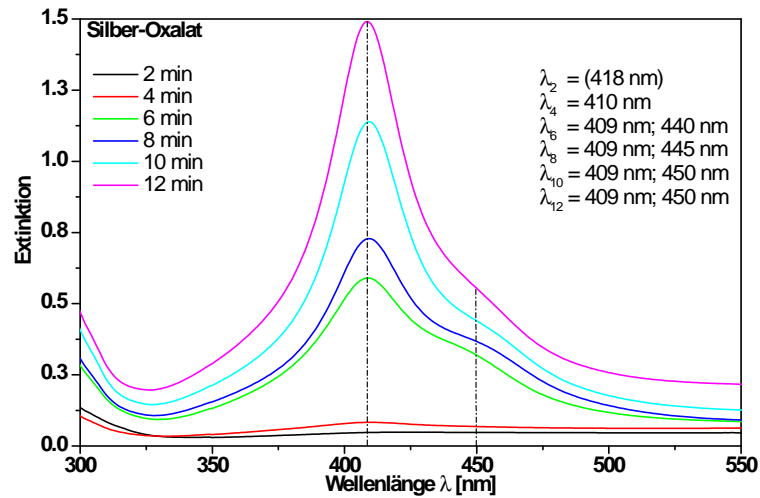


Abbildung 38: UV-Vis Spektren der aus Silber-Oxalat dargestellten Nanopartikel nach $t=2-12$ min ab Erreichen der Zersetzungstemperatur. Deutlich zu erkennen ist die Schulter bei 450 nm, welche auf eine bimodale Größenverteilung oder auf zwei verschiedene Morphologien der Partikel hindeutet.

5.1.3 Thermodynamik und Reaktionskinetik

Thermogravimetrische Untersuchung zur Zersetzung der Silbersalze:

Vergleich von Silber-Oleat, $\text{Ag}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{33})$ und Silber(11-Amino-undecanoat), $\text{Ag}(\text{OOC}-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-\text{NH}_2)$. Die Zersetzungscharakteristiken von Silber(11-Amino-undecanoat) (Ag-11UD) und Silberoleat (Ag-OLA) unterscheiden sich deutlich voneinander (Abb. 39). Es sind zwei Hauptmasseverluste identifizierbar, welche für Ag-11UD deutlich voneinander separiert sind. Verglichen mit Ag-OLA beginnt die Zersetzung von Ag-11UD bei niedrigeren Temperaturen und erreicht schon bei $T \approx 205$ °C ihre höchste Zersetzungsrate, während für Ag-OLA der stärkste Masseverlust in der ersten Phase der Zersetzung bei $T \approx 261$ °C auftritt. Im weiteren Verlauf zeigt Ag-11UD jedoch eine deutlich höhere thermische Stabilität, als das monofunktionelle Silberoleat. Die höchste Zersetzungsrate findet man erst bei $T \approx 462$ °C, während die Zersetzung des Silberoleats (lokales Minimum des Differentialthermogramms bei $T \approx 321$ °C) bei dieser Temperatur schon

abgeschlossen ist. Da mit beiden Verbindungen Silber-Nanopartikel bei Temperaturen von $T \leq 200\text{ °C}$ erhalten wurden, kann die erste Stufe der Keimbildung der Partikel zugeordnet werden, während die endgültige Zersetzung der Vorstufen erst bei höheren Temperaturen erfolgt.^{107,108}

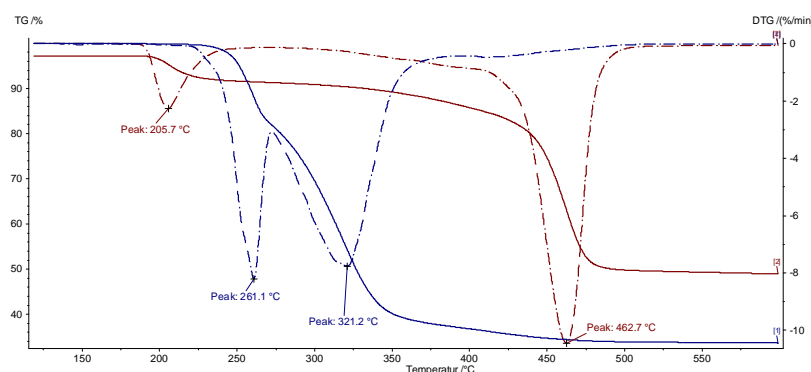


Abbildung 39: Thermogramme (TG, durchgezogene Linien) und die korrespondierenden Differentialthermogramme (DTG, gestrichelte Linien) von Silberoleat (blau) und Silber(11-Aminoundecanoat) (braun).

Eine mögliche Erklärung für die hohe Stabilität der bifunktionalen Vorstufe (Ag-11UD) könnte die starke Affinität von Silberoberflächen zu Stickstoffliganden sein. Bei einer vollständig ablaufenden Zersetzung der Carboxylatgruppe unter Abstraktion von Kohlendioxid und der gleichzeitigen Reduktion der Silberkationen zu elementarem Silber, ist es möglich, dass die Aminfunktion an die Silberoberfläche bindet und somit nur ein geringer Masseverlust auftritt. Auch die Ausbildung einer Brücke der Aminogruppe zum Silber-Carboxylat scheint möglich. Ein stärkerer Masseverlust, wie experimentell beobachtet, würde erst dann eintreten, wenn die Temperatur hoch genug ist, um ebenfalls eine Abstraktion des an der Silberoberfläche angelagertenamins zu ermöglichen (Abb. 40).

Zersetzung von Silber-Oxalat, $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$. Die Zersetzung von Silberoxalat wird in der Literatur ausführlich diskutiert.^{90–101} Ein Vorteil von Oxalatliganden ist die geringe Zersetzungstemperatur und - im Falle von Silber - ausschließliche Zersetzung zu Kohlendioxid. In Abbildung 41 finden sich die TG-DTG Kurven, welche das Zersetzungsverhalten der in der Arbeit genutzten Vorstufe

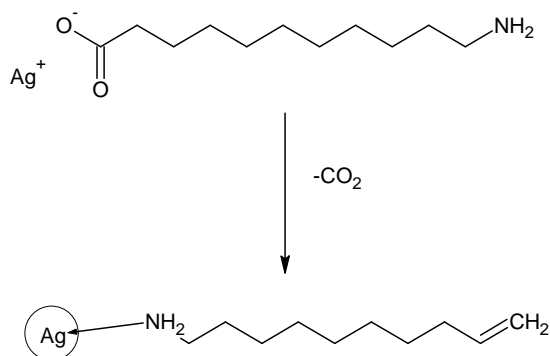


Abbildung 40: Schematische Darstellung eines möglichen Reaktionsverlaufs von Silber(11-Aminoundecanoat) bei der thermischen Zersetzung: durch Abstraktion von CO_2 aus der Carboxylatgruppe wird das Silberkation zu Ag^0 reduziert. Die endständige Aminogruppe kann an die sich bildenden Silberpartikel koordinieren.

zeigen. $\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ zersetzt sich in einem schmalen Temperaturbereich zwischen $T = 160 - 163^\circ\text{C}$ in einstufiger Reaktion vollständig unter Bildung von Silber und CO_2 . Aus diesem Grund eignet sich die Verbindung zu der in der Arbeit beschriebenen Synthese monodisperser Partikel. Nach den Arbeiten von LaMer und Dinegar ist zur Herstellung monodisperser Teilchen eine zeitlich stark eingegrenzte Keimbildung notwendig, um über einen kurzen Zeitraum möglichst viele Keime zu erzeugen. Somit bietet sich die Verwendung von Silberoxalat an, da die Verbindung nur im genannten Temperaturintervall in die Produkte zerfällt. Auch findet bei niedrigeren Temperaturen keine nennenswerte Zersetzung statt, sodass die Vorstufe einen idealen Kandidaten für die in dieser Arbeit häufig angewandte Aufheiz-Methode darstellt.

In-situ Analytik. Um nähere Informationen über die bei der Partikelsynthese ablaufenden (chemischen) Reaktionen zu erhalten, wurden neben ex-situ Untersuchungen der oberflächenmodifizierten Partikel (TEM/EDX, REM, XRD, UV/Vis, FTIR, Raman-Spektroskopie, CHN-Analyse), der Partikelüberstände (GC-MS), sowie der Zersetzungscharakteristika der metallorganischen Vorstufen (DTA-TG), auch in-situ Untersuchungen mittels Infrarotspektroskopie (FTIR) und Massenspektrometrie (MS) durchgeführt. Als Modellsysteme wurden hierfür die Darstellung von Silber-Nanopartikeln aus Silbernitrat mit Ölsäure und Oleylamin als

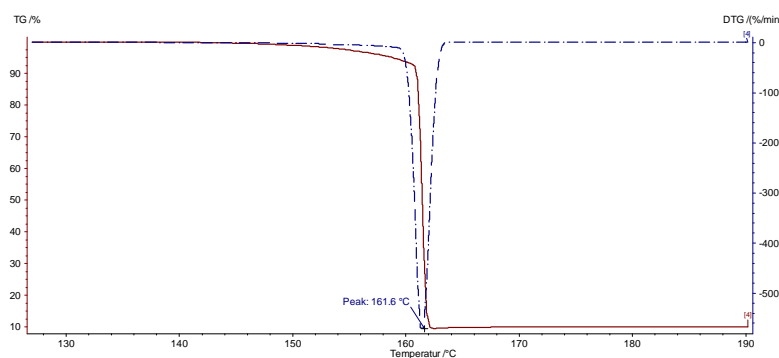


Abbildung 41: Thermogramm (braune Kurve) und Differentialthermogramm (blaue Kurve) von Silberoxalat. Der hohe Masseverlust liegt in der heftigen Zersetzungsreaktion des Silber-Oxalates begründet, bei der ein Teil der Verbindung aus dem Probengefäß ausgetrieben wurde. Eine weitere Messung mit sehr geringer Aufheizrate (1K/min) ergibt den für Silber-Oxalat erwarteten Wert.

Oberflächenmodifikator und Dibenzylether als Lösungsmittel (I) sowie die Darstellung aus Silber-Oleat in Ölsäure als Oberflächenmodifikator und Lösungsmittel (II) ausgewählt. Die Aufheizrate bis zur Endtemperatur $T = 200\text{ °C}$ betrug in beiden Fällen $\beta = 5\text{ K} \times \text{min}^{-1}$. Im Übrigen wurden die Synthesen durchgeführt wie im Kapitel „Experimentelles“ beschrieben. Die Abbildungen 42 und 43 zeigen den zeitlichen Verlauf ausgewählter Massen (MS) und Wellenzahlen, bzw. aus den Spektren identifizierter Verbindungen (FTIR) für die Syntheseroute (I). Die Zugabe des Silbernitrats sowie des Oleylamins erfolgte im Zeitraum $t_1 + 10\text{ s}$. Trotz der Zugabe im Argon-Gegenstrom, zeigt sich das Öffnen des „Reaktors“ in den Massenspektren durch einen leichten Anstieg der Massen 18 und 17 (H_2O), 28 und 14 (N_2) sowie 32 und 16 (O_2). In den IR-Spektren lässt sich dieser Verlauf nicht nachvollziehen. Dies liegt einerseits an längeren Messintervallen, andererseits aber auch an einem längereren Zuleitungsweg mit größerem Strömungsquerschnitt. Damit verbunden ist eine stärkere Diffusion der zu detektierenden Verbindungen in das Volumen des Trägergases, was zu einer (zeitlichen) Aufweitung des Messsignals bei gleichzeitig geringerer Intensität führt. Im weiteren Verlauf zeigt sich, dass die Reaktion in mindestens drei Stufen, deren jeweiliges Intensitätsmaximum bei t_3 , t_5 und t_6 erreicht wird, abläuft. Im ersten Reaktionsschritt (t_3) werden im Wesent-

Oxidationsstufe								
-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
NH ₃	-NH ₂	=NH	N ₂	N ₂ O	NO			NO ₃ ⁻
Verbindung								

Tabelle 10: Oxidationsstufen der stickstoffhaltigen Intermediate und Nebenprodukte der Synthesereaktion.

lichen Wasser, Stickstoff und Sauerstoff freigesetzt. Im zweiten Reaktionsschritt (t_5) findet man neben Wasser und Stickstoff einen Anstieg des Partialdruckes der Massen 15, 16, 29 und 44. Die Zuordnung der Signale zu chemischen Verbindungen wird an folgendem Beispiel erläutert: Der Abbildung 42 ist zu entnehmen, dass sich der Signalverlauf der Massen 15 und 16 ähnelt. Die beste Übereinstimmung mittels Datenbankabgleich ergibt sich für das Fragmentierungsmuster von Ammoniak (NH₃), sofern ein gleicher Verlauf für Masse 17 detektiert werden kann. Diese ist jedoch auch charakteristisch für H₂O, sodass sich die Signale möglicherweise überlagern. Durch Differenzbildung mit dem entsprechend des Fragmentierungsmusters für H₂O gewichteten Signal der Masse 18, erhält man den Verlauf 17', welcher dem der Massen 15 und vor allem 16 gleicht. Es zeigt sich also in der Tat eine Überlagerung der Signale von Wasser und Ammoniak in der Masse 17. Dieses Resultat deckt sich gut mit den Ergebnissen der Auswertung der IR-Spektren, sodass hier von einer Freisetzung von Ammoniak bei der Reaktion ausgegangen werden kann. Durch ähnlichen Vergleich lässt sich das Signal der Masse 44 zum Zeitpunkt t_5 dem CO₂-Molekül zuordnen. Für die Masse 19 kann keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Vermutlich entspricht der Verlauf der Summe der Signale von N₂ und Kohlenwasserstoff-Fragmenten. Möglicherweise ist das Signal auch einem Formaldehyd-Fragment zuzuordnen. Einen Hinweis darauf gibt die Auswertung der IR-Spektren. Zum Zeitpunkt t_5 lässt sich Benzaldehyd und vor allem mindestens ein weiteres, nicht näher bestimmtes Aldehyd vermuten. Zum Zeitpunkt t_6 findet man vor allem H₂O, CO₂, N₂O und NO. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, bedeutet es doch, dass das Element Stickstoff bei dieser Partikelsynthese in fast allen seinen Oxidationsstufen vorkommt (s. Tabelle 10). Desweiteren fällt auf, dass molekularer Sauerstoff nur im ersten Reaktionsschritt zum Zeitpunkt t_3 nachzuweisen ist, jedoch nicht mehr in den darauffolgenden Reaktionsschritten.

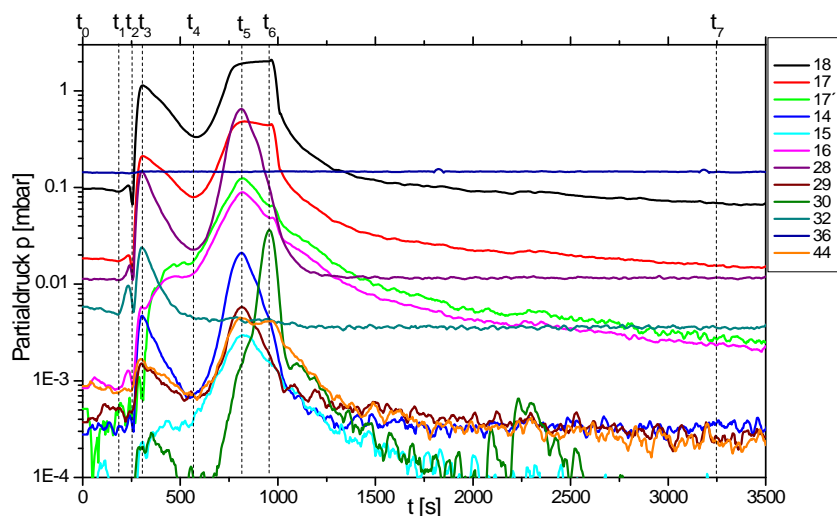


Abbildung 42: Massenspektrometrie: Mittels Massenspektrometrie ermittelter zeitlicher Verlauf des Partialdrucks einiger ausgewählter Massenzahlen (m/z) bei der Silber-Nanopartikel-Synthese in Dibenzylether über die Heißeinjektionsmethode. Die Markierungen $t_0 - t_7$ entsprechen den in Abbildung „IR-Spektroskopie“ bezeichneten Zeitpunkten.

In den IR-Spektren finden sich weitere charakteristische Schwingungen für Aromaten (Dibenzylether, bzw. dessen Zersetzungsprodukte) und Alkylgruppen (Ölsäure, Oleylamin). Diese sind über die Massenspektren nicht nachzuweisen, da nur bis zur Masse 81 detektiert wurde, um die Messintervalle möglichst kurz zu halten. In einem zusätzlichen Versuch konnten aber die Fragmente oben genannter Verbindungen nachgewiesen werden. Eine Darstellung der Vorgehensweise bei der Identifizierung der Substanzen und deren qualitativem Konzentrationsverlauf findet sich in Abbildung 44.

Im Folgenden soll nun versucht werden, einen Zersetzungsmechanismus zu postulieren, welcher die Reduktion der Ag^+ - Ionen zu Ag^0 , als auch die gefundenen Reaktionsnebenprodukte (einschließlich der über GCMS nachgewiesenen) beschreiben kann. Silber ist dafür bekannt, eine Vielzahl organischer Reaktionen zu katalysieren, wie beispielsweise die Oxidation von Aminen,^{109–111} oder die Umlagerung von α -Diazoketonen.¹¹² Eine Forschergruppe um S. U. Son¹¹³ hat über FAB-

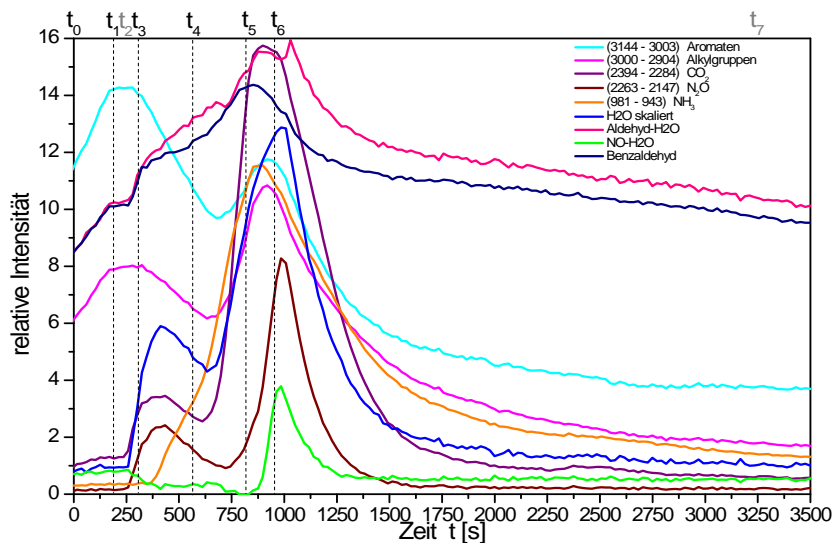


Abbildung 43: IR-Spektroskopie: Zeitlicher Verlauf der relativen Signalintensität ausgewählter Wellenzahlbereiche, bzw. der ihnen zugeordneten Verbindungen.

Massenspektrometrie (Fast Atom Bombardment) und NMR-Spektrometrie nachgewiesen, dass Ag^+ -Ionen aus in Oleylamin gelöstem Silbernitrat, einen Zweiliganden-Komplex ausbilden können (Abb. 45). Dieser kann sich bei der hier durchgeführten Synthese prinzipiell ebenso bilden, wie ein Silber-Oleat. Die thermisch induzierte Zersetzung dieser intermediären Silberverbindungen kann dann wie nachfolgend aufgeführt ablaufen. Beim Zweiliganden-Komplex führt die Reduktion des Ag^+ -Ions über die Aminogruppe zu Ag^0 , HNO_3 , sowie einem Imin (1). Dieses reagiert mit H_2O unter Abstraktion von NH_3 zu einem Aldehyd weiter (2). Alternativ kann ein solches Aldehyd direkt reduzierend auf einen Diamino-Silber-Komplex wirken und wird dabei selbst (in Anwesenheit von H_2O) zur Carbonsäure oxidiert. Die Zersetzung des Silber-Oleates geschieht durch Elektronentransfer auf das Ag^+ -Ion unter Bildung eines intermediären Radikals, welches direkt unter Abstraktion von CO_2 zu einem Alkylradikal decarboxyliert. Da sowohl Ölsäure, als auch Oleylamin in deutlichem Überschuss (bezogen auf AgNO_3) eingesetzt werden, gibt es noch eine weitere mögliche Anfangsreaktion. Dabei bilden Ölsäure und Oleylamin zunächst ein Salz aus, welches bei Temperaturen $\sim 150^\circ\text{C}$ unter Abstraktion von

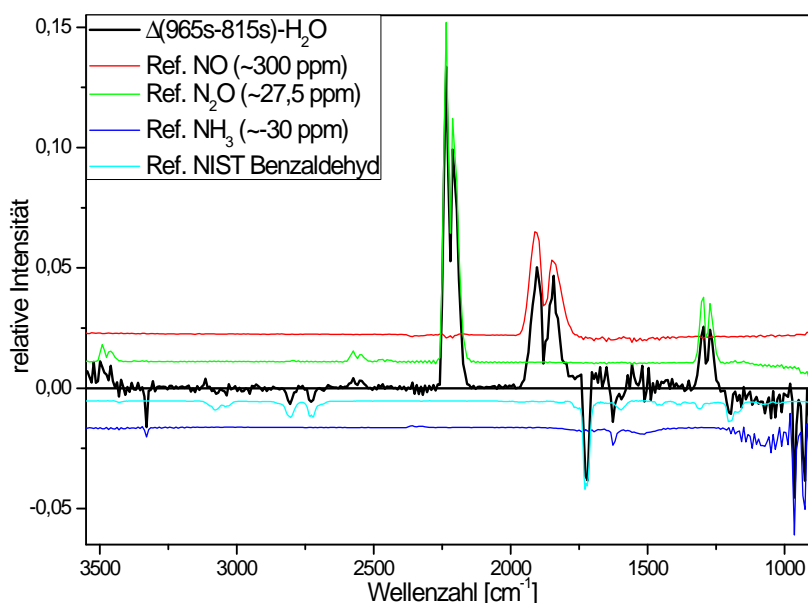


Abbildung 44: IR-Differenzspektren zur näheren Untersuchung des Reaktionsverlaufs bei der Partikelsynthese in Dibenzylether: Zwei Einzelspektren, aufgenommen bei $t = 815$ s und $t = 965$ s werden voneinander subtrahiert. Im Anschluß wird das gewichtete Referenzspektrum von Wasser subtrahiert, um die übrigen Komponenten besser aus den Datenbanken identifizieren zu können. Deren Referenzspektren werden ebenfalls gewichtet und sind zur besseren Übersicht bezüglich der Basislinie verschoben. Die Angabe der Konzentrationen bei einigen gewichteten Referenzspektren gibt nur einen groben Anhaltspunkt und kann keinesfalls einer quantitativen Bestimmung der Verbindungen dienen.

Wasser zu einem sogenannten Oleyloleamid weiter-reagieren kann.⁷⁴ Während das freiwerdende CO_2 aus oben genannter Reaktion vermutlich ohne weitere Zwischenstufen direkt in die Gasphase übergeht, müssen HNO_3 , NH_3 und H_2O noch weitere Intermediate bilden, um den Nachweis der Verbindungen NO und insbesondere N_2O und N_2 erklären zu können. Mögliche Reaktionspfade sind untenstehend aufgeführt:¹¹⁴

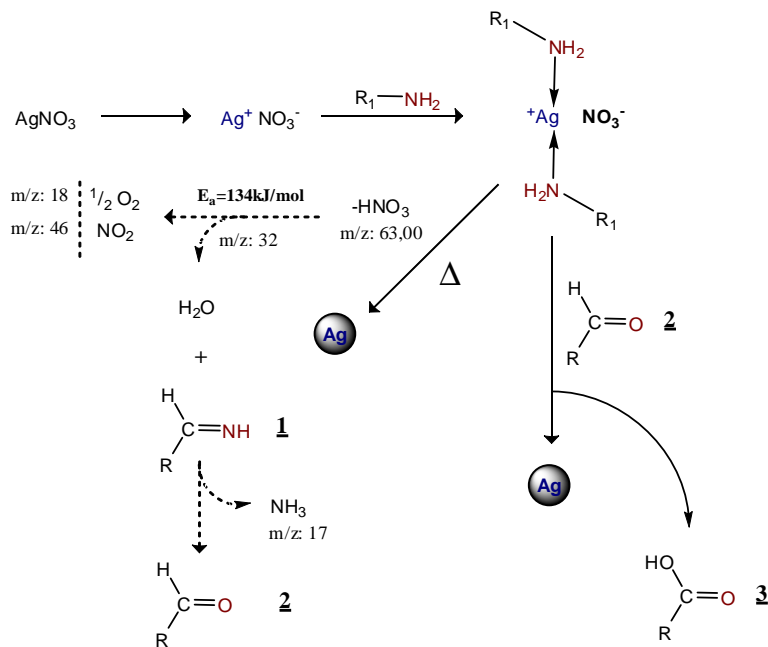
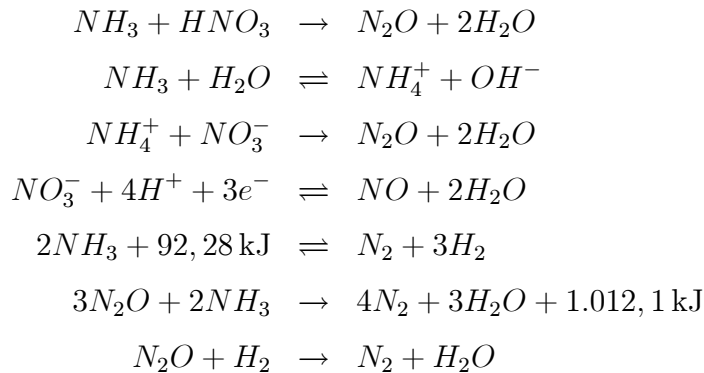


Abbildung 45: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Bildungs- und Zeretzungsmechanismus des intermediären Diamino-Silber-Komplexes.

Neben obig beschriebenen Reaktionsnebenprodukten sowie den vorgeschlagenen Reaktionsabläufen, findet man noch eine Reihe weiterer Verbindungen, die auf das Lösemittel Dibenzylether als einzige aromatische Verbindung bei der hier untersuchten Partikelsynthese zurückzuführen sind. Die zu den beobachteten Ne-

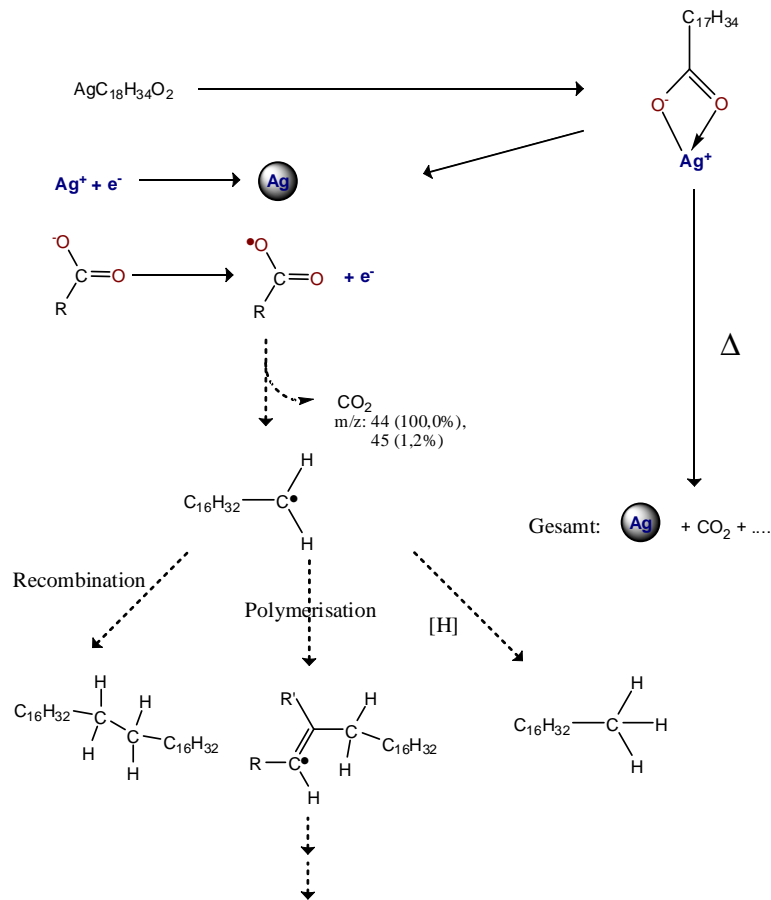


Abbildung 46: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Bildungs- und Zersetzungsmechanismus von Silber-Oleat.

benprodukten führenden Reaktionspfade sind von M. Simmons und M. Klein ausführlich untersucht und beschrieben worden.^{69,70}

Im Gegensatz zu dem komplexen Reaktionsverlauf bei der Partikelsynthese nach Route (I), ist bei der Synthese nach Route (II) nur die Freisetzung von H_2O und CO_2 sowie Kohlenwasserstoffverbindungen zu erwarten. Da keine stickstoffhaltigen Komponenten bei dieser Partikelsynthese eingesetzt wurden, lässt sich der Anstieg des Partialdrucks der Masse 28 zum Zeitpunkt t_1 im Massenspektrum (Abb. 48) am ehesten durch die Freisetzung in der Suspension gelösten Stickstoffs erklären. Der gleichzeitige Anstieg und weitere Verlauf des Partialdrucks der dem Sauerstoff zuzuordnenden Masse 32, erhärtet die Vermutung. Gleichzeitig wird

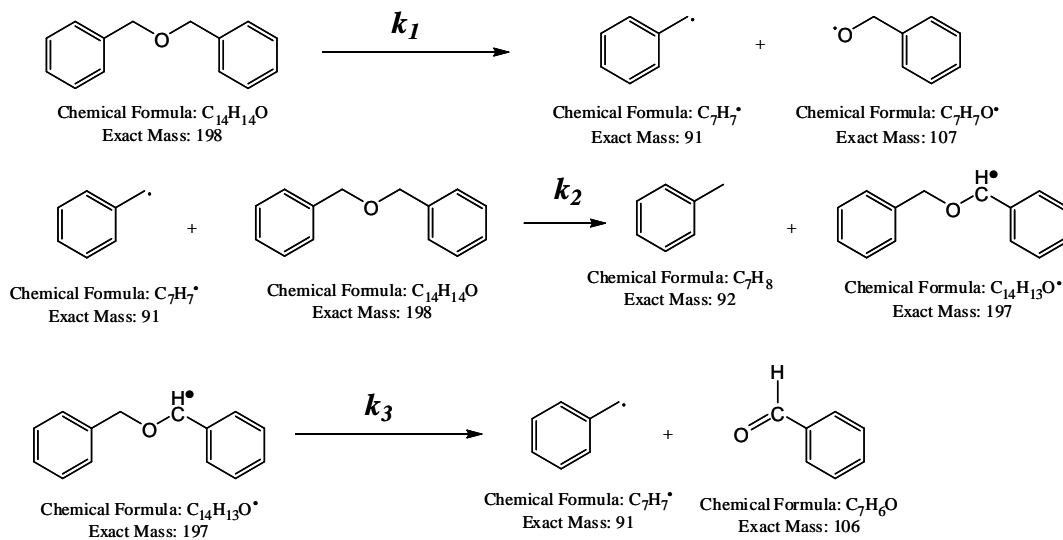


Abbildung 47: Schematische Darstellung der Zersetzung des Lösemittels Dibenzylether bei der Synthese von Silber-Nanopartikeln.

auch ein Teil des noch im Reaktionsgefäß befindlichen Wassers freigesetzt (Massen 17 und 18). Ab dem Zeitpunkt $t \approx 1100$ s (entsprechend einer Temperatur von ca. 100°C), steigt der Partialdruck der Masse 44 (welche dem Kohlendioxid zugeordnet werden kann) stetig an. Hier beginnt möglicherweise bereits die langsame Zersetzung des Silber-Oleates. Zum Zeitpunkt $t_3 \approx 1950$ s (entsprechend einer Temperatur von ca. 170°C) setzt schlagartig die eigentliche Reaktion ein, die offensichtlich zweistufig (zweites Maximum bei t_5) verläuft. Der mittels Massenspektrometrie ermittelte Reaktionsverlauf ähnelt qualitativ dem Verlauf des Differentialthermogramms des ungelösten Feststoffs (Abb. 39). Bemerkenswert ist jedoch, dass die Zersetzungstemperatur in Lösung um ca. 90°C reduziert ist.

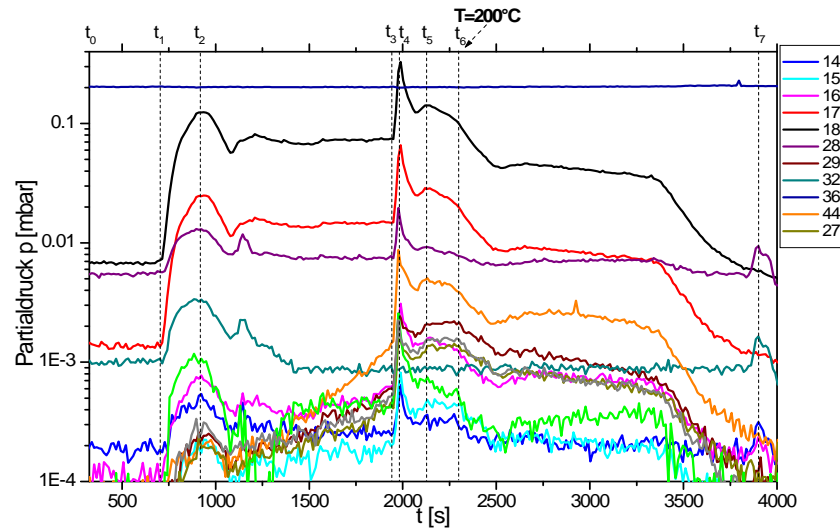


Abbildung 48: Mittels Massenspektrometrie ermittelter zeitlicher Verlauf des Partialdrucks einiger ausgewählter Massen. Die Silber-Nanopartikel-Synthese erfolgte in Ölsäure als Lösemittel über die thermische Zersetzung von Silber-Oleat.

5.1.4 Kristalline Struktur und Morphologie

Silber kristallisiert im Festkörper üblicherweise in der kubisch flächenzentrierten (fcc) Struktur (engl. face centered cubic) mit einer Kantenlänge der Einheitszelle von $a = 4,0862 \text{ \AA}$ und der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (Referenzdaten: PDF-Nr. 04-0783).

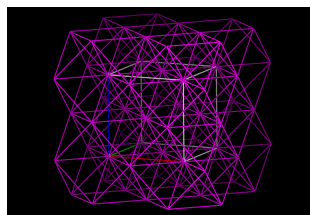


Abbildung 49: Gitterdarstellung der Struktur von kubisch flächenzentriert kristallisiertem Silber.

Erwartungsgemäß findet sich diese Kristallstruktur auch bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Silber-Nanopartikeln wieder. Sowohl die über Röntgen-

diffraktometrie erhaltenen Strukturinformationen, als auch die Elektronendiffraktogramme diskreter Nanopartikel-Ensembles lassen sich eindeutig den Gitterparametern für fcc Silber zuordnen. Beispielhaft ist dies in Abbildung 50 für eine repräsentative Probe von Silber-Nanopartikeln dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass sich die Reflexe in den Diffraktogrammen für kleine Strukturen invers proportional zur Kristallitgröße aufweiten. Mittels der Debye-Scherrer-Formel kann darüber eine Abschätzung der mittleren Kristallitgröße getroffen werden. Hierauf wurde jedoch verzichtet, da alle Proben auch unter Einsatz der Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert wurden.

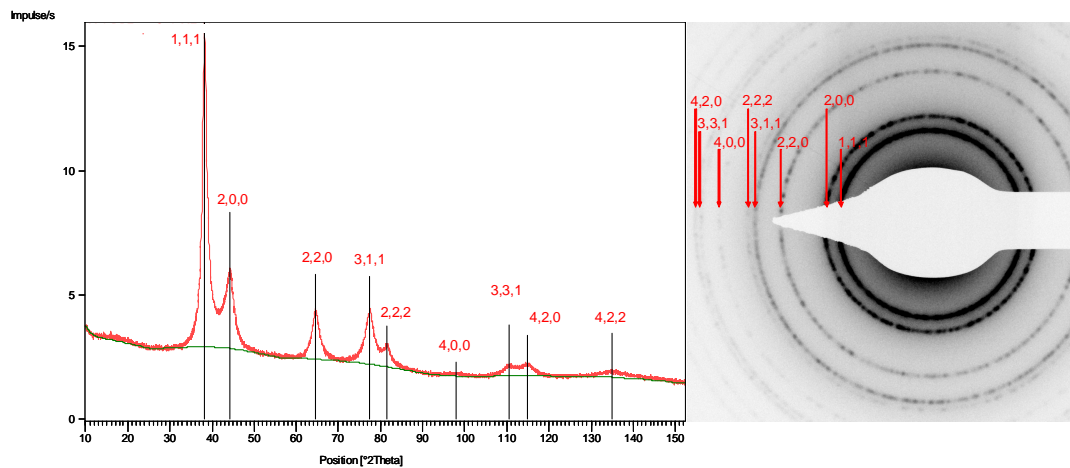


Abbildung 50: Röntgen-Pulverdiffraktogramm (links) und Elektronenbeugung (rechts) einer repräsentativen Probe von Silber-Nanopartikeln.

In nahezu allen untersuchten Partikelsystemen zeigen sich bei höherer Auflösung im TEM Kontrastierungen der Partikel, die charakteristisch für pentagonale Strukturen sind (Abb. 51). Die genauere Analyse dieser Kontraste sowie zusätzlicher, hochauflösender Aufnahmen der Partikel belegen, dass diese in den meisten Fällen die Form eines Ikosaeders aufweisen (Abb. 52). Diese Morphologie ist zunächst aus der kristallinen Struktur der Partikel allein nicht zu erklären, ergibt sich jedoch, wenn man sich das Partikel aus Tetraedern aufgebaut vorstellt. Bei einem solchen kristallinen Aufbau spricht man von sogenannten vielfach verzwilligten

Partikeln (engl. Multiply Twinned Particles, MTPs).^{115–118}

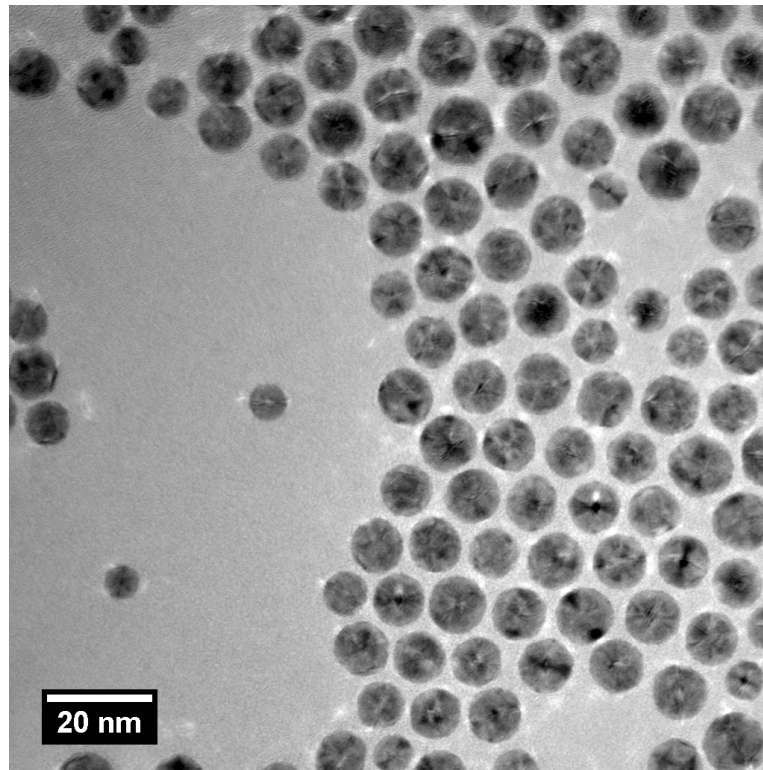


Abbildung 51: TEM-Hellfeldabbildung (ohne Kontrastblende) zur Verdeutlichung der auf Beugungseffekte im Partikel zurückzuführenden Kontraste. Viele der hier zu findenden Kontraste sind charakteristisch für pentagonale Strukturen wie Dodekaeder und Icosaeder.

Wesentliche Ursache für das Zustandekommen solcher Strukturen ist das sehr große Oberflächen zu Volumen Verhältnis bei Abmessungen der Partikel im Nanometerbereich. Zur Minimierung der Oberflächen- und damit der Gesamtenergie der Nanopartikel, nehmen diese eine möglichst sphärische Form hoher Symmetrie ein. Dies kann durch die Ausbildung ikosaedrischer Strukturen weitgehend realisiert werden. Ein Icosaeder ist ein reguläres Polyeder (platonischer Körper) mit zwanzig Flächen der Form gleichseitiger Dreiecke, wobei sich je fünf dieser Dreiecke in einer Ecke treffen. Damit sind Icosaeder hochsymmetrische Gebilde die von allen Polyedern gegebenen Durchmessers das größte Volumen besitzen. Im Falle der Silbernanopartikel (sowie auch anderer kubisch flächenzentriert kristalli-

sierender Edelmetalle) entsprechen alle dreieckigen Oberflächen den $\{111\}$ Ebenen der fcc-Struktur, was zu interessanten optischen, katalytischen und elektronischen Eigenschaften führt.^{30,119}

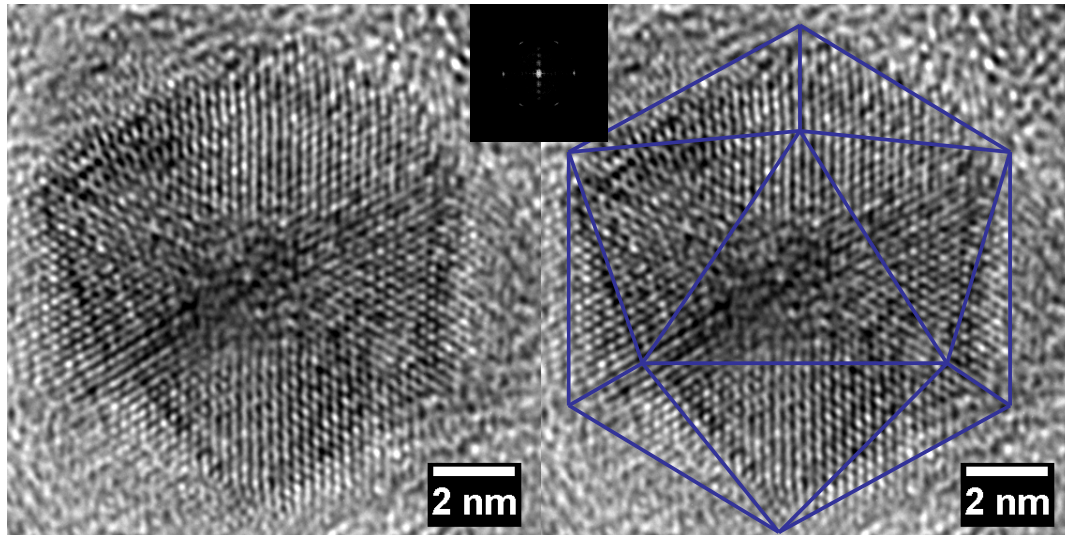


Abbildung 52: TEM-Mikrograph eines einzelnen Ag-Nanopartikels (links) und Veranschaulichung dessen ikosaedrischer Morphologie (rechts).

Platonische Körper sind auch aus der Clusterphysik bekannt, wobei hier ebenfalls das Ikosaeder eine herausragende Rolle einnimmt. Unter Clustern versteht man im allgemeinen eine Anzahl n miteinander in enger Wechselwirkung stehender Atome oder Moleküle, wobei $3 \leq n \leq 50.000$ ist. Damit fallen auch kleinere Nanopartikel mit Durchmessern von $1 \text{ nm} \lesssim \phi \lesssim 10 \text{ nm}$ noch in den Bereich der Cluster. Für freie Cluster gilt die Regel von Friedel.¹²⁰ Sie besagt, dass die Struktur, welche die meisten Nächste-Nachbarn-Bindungen hat, aufgrund der damit verbundenen höchsten Bindungsenergie, die stabilste Clusterstruktur darstellt.¹²¹ Ähnlich dem Schalenmodell für Elektronen im Atom, lassen sich auch Cluster mit Ikosaederstruktur mittels eines Schalenmodells beschreiben. Analog dem Atomkern befindet sich hier ein Atom im Zentrum, um welches in der ersten Schale entsprechend der Anzahl an Ecken eines Ikosaeders weitere zwölf Atome Platz finden. In jeder (j -ten) Schale lassen sich $10 \times j^2 + 2$ Atome unterbringen. Wie die Edelgase mit abgeschlossenen Elektronenschalen, sind auch Cluster mit abgeschlossener

Schale besonders stabil, wobei die Obergrenze bei $j = 7$ Schalen ($\approx n = 1.415$ Atomen) liegt (Mackaysche Ikosaeder).¹²² Im Folgenden soll abgeschätzt werden, ob die Größe der kleinsten ikosaedrischen, im Rahmen dieser Arbeit dargestellten, monodispersen Silberpartikel im Bereich der Größe solcher Mackay Ikosaeder liegt. Für kristallines Silber in der kubisch flächenzentrierten Raumstruktur beträgt die Kantenlänge der Einheitszelle $a_{Ag} = 4,085 \text{ \AA}$ in welcher sich $Z = 4$ Atome befinden. Dies gibt ein theoretisches Volumen von $V_{Ag} \approx 17,04 \text{ \AA}^3/\text{Atom}$ und $V_{Cluster} \approx 24.114 \text{ \AA}^3$ für einen Silbercluster mit $n = 1.415$ Atomen. Das Volumen eines Ikosaeders beträgt $V_{Ikosaeder} = \frac{5}{12}a_{Ik}^3(3 + \sqrt{5})$. Somit ergibt sich für die Kantenlänge des entsprechenden Silber-Ikosaeders $a \approx 22,275 \text{ \AA}$. Eine transmissionselektronenmikroskopische Abbildung erfasst jedoch primär nicht die räumliche Struktur des zu untersuchenden Objektes, sondern entspricht vielmehr der Projektion des dreidimensionalen Gebildes auf eine zweidimensionale Ebene. Die erfasste Größe eines Ikosaeders liegt daher zwischen dem Inkugeldurchmesser und dem Umkugeldurchmesser desselbigen. Mit $a \approx 22,275 \text{ \AA}$ ergeben sich diese über $r_I = \frac{a}{12}\sqrt{3}(3 + \sqrt{5})$ und $r_U = \frac{a}{4}\sqrt{10 + 2\sqrt{5}}$ zu $\phi_I \approx 33,6 \text{ \AA}$ und $\phi_U \approx 42,4 \text{ \AA}$ und somit im Mittel zu $\phi_m \approx 38,0 \text{ \AA}$ (3,8 nm). Bei den beiden Synthesen, welche die kleinsten ikosaedrischen Partikel ergaben, liegen die Durchmesser jeweils mit $\phi \approx 3,9 \text{ nm}$ (Proben 88286-C3 (Abb. 9) und 88286-J6 (Abb. 32) recht nah an dem berechneten Wert. Dies ist selbstverständlich kein Beleg, möglicherweise aber ein Hinweis darauf, dass die Partikel auch bei der nasschemischen Synthese bestrebt sind, gegen die aus der Clusterphysik in der Gasphase bekannten, besonders stabilen Bereiche zu konvergieren. Die größten, im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Partikel ikosaedrischer Struktur und Morphologie, haben Durchmesser im Bereich $\phi \approx 10 \text{ nm}$. Dies entspricht etwa der oberen Grenze von Nanopartikeln, die noch als Cluster bezeichnet werden können.^{123–125} Bei einigen Synthesen (z.B. Probe 88286-J6) findet man in diesem Übergangsbereich neben MTPs auch einkristalline Partikel. Anders als bei den vielfach verzwilligten Strukturen wird hier die annähernd sphärische Morphologie durch die Ausbildung eines abgestumpften (trunkierten) Oktaeders realisiert (Abb. 53). Durch die fehlende Defektstruktur im Inneren des Partikels ist der Volumenbeitrag der freien Enthalpie bei diesen Partikeln geringer, als bei den Ikosaedern, während der Oberflächenbeitrag durch die verschieden orientierten Grenzflächen größer ist. Mit zunehmender Partikelgröße

kommt der Volumenanteil an der freien Enthalpie in Relation zum Oberflächenbeitrag stärker zum Tragen (s. Kapitel Theorie), sodass ab einer bestimmten Größe der „Phasentübergang“ von MTPs zu einkristallinen Partikeln thermodynamisch möglich und sogar favorisiert ist. Zusätzliche Einflüsse führen jedoch dazu, dass noch größere Partikel häufig unregelmäßig verzwilligte Formen annehmen.

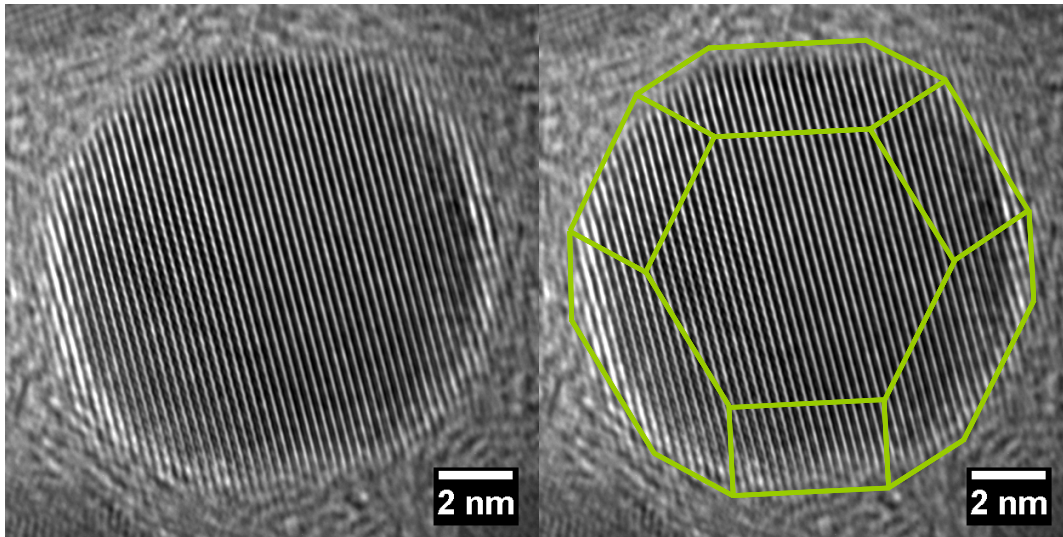


Abbildung 53: Hochauflösende TEM-Abbildung eines einkristallinen Silber-Nanopartikels (links). Die annähernd sphärische Morphologie (bzw. der runde Habitus in der zweidimensionalen Projektion) wird vermutlich durch einen trunkierten Oktaeder realisiert (rechts).

Eine Besonderheit in dieser Hinsicht findet man bei den Silberpartikeln, die nur mit Oleylamin als Stabilisator dargestellt wurden. Bei der Charakterisierung der Partikelcharge 120936-I3 - mit einem molaren Verhältnis von 5:1 (Oleylamin:AgNO₃) - mittels TEM, fallen vereinzelt Partikel mit drei- und sechseckigem Habitus auf, die sich darüber hinaus durch ihre Größe und den geringen Kontrast gegenüber den üblichen Partikeln auszeichnen (Abb. 54).

Der geringe Kontrast rührt wahrscheinlich von einer plättchenförmigen Morphologie her, wobei die Dicke dieser Plättchen im unteren Nanometerbereich (vermutlich nur 1 – 2 nm) angesiedelt werden muss. Dies würde auch erklären, warum die Netzebenen dieser Partikel nur äußerst schwach zu erkennen sind. Das Power-Spektrum der TEM-Aufnahme in Abbildung 55 zeigt zusätzliche Reflexe in he-

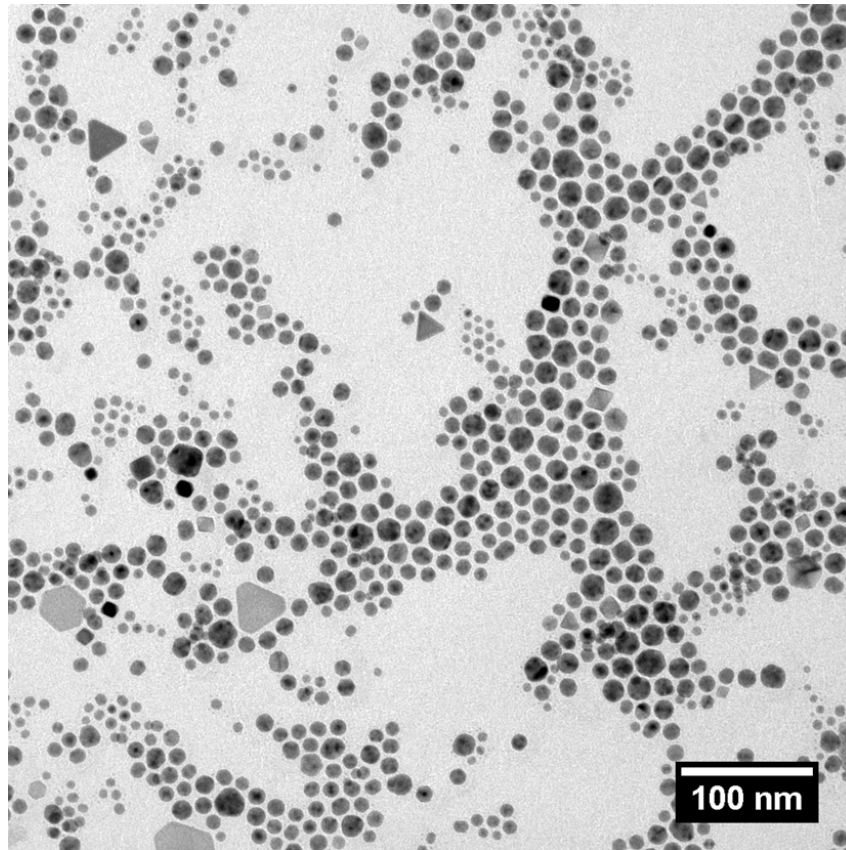


Abbildung 54: TEM-Abbildung von Ag-Nanopartikeln, die unter ausschließlicher Verwendung von Oleylamin als Oberflächenmodifikator dargestellt wurden. Auffällig sind die sonst nicht beobachteten, vermutlich plättchenartigen Strukturen mit drei- und sechseckigem Habitus.

xagonaler Symmetrie, die mit einem Netzebenenabstand von $d = 2,5 \text{ \AA}$ genau den (100) Netzebenenabständen der bislang relativ selten gefundenen, hexagonalen 4H-Phase des Silbers entsprechen. Die Reflexe lassen sich im Power-Spektrum deutlich von denen der (111) Netzebenen des fcc Silbers mit $d = 2,36 \text{ \AA}$ unterscheiden, welche von den umliegenden Partikeln herrühren.

Dies lässt sich mittels gefensterter Fourier-Transformationen verschiedener Bildausschnitte zeigen. Auch die Überprüfung der anderen abgebildeten Partikel mit plättchenartiger Morphologie liefert jeweils das gleiche Ergebnis. Pileni et al. haben über eine andere Syntheseroute mittels reverser Mizellen ebenfalls geringe

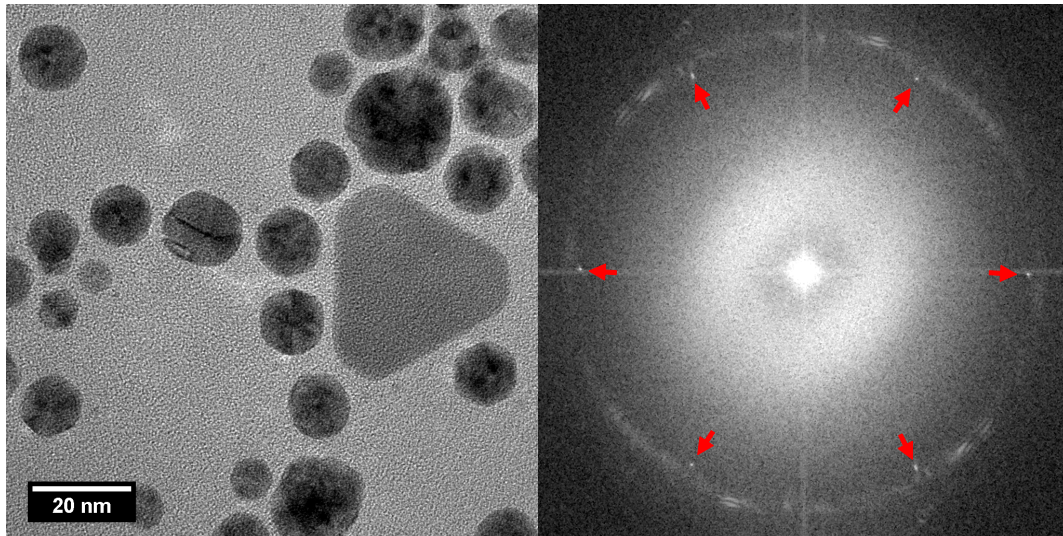


Abbildung 55: Detaildarstellung eines dreieckigen Silber-Plättchens mit einsetzender Trunkierung (links). Die Fouriertransformierte der TEM-Abbildung weist neben den üblichen Reflexen der (111) Netzebenen des fcc-Silbers auch ungewöhnliche Reflexe mit hexagonaler Symmetrie auf, die den (100) Netzebenen des in der hexagonalen 4H-Phase kristallisierten Silbers zugeordnet werden können.

Spuren plättchenartiger Silber-Nanostrukturen gefunden, welche diesen Reflex aufweisen.^{126–133} Sie führen dies jedoch auf Stapeldefekte parallel zur (111) Ebene des kubisch flächenzentriert kristallisierten Silbers zurück, die sich ausnahmslos, völlig homogen und fehlerfrei, über den gesamten Partikelquerschnitt erstrecken.¹³⁴ Damit entsprechen die beobachteten Reflexe den verbotenen $1/3 \{422\}$ Reflexen einer fcc-Struktur in [111] Orientierung. Die nächstmöglichen, im Power-Spektrum beobachtbaren Reflexe wären dann die der $\{200\}$ Ebenen, die mit $d = 1,44 \text{ \AA}$ allerdings jenseits der Auflösungsgrenze des eingesetzten Transmissionselektronenmikroskops liegen. Auch wenn die Möglichkeit solcher Stapelfehler nicht ausgeschlossen werden kann, so deuten die Resultate der Elektronenbeugung an einzelnen dieser Plättchen eher auf die hexagonale 4H-Phase hin. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass die 4H-Phase in Nanostrukturen thermodynamisch sogar begünstigt sein kann.¹³⁵ Desweiteren ergeben ab initio Berechnungen, dass Silber die kleinste strukturelle Energiedifferenz zwischen hexagonal dichtester Packung (hcp, engl. hexagonal closed packed) und fcc-Phase aller kubisch flächenzentriert kristallisierender 3d, 4d

und 5d Übergangsmetalle aufweist.¹³⁶ Für einen endgültigen Befund müssten jedoch noch weitere Untersuchungen an einer hinreichenden Anzahl der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Silber-Nanoplättchen durchgeführt werden.

Da Nanopartikel aufgrund ihres großen Oberflächen zu Volumen Verhältnisses in den meisten Fällen hoch reaktiv sind, ist zu vermuten, dass ihre Größe, Struktur und Morphologie neben den Synthesebedingungen auch stark von der Nachbehandlung und Lagerung abhängt. Um dies zu überprüfen, wurde ein - mit amorphem Kohlenstoff belegtes - TEM-Grid aus Kupfer mit nicht aufgearbeiteten Silber-Nanopartikeln präpariert und diese im Transmissionselektronenmikroskop abgebildet. Anschließend wurde das TEM-Grid mit einem gemischten Argon-/Sauerstoff-Plasma behandelt und wiederum im TEM untersucht (Abb. 56). Die Veränderung der Probe ist klar zu erkennen. Neben deutlich größeren, unregelmäßig geformten Strukturen, findet man viele nur ein bis zwei Nanometer große Partikel. Durch das Plasma induziert, sind die Nanopartikel offensichtlich zum Teil zu größeren Strukturen versintert, zum Teil verdampft und wieder kondensiert. Insbesondere bei nasschemisch, in organischen Lösemitteln hergestellten Partikeln, ist die Untersuchung unbehandelter Proben mittels Elektronenmikroskopie problematisch, da die zwangsläufig bei der Präparation mit auf das Substrat aufgebrachten organischen Verbindungen, eine optimale Abbildung der Probe erschweren oder sogar unmöglich machen. Dies liegt daran, dass die in der evakuierten Mikroskopsäule befindlichen Kohlenwasserstoffe (insbesondere hochsiedende Verbindungen, bzw. solche mit niedrigem Dampfdruck) auf dem Substrat kondensieren und durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls zersetzt werden. Die Crackprodukte vernetzen zum Teil und bilden eine - mit der Zeit dicker werdende - Schicht aus, die der Elektronenstrahl nur noch schlecht durchdringen kann (Abb. 57). Die Vorbehandlung mit einem Edelgas-Plasma (Ar, He), zum Teil unter Beimengung oxidierender oder reduzierender Substanzen (O_2 oder H_2) wird häufig genutzt, um die störenden Kontaminationen zu entfernen. Für die Präparation nanopartikulärer Proben (insbesondere Metalle), ist diese Vorbehandlung - wie die hier aufgeführten Ergebnisse belegen - in vielen Fällen ungeeignet und ein Abgleich der Ergebnisse mit denen unbehandelter Proben notwendig.

Auch die Bedingungen, unter denen Nanopartikel nach deren Herstellung bis zur weiteren Verwendung oder Charakterisierung gelagert werden, können zu si-

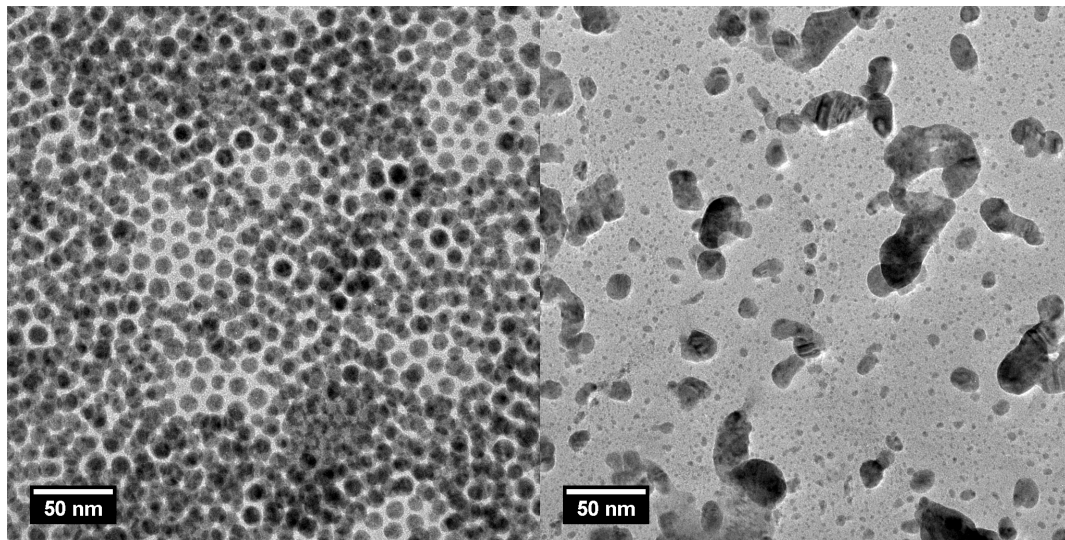


Abbildung 56: TEM-Abbildungen von Ag-Nanopartikeln vor (links) und nach (rechts) der Behandlung mit einem Argon/ Sauerstoff-Plasma.

gnifikanten Veränderungen der Partikelgröße und -morphologie führen. Dies zeigt der Vergleich einer Probe von Ag-Nanopartikeln direkt nach der Synthese und ca. sechs Monate später. Anders als bei der sonstigen Verfahrensweise wurden die Partikel nicht als Dispersion eingefroren, sondern als solche bei Raumtemperatur - jedoch unter Lichtausschluss - gelagert. TEM-Untersuchungen belegen, dass die Partikel nach der Lagerung eine unregelmäßigere Form und Dispersität als direkt nach der Herstellung aufweisen (Abb. 58). Dies liegt an einem diffusionsgetriebenen Reifungsprozess (Ostwald-Reifung), der durch die deutlich erhöhte Mobilität und Reaktivität in der flüssigen Dispersion ermöglicht wird.

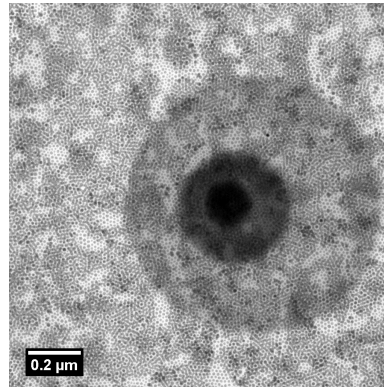


Abbildung 57: TEM-Abbildung einer Ag-Partikel Probe mit starker Kontamination durch Kohlenwasserstoffe. Diese zersetzen sich durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls. Die Zersetzungsprodukte vernetzen zum Teil und wachsen als Kontaminationsschichten auf, die den Transmissionsgrad des auf das Substrat treffenden Elektronenstrahls vermindern und eine ordentliche Abbildung der eigentlichen Probe erschweren.

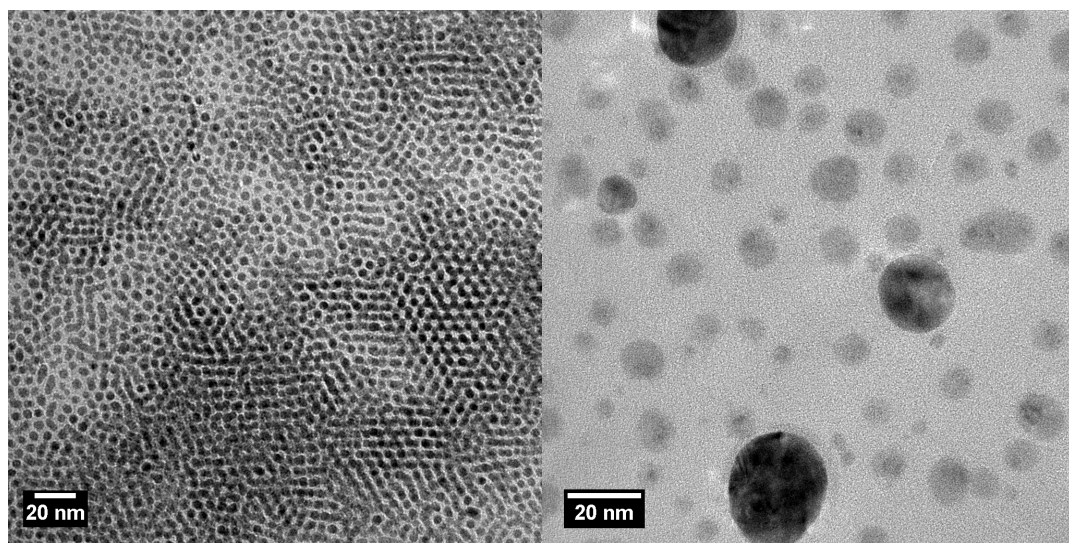


Abbildung 58: TEM-Abbildungen einer typischen Silber-Partikel Probe direkt nach der Synthese (links) und nach mehrmonatiger Lagerung als Dispersion bei Raumtemperatur (rechts).

5.1.5 Selbstorganisation

Um periodisch angeordnete Nanopartikelstrukturen herstellen zu können, müssen die dazu genutzten Partikel eine enge Größenverteilung aufweisen. Wie aus den vorangehenden Untersuchungen hervorgeht, ist dazu neben einer entsprechenden Syntheseroute auch eine sorgfältige Aufbewahrung und Präparation der Partikel erforderlich. Für die Herstellung selbstassemblierter Partikelschichten (zweidimensional) oder Partikelkristalle (dreidimensional) aus einer Dispersion kommen üblicherweise zwei Verfahren in Frage. Zum einen das Abdampfen des Lösemittels, zum anderen die Zugabe eines auf die Partikel destabilisierend wirkenden Lösungsmittels. Im ersten Fall führt dies zu einer globalen, im zweiten Fall zu einer lokalen Übersättigung der Partikel in der Dispersion. Wie bei vielen Ordnungsphänomenen, beispielsweise der Kristallisation aus der (übersättigten) Lösung oder Schmelze, spielt auch bei der regelmäßigen Partikelanordnung die Kinetik eine entscheidende Rolle, weshalb sich beide Verfahren häufig über einen Zeitraum von wenigen Stunden bis hin zu einigen Tagen erstrecken. Bei den hier untersuchten Systemen hat sich jedoch gezeigt, dass für die Ausbildung regelmäßiger Partikelstrukturen auf der Längenskala von einigen zehn bis einigen tausend Nanometern, bereits ein Zeitfenster von wenigen Sekunden ausreicht. Da die Untersuchung der Ordnungsphänomene nicht im Fokus dieser Arbeit stand, wurden nur diejenigen geordneten Partikelstrukturen näher charakterisiert, welche sich durch einfaches Aufpipettieren der Partikeldispersion auf das Kupfer-Netzchen erzeugen ließen. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 59 dargestellt. Abhängig von der Konzentration an Nanopartikeln, bilden diese zunächst eine dichtgepackte Monolage, dann eine darauf liegende zweite Lage aus. Erst ab einer dritten Lage lässt sich zwischen hcp und fcc Packung unterscheiden. Die hier untersuchten Silber-Nanopartikel ordnen sich - in Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Untersuchungen¹³⁷⁻¹⁴¹ - in überwiegendermaßen in der hexagonal dichtesten Packung an. Der interpartikuläre Abstand sowie die Ordnungsstruktur ergibt sich hierbei aus einer Vielzahl an Wechselwirkungen.¹⁴² Für die oberflächenstabilisierten, ikosaedrischen Silber-Nanopartikel, sind dies beim Trocknungsprozess die Kapillarkräfte zwischen Lösemittel, Partikel und Substrat,¹⁴³ van der Waals-Kräfte (Partikel-Partikel, sowie Partikel-Substrat),¹⁴⁴ aufgrund der verzwilligten Struktur und der Stabilisato-

ren möglicherweise elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen¹⁴⁵ sowie durch den Raumanspruch der Oberflächenmodifikatoren letztlich sterische Effekte.^{146,147}

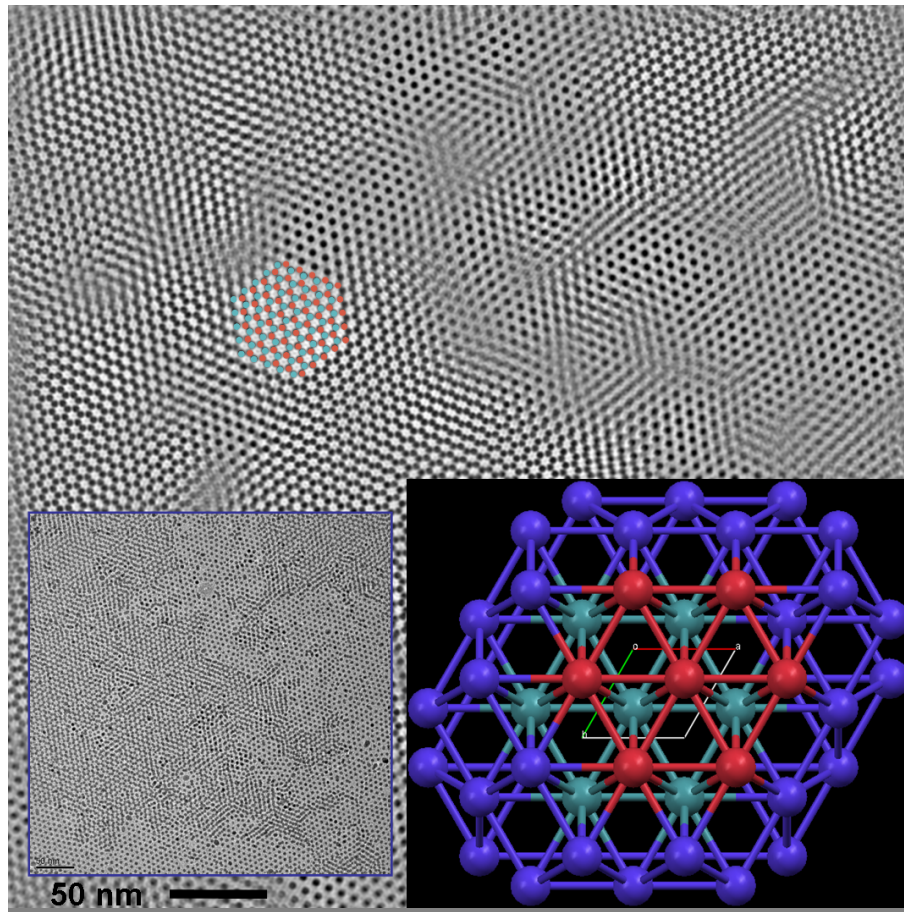


Abbildung 59: Verdeutlichung der Ordnungsstruktur monodisperser Silber-Nanopartikel durch inverse Fouriertransformation (IFFT) ausgewählter Reflexe im Power-Spektrum. Das Inset unten links zeigt die unbearbeitete TEM-Aufnahme. Das Inset unten rechts zeigt - zum Vergleich mit der Partikelanordnung - eine hexagonal dichteste Packung in [001]-Orientierung

Der Einfluss der Kapillarkräfte wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht, die van-der Waals-Kräfte sind auf dieser Längenskala attraktiv. Im Falle ausgeprägter Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die auf die vielfach-verzwilligte Struktur der Partikel zurückzuführen wären, sollten sich diese gegeneinander ausrichten. Um dies zu überprüfen, wurden im Transmissionselektronenmikroskop

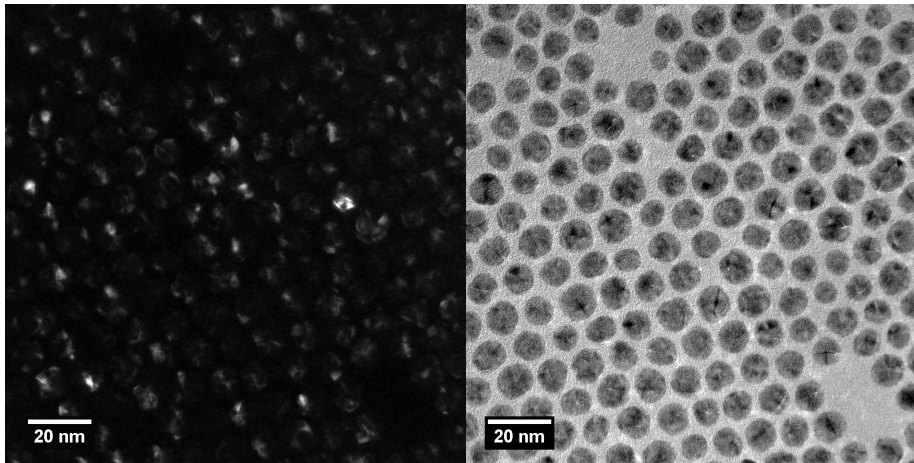


Abbildung 60: Dunkelfeld- (links) und Hellfeld-Aufnahme von vielfach verzwilligten, ikosaedrischen Ag-Nanopartikeln. Eine gegenseitige Ausrichtung der Partikel aufgrund elektronischer Wechselwirkung (Dipol-Dipol) kann nicht beobachtet werden.

Dunkelfeldabbildungen der Partikel aufgenommen. Damit lassen sich beliebige Reflexe in der reziproken Bildebene den Realstrukturen zuordnen. Eine dieser Dunkelfeldaufnahmen ist in Abbildung 60, der entsprechenden Hellfeldaufnahme gegenübergestellt. Eine Vorzugsorientierung der vielfach-verzwilligten, überwiegend ikosaedrischen Partikel gegeneinander lässt sich jedoch nicht erkennen. Wenn Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen den Partikeln vorhanden sind, so sind diese zu schwach, um eine Vorzugsorientierung hervorzurufen. Eine elektrostatische Wechselwirkung, die durch die funktionellen Gruppen der Oberflächenmodifikatoren induziert wird (z.B. COO^-), ist jedoch nicht auszuschließen.

Neben den van-der Waals Kräften sind vermutlich im Wesentlichen die sterischen Effekte, welche auf die „sperrigen“ Oberflächenmodifikatoren zurückgehen, ursächlich für den interpartikulären Abstand. Einige wenige Untersuchungen belegen, dass sich durch geeignete Wahl eines „Spacers“, der interpartikuläre Abstand in gewissen Grenzen einstellen lässt. Daher wurde überprüft, ob dies auch für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Partikelsysteme gilt. Durch Variation der Kettenlänge des Oberflächenmodifikators von C_{12} (Dodecylamin) zu C_{18} (Oleylamin und Ölsäure), vergrößert sich in der Tat der mittlere interpartikuläre Abstand

(dichtest) gepackter Silber-Nanopartikel von $a_{12} \approx 1,12$ nm auf $a_{18} \approx 1,82$ nm, wie sich anhand der TEM-Untersuchungen der entsprechenden Partikelproben unter Zuhilfenahme der Autokorrelationsfunktion zeigen lässt. Die Partikelabstände entsprechen allerdings nicht den Moleküllängen von $l_{12} = 1,43$ nm für Dodecylamin bzw. $l_{18} = 1,97$ nm für Oleylamin. Auch die Differenz $\Delta_{a_{18}-a_{12}} = 0,7$ nm weicht deutlich von der der Moleküllängen $\Delta_{l_{18}-l_{12}} = 0,54$ nm ab. Grund hierfür ist möglicherweise eine Konformationsänderung der Oberflächenmodifikatoren. Sowohl Ölsäure, als auch Oleylamin besitzen eine Doppelbindung an Position 9 in der Kohlenwasserstoffkette in cis-Stellung. Bei hohen Temperaturen, wie sie bei der Partikelsynthese herrschen, oder auch durch chemische oder photochemische Reaktionen induziert, können diese Doppelbindungen in die trans-Stellung übergehen. Dies ist direkt verbunden mit einer Elongation des entsprechenden Moleküls. Eine solche Konformationsänderung von Ölsäure und Oleylamin auf FePt-Partikeln ist bereits beschrieben und eingehend untersucht worden.⁷⁵ Wie bereits in Kapitel 5.1.1, beschrieben, ist es leider bislang nicht gelungen, die Oberflächenmodifikatoren auf den Silber-Partikeln mittels FTIR- und Raman-Spektroskopie näher zu untersuchen. NMR-Spektrometrie als alternative Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht genutzt. Unter der Annahme dass das Oleylamin in trans-Stellung vorliegt, gibt es jedoch eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen der Differenz der Partikelabstände $\Delta_{a_{18}-a_{12}} = 0,7$ nm und der Differenz der Moleküllängen $\Delta_{l_{18}-l_{12}} = 0,75$ nm. Die Abweichung zwischen den Absolutwerten der Partikelabstände mit denen der berechneten Moleküllängen kann ihre Ursache in der Interaktion der Modifikatoren benachbart vorliegender Partikel haben, wie in Abbildung 61 schematisch dargestellt.

Der Ordnungscharakter der Partikelstrukturen zeigt sich besonders gut in den sogenannten Power-Spektren der transmissionselektronenmikroskopischen Abbildungen (64). Deutlich zu erkennen ist die hexagonale Symmetrie, welche mit der Struktur des durch die Partikel aufgebauten Gitters korreliert. Sie belegt, dass trotz der Existenz zum Teil ausgeprägter Defekte, die Orientierung der hexagonalen Struktur über den gesamten abgebildeten Bereich näherungsweise einheitlich ist. Bei gleichem interpartikulären Abstand aber abnehmendem Ordnungscharakter, würden die Reflexe im Power-Spektrum entlang eines gedachten Kreisbogens um den Ursprung aufweiten, beziehungsweise Ringe ausbilden. Bei genauerer Be-

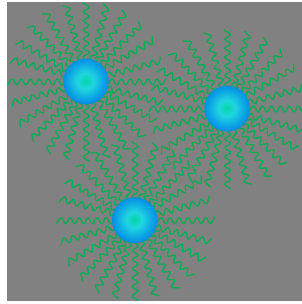


Abbildung 61: Schematische Darstellung der Interaktion der Modifikatoren benachbarter Nanopartikel.

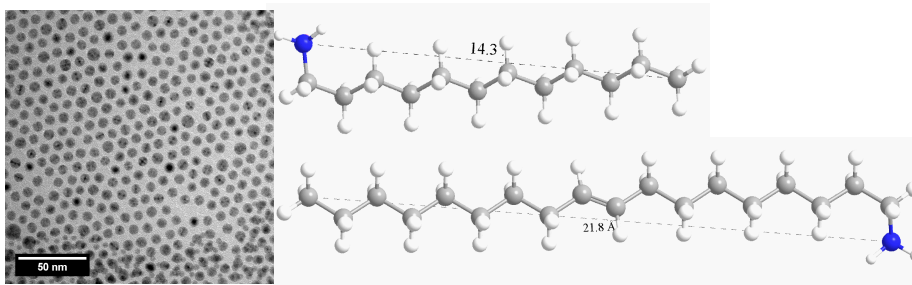


Abbildung 62: TEM-Mikrograph von Silber-Nanopartikeln mit Dodecylamin (C_{12}) als Oberflächenmodifikator. Durch den geringeren sterischen Anspruch dieser Moleküle im Vergleich zu Oleylamin (C_{18}), verringert sich der nächste Nachbar-Abstand dichtgepackter Partikel.

trachtung des Power Spektrums in Abbildung 64 (oben rechts) fallen jedoch zwei Besonderheiten auf. Zum einen fehlen sechs Reflexe zweiter Ordnung, zum anderen findet sich in der Fouriertransformierten eine konzentrisch periodische Intensitätsmodulation. Wie sich zeigt, ist das Ausbleiben bestimmter Reflexe nicht zufällig, sondern findet sich in vielen Power-Spektren geordnet vorliegender Partikel wieder (Abb. 63). Zur deutlicheren Darstellung der Reflexe wurde hier der Hintergrund durch Bildbearbeitung entfernt. Dadurch werden die vermeintlich fehlenden Reflexe zweiter Ordnung besser sichtbar sind aber weiterhin in ihrer Intensität stark vermindert. Die Simulation eines Partikelbildes mit ähnlich großen, monodispersen aber nicht sphärischen Partikeln, verdeutlicht die Ursache des Phänomens der intensitätsgeschwächten Reflexe (Abb. 65). Im Power-Spektrum des simulierten

Bildes findet man eine ausgeprägte Intensitätsmodulation des Hintergrundes, deren Form von der Partikelgeometrie abhängt und deren Periodizität reziprok mit dem Durchmesser der Partikel (Scheibchen) skaliert. Überlagern sich die Reflexe der geordneten Partikelstruktur mit einem Minimum der Intensitätsmodulation des Hintergrundes, so werden diese teilweise bis vollständig ausgelöscht. Reduziert man nun die generierten Scheibchen auf die Größe einzelner Pixel, so verschwindet die Hintergrundmodulation und man findet alle erwarteten Reflexe der Partikelstruktur vor. Dieser Effekt kann durch zwei Faktoren beschrieben werden:

1. einen Formfaktor, der die ebene Ausdehnung und Form der „streuenden“ Objekte berücksichtigt und in gewisser Weise (als zweidimensionales Pendant) dem aus der Kristallographie bekannten Atomformfaktor entspricht.
2. einen Streufaktor, der die Lage der „streuenden“ Objekte berücksichtigt und den Formfaktor beinhaltet.

Theoretisch könnte man also indirekt über die Auswertung der Power-Spektren auf die Form und Größe dichtest gepackter Nanopartikel schließen. Es darf jedoch nicht vernachlässigt werden, dass auch ein amorpher Anteil in der Realstruktur zu einer Intensitätsmodulation im Power-Spektrum führen kann.⁵⁴ Praktisch ist der Informationsgewinn bei einer solchen Auswertung also gering, da zusätzlich die Partikel in Größe und Form meist zu dispers sind, um ein entsprechend aussagekräftiges Power-Spektrum zu erhalten.

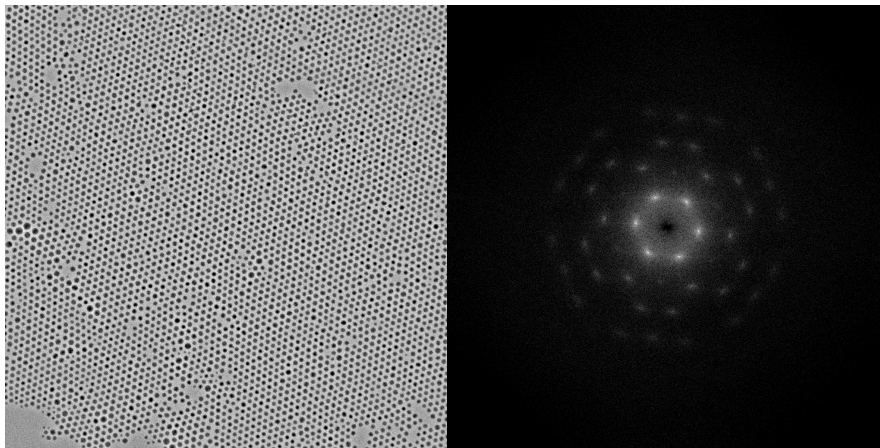


Abbildung 63: TEM-Abbildung (links) und korrespondierendes Power-Spektrum (rechts) einer Monolage näherungsweise geordnet vorliegender Silber-Nanopartikel.

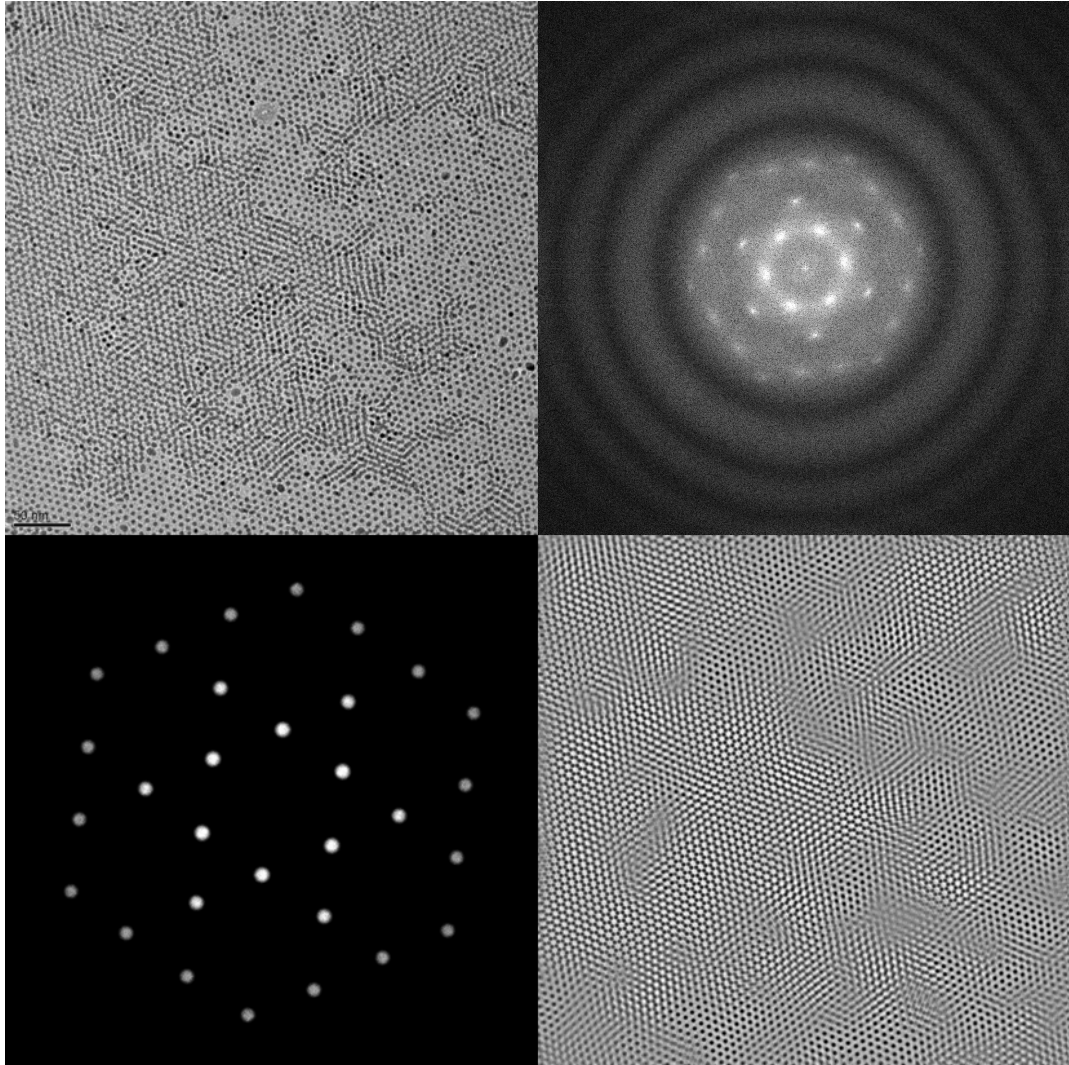


Abbildung 64: Oben: TEM-Abbildung von über zwei Lagen (teil)geordnet vorliegenden Silber-Nanopartikeln (links) und das entsprechende Power-Spektrum (rechts). Unten: Zur Verdeutlichung des Ordnungscharakters wurden die Reflexe maskiert (links) und aus diesen über eine inverse Fouriertransformation wieder ein Abbild im Realraum generiert (rechts).

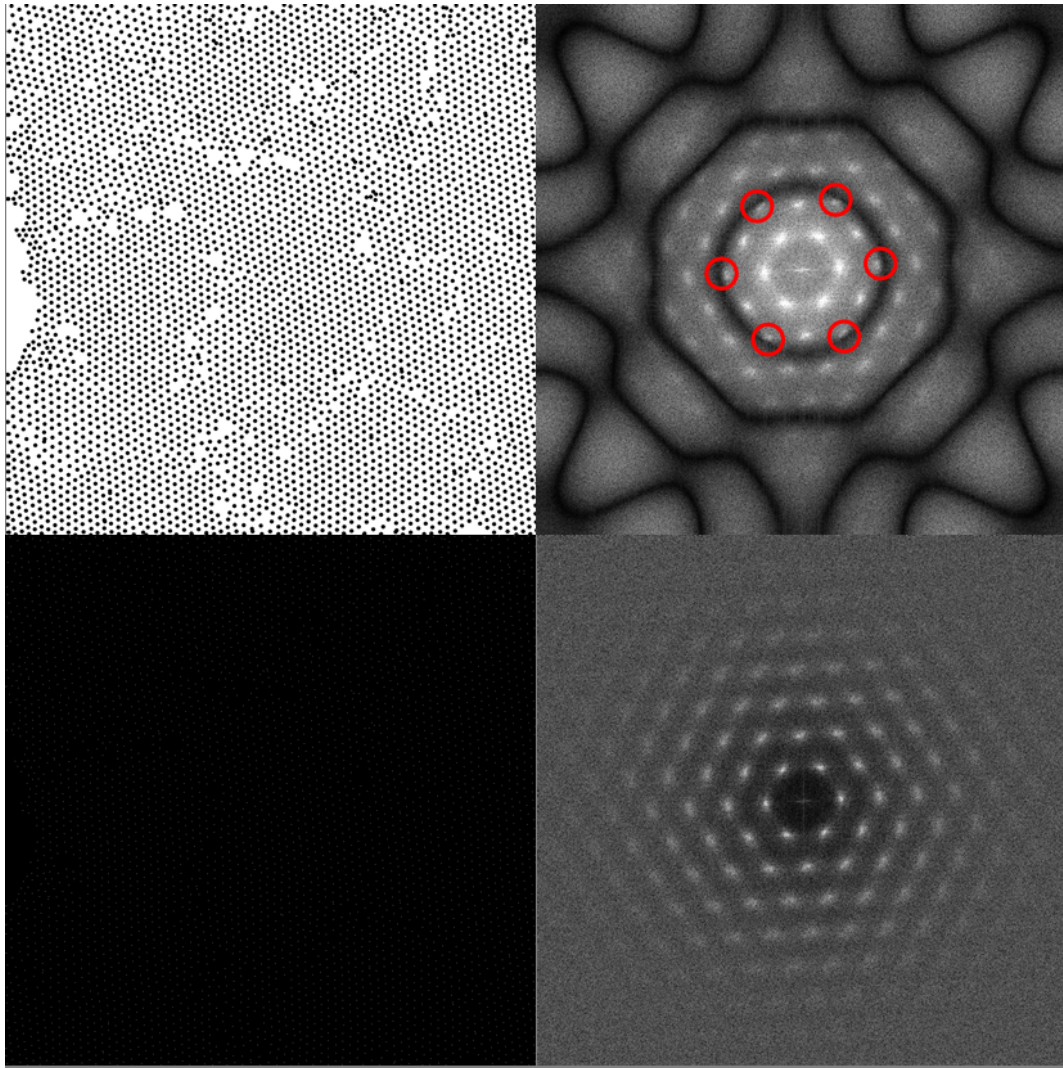


Abbildung 65: Simuliertes Bild eines Monolayers näherungsweise geordnet vorliegender Scheibchen gleicher Größe und einer Art sternförmigem Habitus (oben links). Die Scheibchenform spiegelt sich im korrespondierenden Power-Spektrum (oben rechts) in der Helligkeitsmodulation des Hintergrundes wieder. Reduziert man jedes Scheibchen bei gleichbleibender Position auf die Größe eines Pixels (unten links), so verschwindet die Hintergrundmodulation im entsprechenden Power-Spektrum (unten rechts).

5.2 FePt und Pt@Fe₃O₄

Motivation. Die stöchiometrische FePt-Legierung gehört zu den vielversprechendsten Materialien für magnetische Datenspeicher der nächsten Generation. Aufgrund der extrem hohen magnetokristallinen Anisotropieenergiedichte K_u von ca. $6 - 7 \times 10^6 \text{ J} \times \text{m}^{-3}$, sind selbst eindomänige Partikel in der chemisch geordneten L1₀-Phase mit einem Durchmesser von nur 4 nm bei Raumtemperatur noch ferromagnetisch. Erst bei höheren Temperaturen oder geringeren Partikeldurchmessern gehen sie in den superparamagnetischen Zustand über (superparamagnetisches Limit). Dies bedingt auch, dass eine hohe magnetische Feldstärke benötigt wird, um die Spinorientierung eines solchen Partikels umzukehren, was zu einer großen zeitlichen Stabilität der Magnetisierungsrichtung führt. Jedes solcher Partikel könnte demnach als ein bit in einem magnetischen Datenspeicher dienen, womit die Speicherdichte auf Werte von mehr als 1 Tbit/inch² erhöht werden könnte.¹⁴⁸ Eine Voraussetzung für die Nutzung als Datenspeicher ist, die Partikel separiert und in periodischer Struktur anzuordnen und zu fixieren, um die bits gezielt und reproduzierbar ansteuern zu können. Eine Positionierung jedes einzelnen Partikels, z.B. mittels Rasterkraftmikroskopie ist jedoch viel zu zeitaufwendig und kostspielig. Man nutzt vielmehr das Prinzip der Selbstorganisation, braucht hierfür jedoch möglichst monodisperse Partikel, um periodische, defektarme Strukturen über meso- bis makroskopische Skalen hinweg herstellen zu können. Die nasschemische Synthese bei Temperaturen oberhalb 200 °C bietet bislang den besten Zugang zu solch monodispersen Partikeln in hinreichender Menge und erlaubt es durch den Einsatz organischer Oberflächenmodifikatoren diese auch vor Agglomeration zu schützen.

5.2.1 Polyolsynthese, (Multi-Source Precursoren)

Als Ausgangsbasis für die Synthese von FePt-Nanopartikeln wurde die von Teranishi et al. beschriebene Route¹⁴⁹ in leicht abgewandelter Form gewählt (Kap. 4.4.1). Durch den Einsatz von Eisen(II)acetylacetonat anstelle des sonst häufig genutzten, flüchtigen und giftigen Eisenpentacarbonyls als Eisen-Quelle, schien dieser Syntheseweg außerdem einfacher in der Durchführung. Bei einer Aufheizrate von $\beta = 3 \text{ K} \times \text{min}^{-1}$ und $t = 30 \text{ min}$, erhält man bimetallische FePt-Nanopartikel mit

einer mittleren Partikelgröße von $\phi \approx 4,9$ nm und relativ geringer Dispersität von $\sigma \approx 10,4\%$ (Abb. 66).

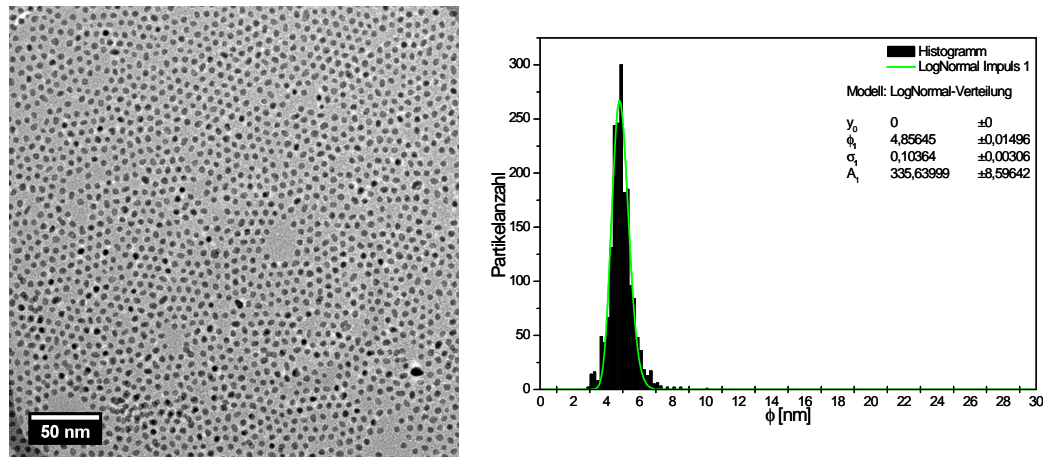


Abbildung 66: TEM-Mikrograph von FePt-Nanopartikeln, die über die Polyolsynthese dargestellt wurden. Obwohl die Größenverteilung mit ca. 10% Standardabweichung recht eng ist, weisen die Partikel eine eher unregelmäßige, elongierte Morphologie auf.

Die ortsaufgelöste EDX-Analyse einzelner Nanopartikel (im TEM) zeigt jedoch, dass die Elementverteilung von Eisen ($\sim 30 \text{ at\%} - 45 \text{ at\%}$) und Platin ($\sim 70 \text{ at\%} - 55 \text{ at\%}$) relativ deutlich von Partikel zu Partikel schwankt. Insbesondere das stets unterstöchiometrische Verhältnis von Eisen zu Platin ist für die Ausbildung der ferromagnetischen, chemisch geordneten L1₀-Phase [(fct), engl. face centered tetragonal] hinderlich, da diese nur in einem engen Bereich um 50 at% Eisen zu erhalten ist.¹⁵⁰ Dieser Befund ist bei der nasschemischen Darstellung von FePt-Nanopartikeln nicht ungewöhnlich,¹⁵¹ obwohl das Eisen(II)acetylacetonat hier deutlich überstöchiometrisch (2,33:1) eingesetzt wurde. Zum Teil wird dies darauf zurückgeführt, dass sich die bimetallischen Phasen von Eisen und Platin (Fe₃Pt, FePt, Pt₃Fe) über einen weiten Bereich der atomaren Zusammensetzung erstrecken. Desweiteren wird vermutet, dass bei der hier eingesetzten sogenannten Polyolsynthese zunächst das Platin²⁺ durch das Polyol (in diesem Fall das 1,2-Hexadecandiol) zu Pt⁰ reduziert wird und die Zersetzung der molekularen Eisenvorstufe zum Fe⁰ katalysiert, da die Bildung der bimetallischen Phase energetisch günstiger ist,

als die einer zweiten Eisen(oxid)-Phase. Gesetzt den Fall, dass es sich wirklich um einen katalytischen Prozess handelt, sollten sich unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auch auf eine Variation der (globalen) chemischen Zusammensetzung der Partikel auswirken. Daher wurde zunächst untersucht, ob schon die Wahl eines anderen, dem 1,2-Hexadecandiol ähnlichen Reduktionsmittels (1,2-Dodecandiol) zu messbaren Veränderungen der chemischen Zusammensetzung oder zumindest der Partikelgröße und Dispersität führt. Dies scheint allerdings - im Rahmen der Messunsicherheit - nicht der Fall zu sein. Daraufhin wurde die Aufheizrate von $\beta = 3 \text{ K} \times \text{min}^{-1}$ auf $\beta = 7,7 \text{ K} \times \text{min}^{-1}$ erhöht, und das Reduktionsmittel 1,2-Hexadecandiol in flüssiger statt in Pulverform zugegeben. Ersteres sollte die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, letzteres vor allem zu einer besseren und schnelleren Durchmischung führen. Bei der Charakterisierung der Probe im TEM zeigt sich eine deutliche, in dieser Form jedoch unerwartete Veränderung der Partikelstruktur, -morphologie und -größe (Abb. 67).

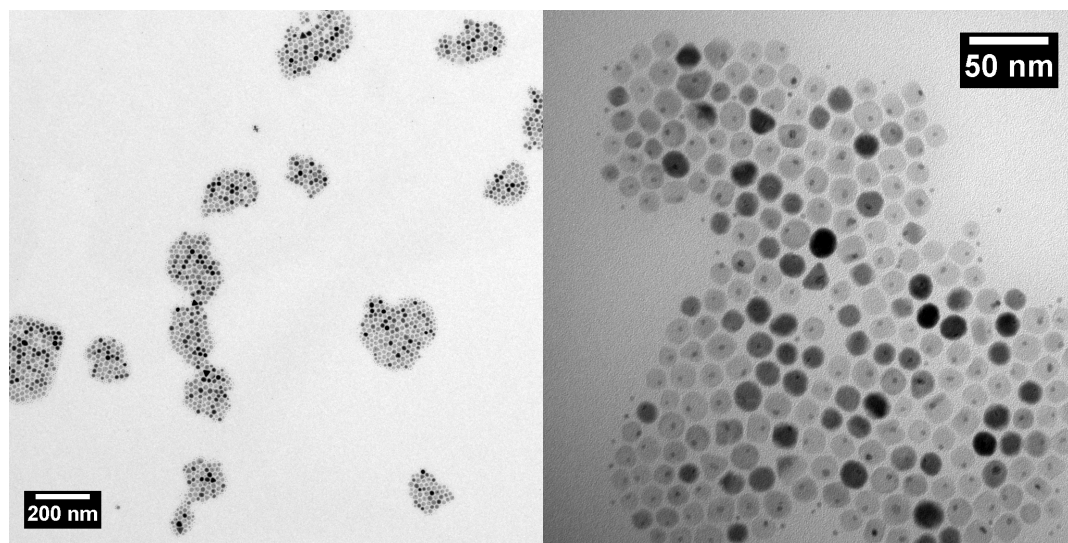


Abbildung 67: TEM-Abbildungen von Pt@Fe₃O₄ core-shell Nanopartikeln und reinen Pt-Partikeln in der Übersichtsdarstellung (links) und als Detaildarstellung (rechts). Die Kerne der core-shell Partikel entsprechen in ihrem Durchmesser den reinen Pt-Partikeln oder sind leicht vergrößert. Dies deutet auf eine beginnende Legierungsbildung im Kernbereich hin.

Zunächst fällt auf, dass kleine Keime mit einem Durchmesser von $\sim 2 \text{ nm} \leq$

$\phi_1 \leq 3,5$ nm und hohem Kontrastverhältnis sowie größere Partikel mit einem Durchmesser von ~ 10 nm $\leq \phi_2 \leq 20$ nm und geringem Kontrastverhältnis bezüglich des amorphen Kohlenstoff-Trägerfilms vorliegen. Letztere scheinen jeweils einen Keim im Inneren, oder zumindest auf Ihrer Oberfläche zu tragen. Die chemische Analyse mittels EDX zeigt neben Kohlenstoff und Sauerstoff die Elemente Platin und Eisen. Das Elektronendiffraktogramm deutet auf Magnetit, sowie metallisches Platin hin. Da bei der Elektronenbeugung im TEM nur ein vergleichsweise kleines Partikelensemble erfasst wird und die letztendliche Auflösung dieser Methode von vielen Variablen abhängig ist, wurde zur genauen Analyse der kristallinen Struktur die Röntgendifraktometrie hinzugezogen (Abb. 68).

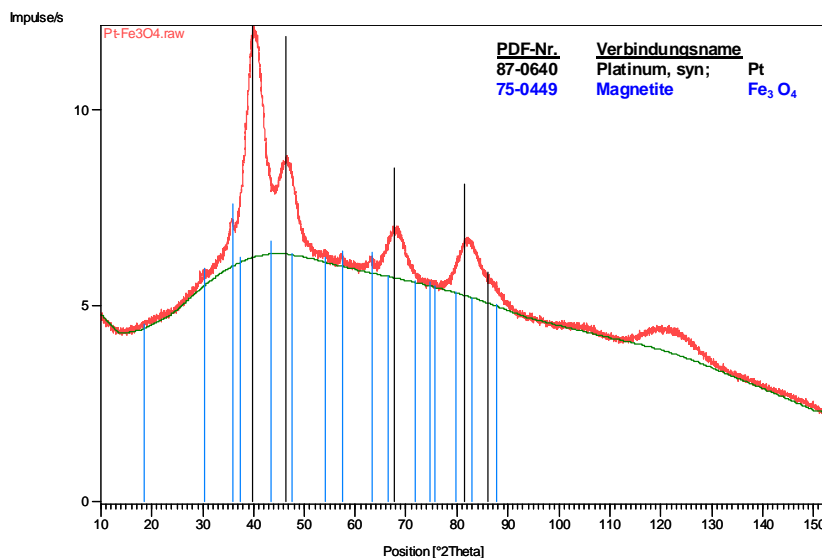


Abbildung 68: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung aus Pt@Fe₃O₄ core-shell Partikeln und reinen Pt-Partikeln. Der hohe Platin-Anteil in der Probe deutet darauf hin, dass nur ein sehr geringer Teil des Eisen(III)acetylacetonates bei der Synthese zersetzt wurde. Die verbliebenen molekularen Vorstufen wurden bei der Aufreinigung von den Partikeln abgetrennt und verworfen, sodass global nur noch ein sehr geringer Eisenanteil (in Form von Magnetit) zu detektieren ist.

Die Ergebnisse bestätigen, dass es sich um Fe₃O₄ in der inversen Spinell-Struktur (Magnetit) sowie kubisch-flächenzentriertes (fcc) Platin handelt und dass

Platin in einem deutlich höheren Anteil ($\sim 85\%$) vorliegt. Dieser starke Überschuss an Platin ist den transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen zunächst nicht zu entnehmen. Während die Röntgenbeugung jedoch an einfach aufgereinigten Proben durchgeführt wurde, musste für die TEM-Untersuchungen zunächst - soweit möglich - das hochsiedende Lösemittel und die überschüssigen Oberflächenmodifikatoren aus der Partikelsuspension entfernt werden. Dazu wurde die Probe mehrfach mit Ethanol aus einer Cyclohexan-Suspension gefällt und bei einer relativen Zentrifugalkraft von $rcf = 5.000g$ abzentrifugiert. Vermutlich ist hierbei ein großer Teil der kleinen Platinkeime im Überstand verblieben. Die ausführliche, strukturelle und morphologische Charakterisierung der Kompositpartikel wird im nachfolgenden Kapitel (Pt@Fe₃O₄) besprochen.

5.2.2 FePt-Oxalat, (Single-Source Precursor)

Die Darstellung stöchiometrischer FePt Legierungspartikel unter Einsatz von „Multi-Source Precursoren“ ist, wie im vorangegangenen Abschnitt bereits dargestellt, schwierig. Bei der thermischen Zersetzung erschweren unterschiedliche Zersetzungstemperaturen der Metall-Vorstufen die Bildung einheitlich legierter Partikel, während bei der Synthese über die chemische oder elektrochemische Reduktion von Metallsalzen, die stark verschiedenen Redoxpotentiale von Eisen und Platin den begrenzenden Faktor darstellen. Hinzu kommt, dass sich die Metall-Vorstufen räumlich getrennt zersetzen und somit - trotz guter Durchmischung - Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Partikel unvermeidlich sind. Um FePt-Partikel in der chemisch geordneten L1₀-Phase darstellen, bzw. in diese überführen zu können, muss deren Zusammensetzung jedoch nahe der Stöchiometrie liegen. Daher wurde versucht, beide phasenbildenden Elemente in einem einzigen Molekül zu vereinen. Als zu synthetisierende Vorstufe wurde Fe[Pt(C₂O₄)₂] \cdot 2 H₂O gewählt, da das einzustellende Fe:Pt - Verhältnis bereits in der Verbindung vorgegeben ist und diese zusätzlich redoxaktive Oxalatliganden enthält, deren reduzierende Wirkung bereits in der Literatur beschrieben ist,¹⁵² sodass auf weitere Reduktionsmittel verzichtet werden kann.

Anhand thermogravimetrischer Untersuchungen wurde zunächst die Eignung des vorher synthetisierten Fe[Pt(C₂O₄)₂] \cdot 2 H₂O als bimetallische „Single-Source“-

Komponente überprüft. Die gemessenen TG-DTG - Kurven (Abb. 69), zeigen ein zweistufiges Zersetzungsverhalten der Verbindung, wobei die relativ langsame Gewichtsabnahme im Bereich zwischen $T = 250\text{ °C}$ und $T = 350\text{ °C}$ ebenfalls als separater Zersetzungsschritt gewertet werden kann. Der erste Hauptmasseverlust kann der Dehydratisierung des $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ zu $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ unter Abspaltung zweier Kristallwassermoleküle zugeordnet werden. Die gemessene relative Massenänderung von $-7,65\%$ stimmt gut mit dem theoretisch bestimmten Wert von $-7,77\%$ überein (Korrelationsfaktor: 0,985). In der zweiten Phase beginnt die eigentliche Zersetzung der Verbindung bei einer Temperatur von 225 °C , wobei die höchste Zersetzungsrate anhand der DTG - Kurve bei $T = 243,2\text{ °C}$ beobachtet wird. Im Folgenden zersetzt sich die Verbindung langsamer bis zu einer Temperatur $T_{\text{End}} = 342\text{ °C}$. Der Gesamtmasseverlust beträgt $42,77\%$ und stimmt in guter Näherung mit dem theoretisch bestimmten Wert von $45,79\%$ für die Umsetzung $\text{Fe}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ zu FePt überein (Korrelationsfaktor: 0,93).

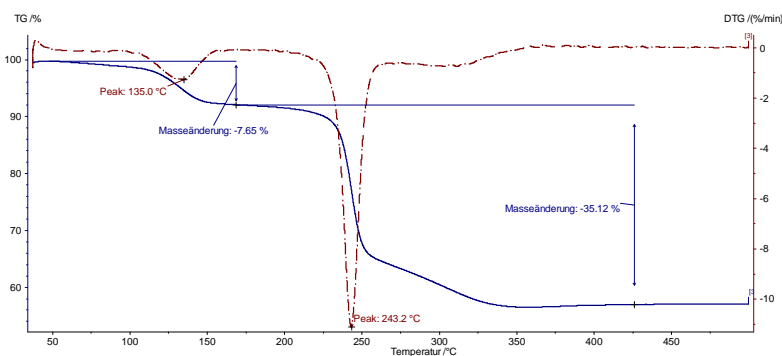


Abbildung 69: Thermogramm (blaue Kurve) und Differentialthermogramm (braune Kurve) des FePt-Oxalates.

TEM-Untersuchungen an Partikeln die bei $T = 280\text{ °C}$ synthetisiert wurden, zeigen eine anisotrope Morphologie, die möglicherweise auf das Zusammenwachsen einzelner, zunächst sphärisch vorliegender Partikel zurückzuführen ist (Abb. 70).

Die XRD-Resultate der bei $T = 280\text{ °C}$ erhaltenen Partikel zeigen eine typische, chemisch ungeordnete FePt - Phase (fcc) mit breiten Reflexen bei $2\theta \approx 41^\circ$, 47° und 68° , welche den (111), (200) und (220) - Netzebenen entsprechen (Abb. 71). Die Auswertung mit der Software X'Pert Highscore deutet darauf hin, dass

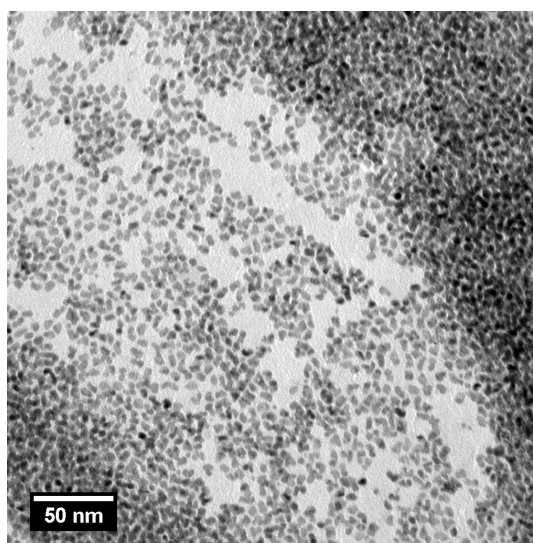


Abbildung 70: TEM-Abbildung von FePt-Nanopartikeln, dargestellt unter Verwendung des Single-Source-Precursors. Die anisotrope Morphologie der Partikel ist stärker ausgeprägt, als über die Polyolsynthese und möglicherweise auf eine Koagulation mehrerer, zunächst sphärischer Keime zurückzuführen.

die Legierung in der Zusammensetzung Fe_{0.47}Pt_{0.53} vorliegt. Auch wenn dieser Befund nur sehr vorsichtig zu bewerten ist, stimmt er mit Literaturdaten überein, bei denen meist ein leichter Platinüberschuss in den Partikeln festgestellt wird. Dieser ist auf das geringere Redoxpotential des Fe²⁺ ($Fe^{2+}/Fe^0 = -0,44\text{ V}$) und damit die schwerere Reduzierbarkeit des Eisenkations im Vergleich zu Pt²⁺ ($Pt^{2+}/Pt^0 = +1,20\text{ V}$) zurückzuführen. Auch Untersuchungen einzelner Partikel und Partikelensembles mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie im Transmissionselektronenmikroskop untermauern den Befund, dass die Partikel nahezu stöchiometrisch aus Eisen und Platin zusammengesetzt sind. Laut der EDX-Analysen liegt Eisen sogar in leichtem Überschuss vor, wobei festzuhalten ist, dass beide Resultate innerhalb der Fehlergrenzen der jeweiligen Methoden in guter Übereinstimmung sind. Der Einsatz von Single-Source-Precursoren erweist sich also als sehr nützlich, um FePt-Nanopartikel in definierter, stöchiometrischer Zusammensetzung darzustellen.

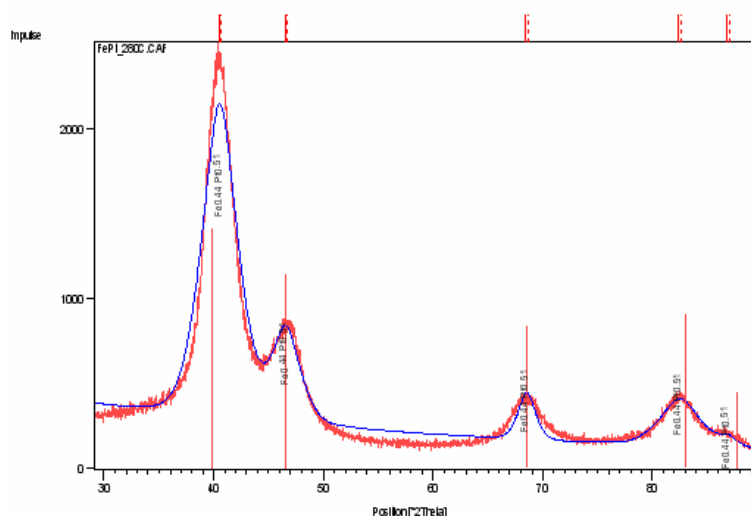


Abbildung 71: Röntgen-Pulverdiffraktogramm der FePt-Nanopartikel (rote Kurve), synthetisiert mittels des Single-Source Precursors. Die blaue Kurve stellt ein - an die Kristallitgröße angepasstes - simuliertes Diffraktogramm für die Fe_{0.47}Pt_{0.53}-Legierung dar.

5.2.3 Platin-Magnetit Core-Shell Partikel, Pt@Fe₃O₄

Zur genaueren Bestimmung der morphologisch-strukturellen Beziehung der kleinen Platin-Partikel, sowie der größeren Magnetit-Partikel zueinander, wurde die Probe im TEM bei hoher Vergrößerung über einen Winkelbereich $\pm 20^\circ$ (in einer Orientierung bezüglich der elektronenoptischen Achse) verkippt. Dabei wurde jeweils der gleiche Probenbereich mit dem Elektronenstrahl erfasst. Aus dem Vergleich der daraus entstandenen Abbildungen lassen sich Informationen bezüglich der räumlichen (dreidimensionalen) Position der Partikel zueinander gewinnen. Daraus geht hervor, dass innerhalb jedes Magnetit-Partikels jeweils ein Platin-Partikel lokalisiert ist, es sich also um sogenannte core-shell Partikel (hier Pt@Fe₃O₄) handelt. Magnetit ist ein inverser Spinell (Fe³⁺[Fe²⁺Fe³⁺]O₄) mit $Z = 8$ Atomen pro Elementarzelle, der in der kubisch-hexakisoktaedrischen Struktur kristallisiert. Der Habitus der Partikel in der zweidimensionalen Projektion der TEM-Abbildung variiert von annähernd kreisförmig über sechseckig und viereckig bis hin zu dreieckig (Abb.72).

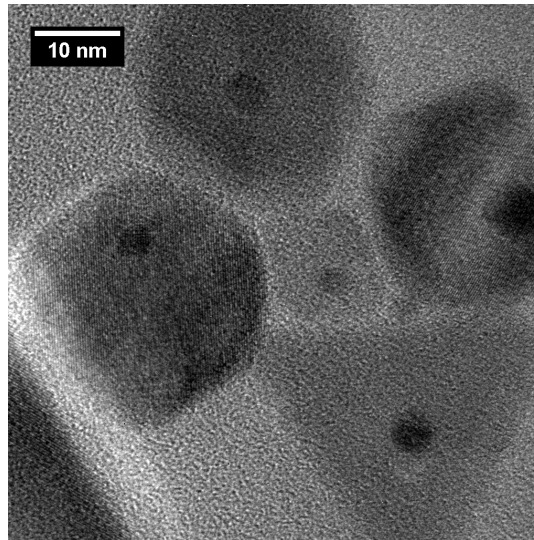


Abbildung 72: TEM-Abbildung verschiedener Pt@Fe₃O₄ Nanopartikel. Deutlich zu erkennen ist das breite Spektrum der Partikelmorphologien mit polyedrischem ($n = 3, 4, 6, \infty$) Habitus in der zweidimensionalen Projektion.

Hochauflösende Abbildungen (Abb. 73) deuten darauf hin, dass die Magnetit-Hülle der Partikel einkristallin, sicherlich aber nicht vielfach-verzwillingt ist.

Aufgrund der kubischen Kristallstruktur ist daher zu vermuten, dass die Partikel mit kreisförmigem Habitus, ähnlich der einkristallinen Silber-Nanopartikel, die Morphologie eines trunkierten Oktaeders besitzen. Die Auswertung des dem runden Partikel zugehörigen Power-Spektrums liefert einen Netzebenenabstand $d = 2,97 \text{ \AA}$ (Abb. 74). Dies entspricht dem Abstand der (220)-Netzebenen des kubischen Magnetits (PDF-Tabellenwert $d = 3,002 \text{ \AA}$). Zusammen mit der dem Power-Spektrum zu entnehmenden Sechssersymmetrie, ergibt sich daraus die räumliche Orientierung des Partikels entlang der [111]-Zonenachse. Diese Orientierung findet sich bei vielen Partikeln; vermutlich weil so eine minimale Wechselwirkungsenergie mit dem Kohlenstoffsubstrat erreicht wird.

Auch die Auswertung der Netzebenenabstände des dreieckförmigen Partikels in Abbildung 75 belegen, dass es sich bei den Eisenoxid-Hüllen der Partikel um Magnetit handelt. Zur Bestimmung der Orientierung des zentral im Bild liegenden Partikels mit dreieckförmigem Habitus, wurden mittels einer gefensterter Fourier-Transformation nur die Reflexe erfasst, welche ausschließlich von diesem Partikel

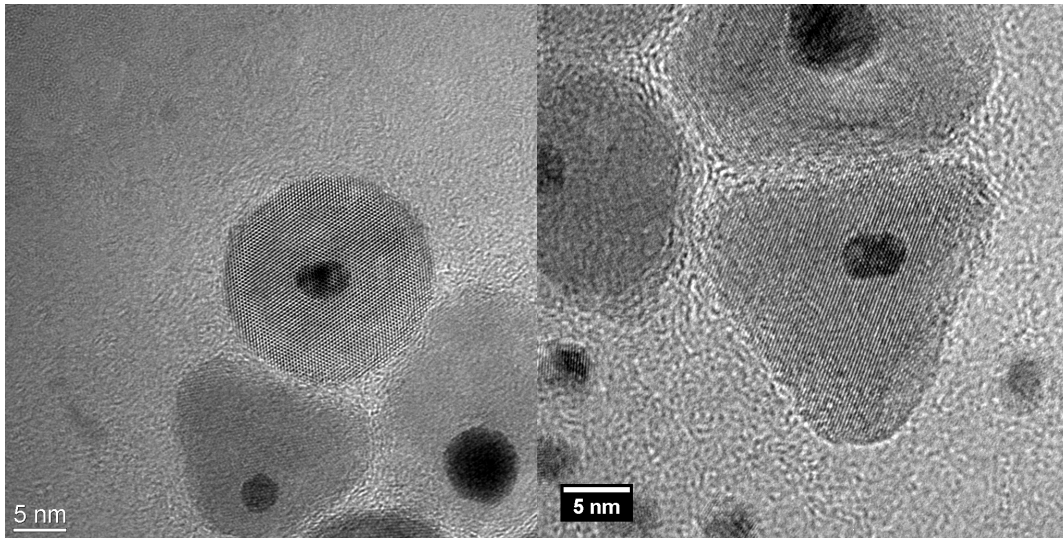


Abbildung 73: Hochauflösende TEM-Abbildungen verschiedener Pt@Fe₃O₄ Nanopartikel. Bei geeigneter Orientierung der Partikel bezüglich des einfallenden Elektronenstrahls, ist deren kristalline Struktur anhand der Netzebenen bzw. Atomsäulen auszumachen. Die Abwesenheit von (ausgedehnten) Defektstrukturen in den Magnetit-Hüllen legt die Vermutung nahe, dass diese als Einkristall vorliegen.

stammen. Gestützt durch die im reziproken Raum gemessenen Winkel, zwischen den das Partikel begrenzenden Seiten, ergibt die Auswertung eine Orientierung entlang der [211]-Zonenachse. Im Power-Spektrum zeigt sich jedoch noch ein weiterer Reflex mit $d = 2,26 \text{ \AA}$, welcher nicht der Fe₃O₄-Hülle zuzuordnen ist. Aufgrund dessen Lagebeziehung zu dem (222)-Reflex des Fe₃O₄ ($d = 2,47 \text{ \AA}$) lässt sich schließen, dass die zugehörigen Netzebenen exakt parallel zueinander verlaufen. Die beste Übereinstimmung des gemessenen Netzebenenabstands von $d = 2,26 \text{ \AA}$ bekommt man mit den (111)-Netzebenen des Platins (PDF-Tabellenwert: $d = 2,292 \text{ \AA}$).

Um die korrekte Zuordnung zu belegen, wurden weitere gefensterterte Fouriertransformationen des Kernbereichs (Maske 2), sowie eines weiter aussen liegenden Bereichs, in dem nur Magnetit vermutet wird (Maske 3), durchgeführt. Aufgrund der sehr geringen räumlichen Ausdehnung der erfassten Bereiche, sind die Reflexe im reziproken Raum diffus und aufgeweitet. Durch Differenzbildung der Power-Spektren lässt sich aber feststellen, dass die grün umrandeten Reflexe dem Kern

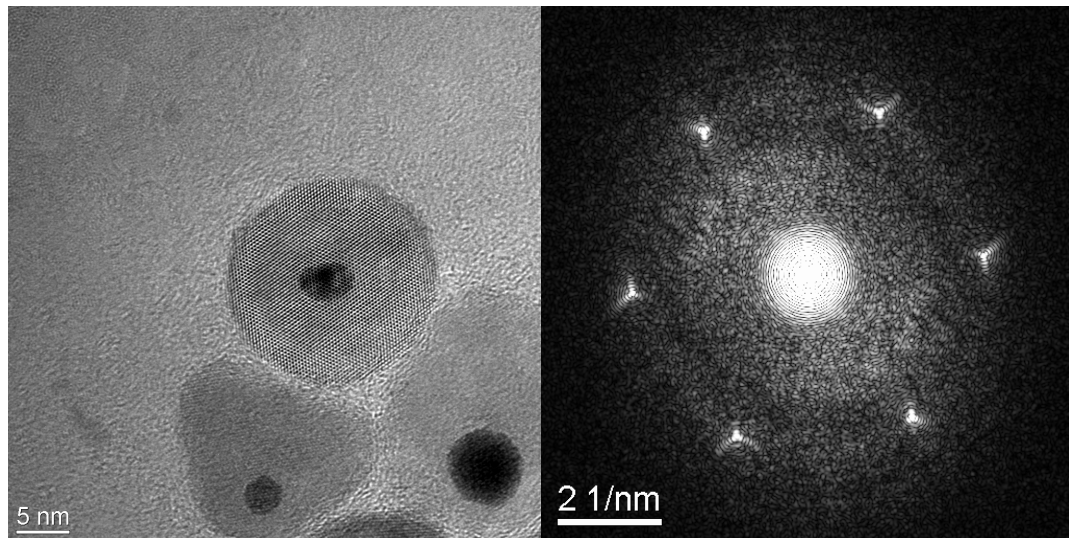


Abbildung 74: Hochauflösende TEM-Abbildung eines $\text{Pt@Fe}_3\text{O}_4$ core-shell Partikels mit kreisförmigem Habitus (links) und dessen Power-Spektrum (rechts). Das Fehlen verzwilligter Strukturen spricht dafür, dass die Morphologie des Partikels einem trunkierten Oktaeder gleicht.

zuzuordnen sind. Das im Differenzspektrum mittels Pfeilen markierte Reflexpaar aus dem Kernbereich lässt sich nicht eindeutig zuordnen, könnte möglicherweise aber seinen Ursprung in einer nur wenige Monolagen starken PtO oder FePt Grenzschicht zwischen Kern und Hülle haben. Die parallele Orientierung der (111)-Pt und (222)- Fe_3O_4 Netzebenen deutet darauf hin, dass die Magnetit-Hülle heteroepitaktisch auf den Platin-Kern aufgewachsen ist. Um diese Vermutung zu bestätigen, benötigt man jedoch mindestens einen weiteren Reflex des Platin-Partikels im Power-Spektrum. Der für einen Nachweis wahrscheinlichste Reflex wäre der (022)-Pt Reflex. Da die Platin-Kerne jedoch sehr klein, sind, fiel ein solcher Reflex sehr schwach und diffus aus. Zusätzlich befände er sich - so vorhanden - in einem intensitätsschwachen Bereich des Power-Spektrums und ist daher prinzipiell nicht zu detektieren. Eine weitere Möglichkeit, heteroepitaktisches Wachstum nachzuweisen, beruht auf dem Versatz von ca. 6,5% zwischen den (111)-Netzebenen des Platins und den (222)-Netzebenen des aufgewachsenen Magnetits. Ein solcher Versatz sollte bei richtiger Orientierung eines Partikels hinsichtlich der elektrooptischen Achse des Transmissionselektronenmikroskops dann zur Ausbildung

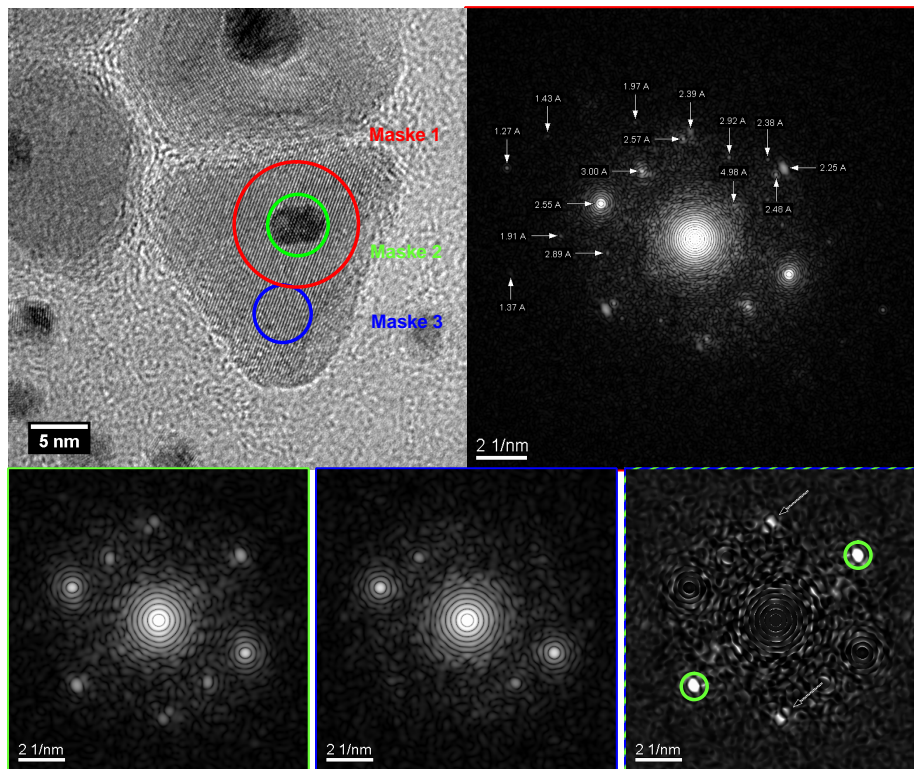


Abbildung 75: Hochauflösende TEM-Abbildung eines Pt@Fe₃O₄ Partikels mit dreieckförmigem Habitus (oben links). Das Power-Spektrum des rot-markierten Bereichs, zeigt eine parallele Orientierung der Platin (111) und der Fe₃O₄ (222) Netzebenen. Der Nachweis, dass die dem Platin zugewiesenen Reflexe nur aus der Kernregion stammen, wird durch Differenzbildung der Power-Spektren der grün und blau maskierten Bereiche erbracht.

sogenannter Moiré-Muster führen, wenn die aufgewachsene Hülle inkomensurabel an der Grenzfläche zum Kern ist, d.h. eine inkohärente Grenzfläche (ohne Fehlpassung) vorliegt.^{153–155} In realen Systemen sind inkohärente Grenzflächen jedoch auszuschließen, da es immer eine gewisse Relaxation an der Grenzfläche gibt, bei der sich die einzelnen Atompositionen zumindest im Subangströmbereich verschieben (delokalisierte Versetzungen),¹⁵⁶ so dass man besser von quasi-inkohärenten Grenzflächen spricht. Tatsächlich lassen sich die vermuteten Streifenmuster im Kernbereich einiger Partikel sowohl in der Hellfeld-, als auch in der Dunkelfeldabbildung finden (Abb. 76 und 77).

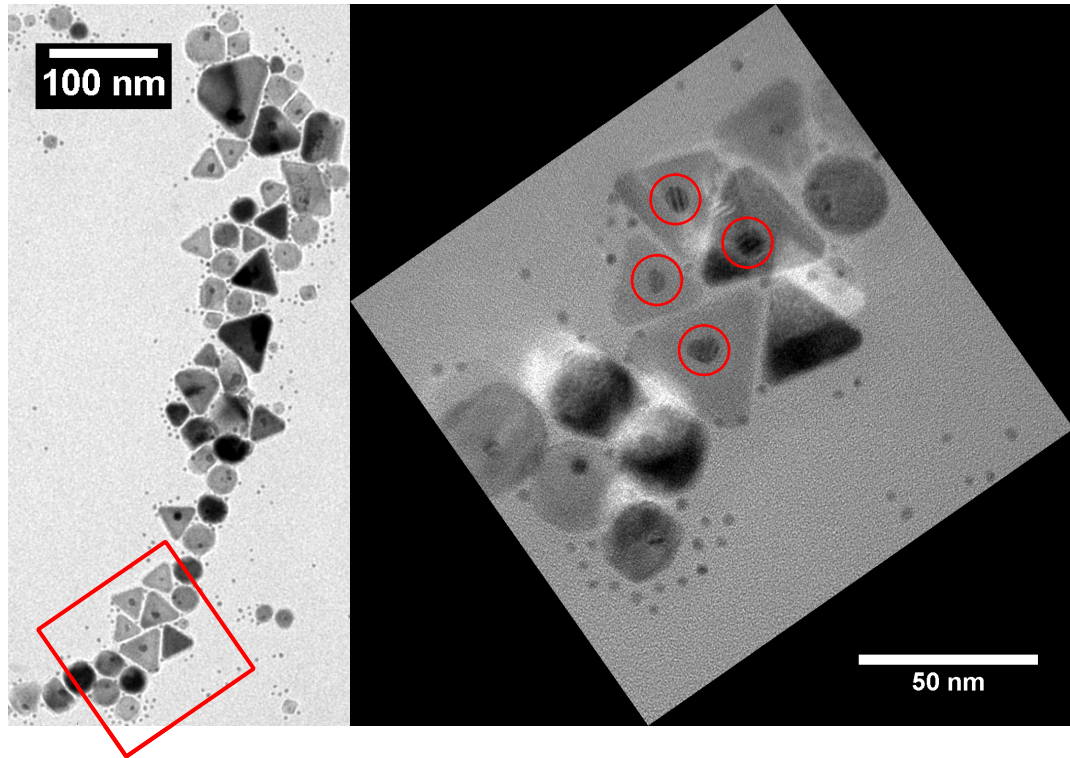


Abbildung 76: Übersichtsdarstellung der core-shell Partikelstrukturen (links). Die Lagebeziehung insbesondere der dreieckförmigen Partikel zueinander lässt auf eine ausgeprägte Wechselwirkung schließen. In der Detailansicht (rechts) sind Moiré-Muster in den Kernregionen einiger Partikel zu erkennen (rot umrandet).

Für die Periodizität des resultierenden Moiré-Musters gilt unter der Annahme kleiner Missorientierungen:⁵⁴

$$d_{\text{Moiré}} = \frac{d_1 * d_2}{\sqrt{(d_1 - d_2)^2 + d_1 * d_2 * \beta^2}} \quad (13)$$

Hierbei sind d_1 und d_2 die Gitterkonstanten (in diesem Fall den Netzebenenabständen von Fe₃O₄ $d_{(222)}$ und Pt $d_{(111)}$) und β der Verkippungswinkel zwischen den Liniengittern. Umstellen der Gleichung ergibt:

$$\beta^2 = \frac{\left[\left(\frac{d_1 * d_2}{d_{\text{Moiré}}} \right)^2 - (d_1 - d_2)^2 \right]}{d_1 * d_2} \quad (14)$$

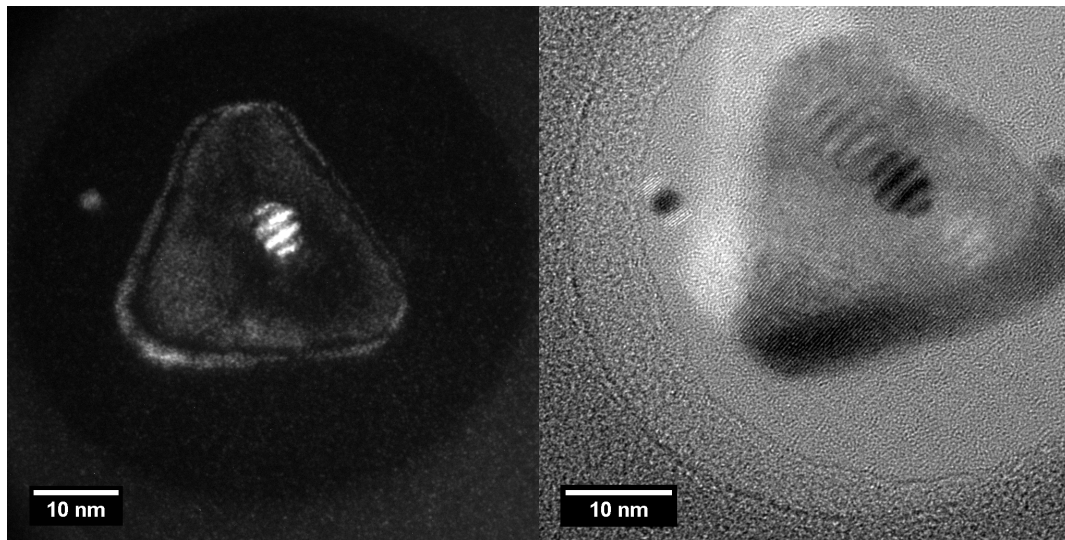


Abbildung 77: Transmissionselektronenmikroskopische Dunkelfeldabbildung (links) und entsprechende Hellfeldabbildung (rechts) eines core-shell Partikels mit dreieckförmigen Habitus. Die Kontrastmodulation des Partikelrandes in der Dunkelfeldabbildung deutet stark auf eine Facettierung der Kanten hin. Das Moiré-Muster des Kerns ist evident und in beiden Abbildungsmodi klar zu identifizieren. Die Orientierung ist parallel zu den (222) Netzebenen des Fe₃O₄.

Der Mittelwert der aus mehreren Moiré-Mustern bestimmten Periodizität ist $d_{\text{Moiré}} = 2,2 \text{ nm}$, wobei die Schwankungsbreite weniger als 1 \AA beträgt. Daraus ergibt sich ein Verkippungswinkel von $\beta_{\text{Ref}} = 0,084 \text{ rad}$ ($\sim 4,8^\circ$) bezogen auf die PDF-Tabellenwerte für die Netzebenenabstände, bzw. $\beta_{\text{Exp}} = 0,050 \text{ rad}$ ($\sim 2,9^\circ$) für die experimentell aus den Power-Spektren ermittelten Netzebenenabständen. Diese relativ starke Verkippung deckt sich nicht mit den Ergebnissen aus den Power Spektren, sodass diese Muster wahrscheinlich nicht dem Versatz von 6,5% zwischen Fe₃O₄ $d_{(222)}$ und Pt $d_{(111)}$ zugeordnet werden können, insbesondere wenn noch die relative Orientierung der Moiré-Muster bezüglich der Netzebenenorientierungen hinzugezogen wird. Auffällig ist jedoch, dass die Kerne aller Partikel bei denen Moiré-Muster beobachtet wurden, deutlich größer sind, als die durchschnittlichen Kerne. Deren Durchmesser ist kaum größer, als die Periodizität der Moiré-Muster, sodass diese hier prinzipiell nicht beobachtet werden können. Desweiteren finden sich solche großen, vermeintlichen Platin-Kerne

nur bei den core-shell Partikeln und zwar in zunehmendem Maße mit der Anzahl der Aufreinigungs- und Separationsschritte. Die „nackten“ Platin-Keime bleiben hingegen in ihrer Größe unverändert. Die Vermutung ist, dass sich ein Teil der Platin-Kerne in den core-shell Partikeln - möglicherweise durch den zusätzlichen Energieeintrag bei der Aufreinigung z.B. durch Ultraschall - durch Eindiffusion von Eisen aus der umgebenden Magnetit-Hülle, zu einer Eisen-Platin Legierung umwandelt. Dies würde zum einen die größeren Kerne, zum anderen aber auch die Periodizität der Moiré-Muster erklären. *Trotzdem also vermutlich ein Teil der Partikel als FePt@Fe₃O₄ vorliegt, wird hier weiterhin von Pt@Fe₃O₄ Partikeln gesprochen. Einerseits, um eine gewisse Übersichtlichkeit zu wahren, andererseits, weil dies der originären Partikelzusammensetzung vor der Einwirkung von Ultraschall etc. entspricht.* Die üblicherweise genutzten in-situ Methoden zur Untersuchung epitaktischen Wachstums, insbesondere LEED (Low Energy Electron Diffraction) und RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction), lassen sich bei der nasschemischen Partikelsynthese leider nicht einsetzen. Bei dünnen Schichten, die über Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurden, konnte darüber jedoch heteroepitaktisches Wachstum von Fe₃O₄ auf Pt-(111) nachgewiesen werden.¹⁵⁷ Desweiteren wurde bereits heteroepitaktisches Wachstum an core-shell Nanodrähten nachgewiesen.¹⁵⁸ Somit scheint dies auch bei den core-shell Partikeln möglich, insbesondere, weil die Gitter-Fehlpassung durch die Legierungsbildung verringert wird und im Übergangsbereich schnell relaxiert. Zusätzlich deuten Untersuchungen an Quantum dots darauf hin, dass bei kugelsymmetrischem, „dreidimensionalem“ epitaktischem Wachstum größere Fehlpassungen möglich sind, als bei „zweidimensionalem“ Schichtwachstum.¹⁵⁹

5.2.4 Selbstorganisation

Bei mehreren der untersuchten Partikelensembles fällt auf, dass diese hinsichtlich ihrer kristallinen Struktur (im Gegensatz zu den Silber-Nanopartikeln) orientiert zueinander vorliegen (Abb. 78).

Dies ist möglicherweise auf eine magnetische Wechselwirkung der einkristallinen, ferrimagnetischen Magnetithülle zurückzuführen, die ja einen Großteil des gesamten Partikelvolumens ausmacht. Leider war es im Rahmen dieser Arbeit

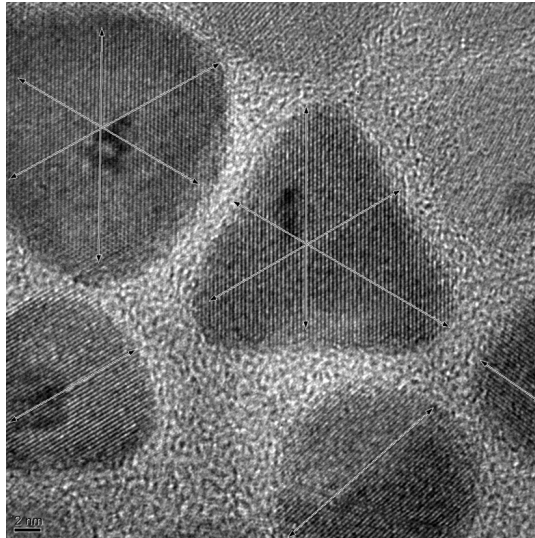


Abbildung 78: Verdeutlichung der Lagebeziehung einiger core-shell Partikel zueinander. Die Ausrichtung der Netzebenen zueinander (unabhängig von der Partikelmorphologie) legt die Vermutung einer magnetischen Wechselwirkung nahe.

nicht möglich, einen entsprechenden Nachweis für diese Vermutung zu erbringen, da das Methodenspektrum für eine solche Untersuchung aufgrund der Forderung nach hoher räumlicher Auflösung bei gleichzeitiger, lokaler Messung sehr geringer magnetischer Feldstärken, stark begrenzt ist und vermutlich nur die sogenannte Lorentz-Mikroskopie oder Elektronen-Holographie hierfür in Frage kämen. Mithilfe eines starken Permanentmagneten konnten jedoch größere, orientierte Partikelstrukturen erzeugt werden, was darauf hinweist, dass es - zumindest durch ein externes Magnetfeld induziert - in der Tat eine magnetische Wechselwirkung zwischen den Partikeln gibt. Im Falle eines parallel zur Substratebene ausgerichteten Feldlinienverlaufs wuchsen sich die Partikelensembles zu mehreren Mikrometer langen Ketten aus (Abb. 79).

Bei höherer Vergrößerung zeigt sich, dass diese Ketten offensichtlich aus relativ kompakten „Kettengliedern“ mit näherungsweise rechteckigem Habitus bestehen. Die Lagebeziehung der einzelnen Partikel in diesen „Kettengliedern“ zueinander lässt sich nicht einwandfrei darstellen, da die Stapelung mehrerer Partikel in Z-Richtung, sowie die bei der Probenpräparation verursachte remanente Magnetisierung der Partikel, die Abbildung verfälschen. Elektronenbeugung an den entspre-

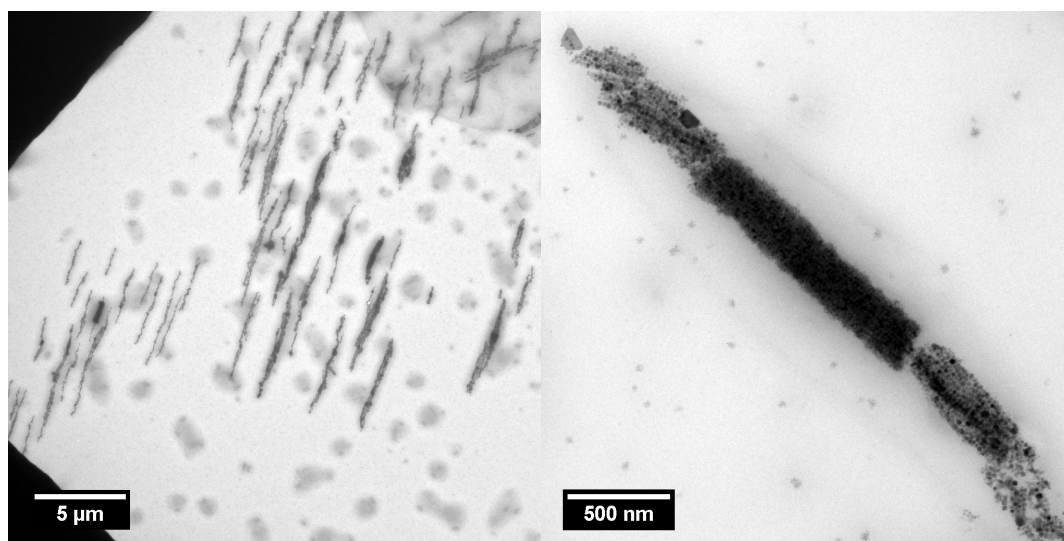


Abbildung 79: Übersichtsaufnahme (links) und Ausschnittsvergrößerung (rechts) im Magnetfeld angeordneter Pt@Fe₃O₄ Nanopartikel. Die „Flecken“ in der linken Aufnahme werden durch überschüssige Ölsäure verursacht. Auffällig sind die in der Detailansicht erkennbaren „Kettenglieder“.

chenden Bereichen, sowie die Abbildung von Partikelensembeln an dünn belegten Stellen (Monolagen), weisen jedoch auf eine deutliche Vorzugsorientierung der Partikel hin (Abb. 80).

Ungeklärt ist bislang der hohe Anteil an nicht umhüllten Platin-Partikeln im Bereich der angeordneten Core-Shell-Partikel. Zwei Möglichkeiten kommen hierfür im Wesentlichen in Frage:

1. Die Platin-Partikel sind bereits in der Lösung mit den Pt@Fe₃O₄-Partikeln vernetzt. Dies kann beispielsweise über [2+2] Cycloaddition der C=C Doppelbindungen der Oberflächenmodifikatoren (Ölsäure und Oleylamin) erfolgt sein.
2. Die angereicherten Platin-Partikel sind nicht elementrein, sondern eisenhaltig und lagern sich durch das Magnetfeld induziert an.

Letztere Möglichkeit wurde durch EDX-Analyse und Elektronenbeugung an isoliert liegenden Platin-Partikel-Ensembles sowie an Gruppierungen, in denen

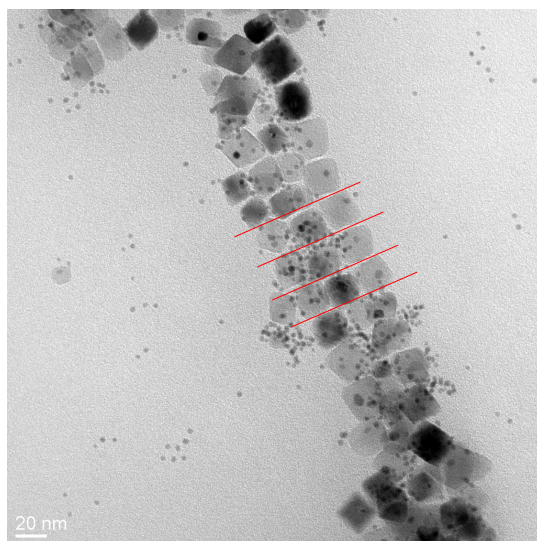


Abbildung 80: TEM-Abbildung von core-shell Partikeln mit überwiegend viereckigem Habitus. Viele dieser Partikel richten sich gegeneinander aus und bilden so geordnete Strukturen mit parallel zueinander verlaufenden Kanten.

beide Partikelsorten vorkommen, untersucht. Die EDX-Analyse deutet auf einen Eisen-Anteil in den Platin-Partikeln hin. Allerdings ist die räumliche Auflösung, sowie die Messunsicherheit dieser Methode nicht ausreichend, um verfälschende Einflüsse der in relativer Nähe liegenden Core-Shell Partikel, oder das Vorhandensein noch unzersetzter molekularer Eisen-Vorstufen, auszuschließen. Auch die Elektronenbeugung an diesen kleinen Partikeln ($d \sim 3$ nm) kann durch die Reflexaufweitung im reziproken Raum keine verlässliche Aussage ermöglichen. Gesetzt den Fall, dass es sich wirklich um magnetisierbare, eisenhaltige Platin-Partikel handelt, ist zu vermuten dass diese bereits bei der Synthese in geringer Zahl entstanden sind und bei der magnetischen Separation aufkonzentriert wurden, was erklärt, warum diese mittels XRD an der unbehandelten Probe nicht nachgewiesen werden konnten.

Die Probenpräparation unter dem Einfluß eines Magnetfeldes mit senkrecht zum Substrat verlaufenden Feldlinien, führt überwiegend zur Ausbildung geschlossener Ringstrukturen (Abb. 81).

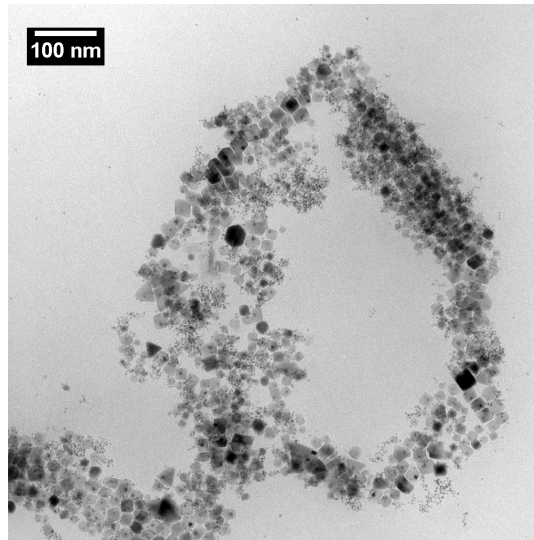


Abbildung 81: Typische Anordnung von core-shell Partikeln, wie sie sich unter Einwirkung eines senkrecht zur Substratebene orientierten Magnetfeldes darstellt.

5.3 FePt@TiO₂ / Ti-Chelat

Motivation und Vorbemerkung. Wie bereits besprochen, sind FePt-Nanopartikel in der chemisch geordneten, tetragonal-flächenzentrierten L1₀-Phase geeignete Materialien zur Herstellung magnetischer Datenspeicher extrem hoher Speicherdichte. Allerdings ist es immer noch problematisch, die FePt-Partikel in die chemisch geordnete L1₀-Phase zu überführen. Diese ist zwar die thermodynamisch stabilere Phase, jedoch kinetisch gehemmt, sodass es nur wenige Syntheserouten gibt, die direkt zu FePt-Partikeln in der L1₀-Phase führen.^{160–164} Darüber hinaus ist die Dispersität der so erhaltenen Partikel oft schlechter als bei vielen anderen Methoden zur Partikelsynthese. Durch nachträgliches Tempern bei Temperaturen von mehr als 600 °C (üblicherweise sogar $800\text{ °C} \leq T \leq 1.100\text{ °C}$) lassen sich die Partikel in die ferromagnetische Phase überführen, jedoch zersetzen sich dabei die organischen Stabilisatoren und es kommt zum Sintern der Nanopartikel. Um dies zu vermeiden, gibt es ein großes Bestreben, die FePt-Partikel mit einer temperaturstabilen, anorganischen (oxidischen) Hülle zu versehen. Hierbei sind mit SiO₂,^{165–173} sowie mit Salzen (z.B. NaCl)^{174–176} schon gute Erfolge erzielt worden. Eine weitere Herausforderung liegt in der magnetischen Wechselwirkung der Par-

tikel untereinander. Um eine hohe Speicherdichte realisieren zu können, müssen die einzelnen Partikel in sehr enge räumliche Nähe zueinander gebracht werden. Damit erhöht sich jedoch die Austauschwechselwirkung, sodass bei der Ummagnetisierung eines Partikels auch die Spinorientierung der Nachbarn umklappt und den Einsatz solcher Ensembles als Datenspeicher ad absurdum führt. Auch hier führen oxidische, nicht magnetisierbare Hüllen, zu einer Verbesserung. Eine weitere Schwierigkeit bei der Verwendung solch kleiner Partikel für die Datenspeicherung ist die räumliche Ausdehnung des Magnetfeldes der derzeit eingesetzten Schreib- und Leseköpfe, welche selbst ohne Austauschwechselwirkung zur Ummagnetisierung eines gesamten Partikelensembles anstelle eines einzelnen Partikels führen würde. Daher gibt es Ansätze, die magnetische Feldstärke der Schreib- und Leseköpfe soweit zu reduzieren, dass eine Ummagnetisierung nur durch eine zusätzlich eingetragene Energie wie beispielsweise lokale Erwärmung mittels eines Lasers ermöglicht wird. Desweiteren wurde beobachtet, dass organische, cis-, trans-photoisomerisierbare Moleküle, welche die Partikeloberfläche belegen, je nach Konfiguration das Partikel reversibel vom ferromagnetischen in den superparamagnetischen Zustand überführen können.¹⁷⁷ Als eine mögliche Erklärung dieses Phänomens wird die Verschiebung der Elektronendichte innerhalb des Moleküls – und durch die meist kovalente Anbindung auch des Partikels – angeführt. Dies ist möglich, da die eingesetzten FePt-Partikel nur einen Durchmesser von ca. 5 nm haben und somit sehr stark ober- bzw. grenzflächendominiert sind. Setzt man nun für die Partikelhülle ein photoaktives oxidisches Material ein, dann kann man, so die Überlegung, die Partikel bei der Temperaturbehandlung zur Überführung in die L1₀-Phase vor Versinterung schützen, die magnetische Austauschwechselwirkung reduzieren und den magnetischen Zustand durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge beeinflussen.

Ein geeignetes Material hierzu ist kristallines TiO₂. Dieses zeichnet sich durch eine hohe Temperaturbeständigkeit (Rutil), sowie eine hohe Photoaktivität (Anatas) aus. Titandioxid in der Anatas-Modifikation wird deshalb als Photokatalysator eingesetzt.

5.3.1 FePt@TiO₂

Um eine Umhüllung der FePt-Nanopartikel mit TiO₂ zu erreichen, wurden verschiedene Syntheserouten verfolgt. Eine Synthesestrategie basiert darauf, bereits hergestellte FePt-Partikel in die innere, wässrige Phase sogenannter reverser Mizellen zu überführen, und dort mittels einer säure- oder basen-katalysierten Hydrolyse-Kondensationsreaktion von Titan-Alkoxiden zu umhüllen. Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Tsang et al.,¹⁷² mit dem Unterschied, dass das Silan durch Tetra-isopropyl-orthotitanat ausgetauscht wurde (siehe Kapitel „Experimentelles“). Es gelang jedoch nur die Darstellung von nebeneinander vorliegenden FePt- und (amorphen) TiO₂-Partikeln oder einer amorphen, titanhaltigen Matrix (Abb. 82 links), obwohl durch die langsame Zugabe geringer Mengen des Titan-Alkoxids versucht wurde, die Übersättigung dieser molekularen Vorstufe so gering zu halten, dass nur eine heterogene Nukleation stattfindet.

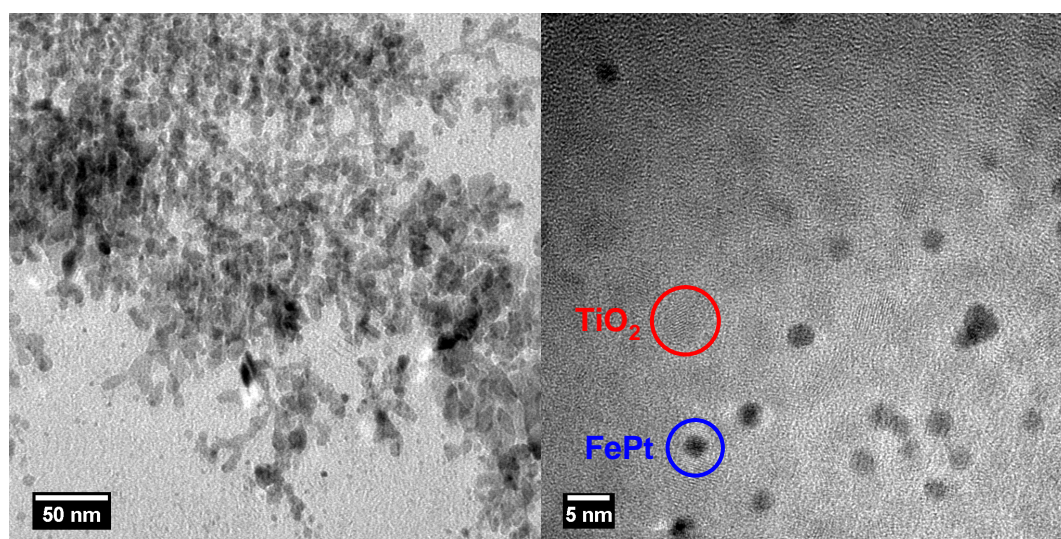


Abbildung 82: TEM-Abbildungen von binären Systemen aus FePt-Partikeln und einer amorphen, titanhaltigen Struktur (links), oder kristallinen TiO₂-Partikeln (rechts), wie sie sich bei dem Versuch, FePt@TiO₂-Partikel darzustellen, ergeben.

Möglicherweise spielt hier die Reaktionskinetik eine entscheidende Rolle. Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Umhüllung mittels Silanen, sind die Titan-Alkoxide deutlich hydrolyseempfindlicher. Damit läuft auch die Reak-

tion viel schneller ab und es besteht die Möglichkeit, dass die FePt-Partikel nur eine Art Impfkristall darstellen, ohne dabei selbst umhüllt zu werden. Daraufhin wurde - aufbauend auf der bereits beschriebenen Polyolsynthese zur Darstellung der FePt-Partikel - versucht, FePt@TiO₂-Nanopartikel in einer Ein-Topf-Synthese darzustellen. Es konnte jedoch keine Titan-Verbindung gefunden werden, die sich im geeigneten Temperaturbereich ($\sim 230\text{ °C} - 270\text{ °C}$) hinreichend langsam zersetzt, um auf die bei dieser Temperatur bereits gebildeten FePt-Partikel Titandioxid aufzuwachsen. Auch hier bildete sich stets ein binäres System von FePt- und TiO₂-Partikeln aus; letztere jedoch aufgrund der hohen Temperaturen in einer kristallinen Modifikation (Abb. 82 rechts).

5.3.2 Partikelanordnung im Ti-Chelat-Komplex

Über eine dritte Syntheseroute wurde versucht, die Umhüllung der FePt-Partikel mittels eines Titan-Chelat-Komplexes zu erreichen. Titan(IV)-(triethanolamino)-isopropoxid bildet unter hydrolytischer Abspaltung von Isopropanol ein reaktives Hydroxy-Titan-Chelat. Das Chelat kann mit organischen OH- oder COOH-Gruppen Bindungen knüpfen. Da die FePt-Partikel neben Oleylamin auch mit Ölsäure oberflächenmodifiziert sind, sollte es möglich sein, das Titan-Chelat in direkte räumliche Nähe zur Partikeloberfläche zu bringen und dort zu TiO₂ zu zersetzen. Leider führte auch diese Syntheseroute nicht zur gewünschten Umhüllung der FePt-Partikel. Lässt man jedoch eine Dispersion der FePt-Partikel in Toluol zusammen mit Titan(IV)-(triethanolamino)-isopropoxid (Handelsname TYZOR TE) unter Rühren über einen Zeitraum von drei Tagen an Luft altern, so beobachtet man bei der Charakterisierung im Transmissionselektronenmikroskop periodisch modulierte Partikelagglomerate mit nahezu kreisrundem Habitus und Durchmessern von einigen hundert Nanometern. Die Dicke der Agglomerate lässt sich im TEM nicht bestimmen, eine untere Grenze von drei bis fünf Lagen FePt-Partikeln kann jedoch aufgrund des entstehenden Kontrastes im Vergleich zu einer Partikel-Monolage angegeben werden. Ebenfalls unklar bleibt, ob es sich um flache oder sphärische Agglomerate handelt. Bei geringerer Vergrößerung zeigt sich, dass die Agglomerate selbst wiederum kettenförmige Strukturen über mehrere Mikrometer hinweg ausbilden. Diese resultieren wahrscheinlich aus magnetischen Wechselwir-

kungen der Agglomerate untereinander. Bei der Untersuchung im TEM deutete ein schlechter Wert für das Vakuum in der Elektronensäule darauf hin, dass die Probe noch einen relativ hohen Anteil schwer flüchtiger Organik aufwies. Ursache hierfür ist sicherlich das Titan-Chelat. Neben vernetzenden Eigenschaften weist dieses im Vergleich zum verwendeten Lösemittel (Toluol) einen niedrigen Dampfdruck auf. Dies erhöht die Zeitspanne, in der die FePt-Partikel nach Abdampfen des Lösemittels noch die Möglichkeit haben, die geordneten Agglomeratstrukturen auszubilden.

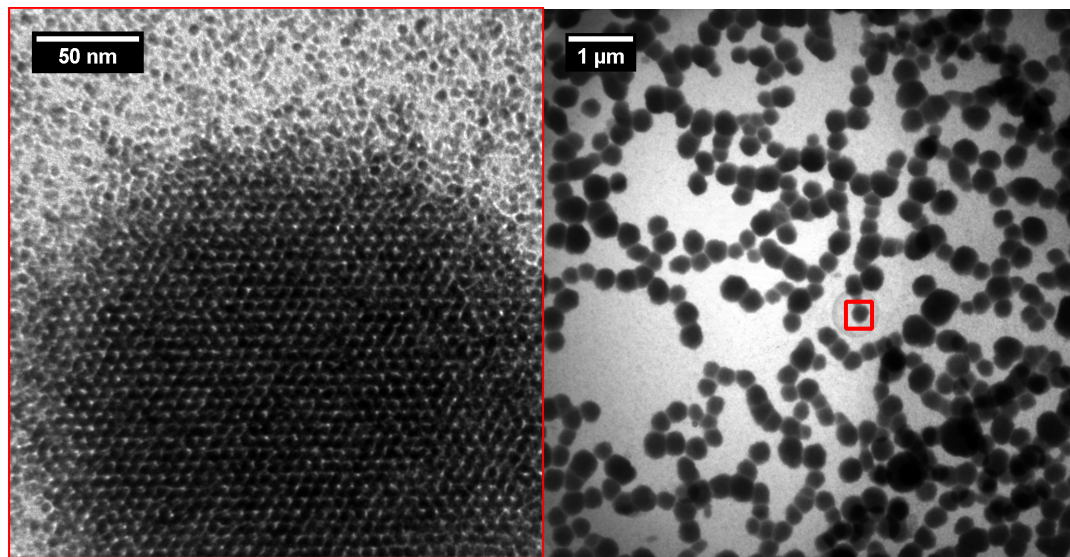


Abbildung 83: Detaildarstellung in einer „scheiben-“ oder „tröpfchenartigen“ Überstruktur geordnet vorliegender FePt-Partikel, wie sie nach der Modifikation mit TYZOR TE zu finden sind (links). In der Übersichtsaufnahme (rechts) wird deutlich, dass sich die einzelnen „Tröpfchen“ zu kettenartigen Gebilden anordnen. Dies liegt möglicherweise an einer magnetischen Wechselwirkung der in den Tröpfchen geordnet vorliegenden FePt-Partikeln.

Eine bessere Vorstellung über den Aufbau dieser - für die Transmissionselektronenmikroskopie fast schon zu dicken - Agglomerate, erhält man in diesem Fall mittels der Rasterelektronenmikroskopie. Um die Zeitspanne bis zum vollständigen Eintrocknen der Probe im Elektronenmikroskop zu verlängern, wurden diese im ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) charakterisiert. Mit diesem ist es möglich, die Untersuchungen bei höheren Drucken als im konventionellen

REM durchzuführen. Direkt nach dem Einschleusen der Probe, wurde ein Bereich mit verschiedenen Rasterweiten abgebildet. Bei geringer Vergrößerung kann man diese direkt auf der Probe erkennen. Offensichtlich wurden einige der in hellem Kontrast erscheinenden FePt-Partikel-(Agglomerate) durch den Elektronenstrahl aus dem abgerasterten Bereich geschoben oder sind durch dessen Energieeintrag zerstoßen. Eine Kombination der beiden möglichen Ursachen ist am wahrscheinlichsten. Dies lässt sich mit der inhomogenen räumlichen Verteilung und Größe der Agglomerate begründen. Diese finden sich jeweils deutlich vermehrt am oberen Rand des gerasterten Bereichs. Die Agglomeratgröße nimmt dabei mit der Rasterweite ab, weil hier der Energieeintrag des Elektronenstrahls durch eine längere Verweildauer pro Flächeneinheit größer ist. Ein rein durch elektrische Aufladungseffekte vermitteltes Sprengen der Agglomerate ist unwahrscheinlich, da diese aus metallischen Partikeln bestehen und sich in der hochauflösenden Abbildung deutlich die periodischen Strukturen der selbstorganisiert angeordneten Partikel erkennen lassen. Bei starken Aufladungserscheinungen würde die dadurch verringerte Auflösung nicht mehr ausreichen, diese noch abzubilden.

Um zu untersuchen, ob die Agglomerate nach einer gewissen Zeit im Vakuum des Elektronenmikroskops noch immer eine erkennbare Mobilität aufweisen, wurde derselbe Bereich mehrfach gescannt. Zwei nacheinander mit einem zeitlichen Versatz von $\Delta t = 79$ s aufgenommene Abbildungen wurden mittels einer Bildbearbeitungssoftware verschieden eingefärbt (Bild 1: rot, Bild 2: grün) und überblendet. Daraus ergibt sich eine Falschfarbendarstellung in der die immobilisierten Partikelagglomerate (durch Farbaddition von rot und grün) gelb erscheinen, während die mobilen, nicht überlagerten Agglomerate noch rot (Zeitpunkt t_1) und grün (Zeitpunkt t_2) dargestellt sind. Insbesondere in den Randbereichen des gescannten Areals ist eine Verschiebung der Agglomerate zu erkennen. Die Orientierung dieser Verschiebungen ist nicht einheitlich, jedoch bewegen sich nahezu alle Agglomerate vom Zentrum des abgerasterten Bereichs weg. Die Ursache hierfür ist allerdings nicht ganz klar. Eine durch den Elektronenstrahl induzierte Erwärmung wäre zwar in der Mitte des abgerasterten Bereichs am größten, die daraus resultierende thermische Ausdehnung des Substrats beziehungsweise auch der darauf befindlichen Probe müsste jedoch alle Strukturen gleichsam erfassen. Dies ist hier aber offensichtlich nicht der Fall.

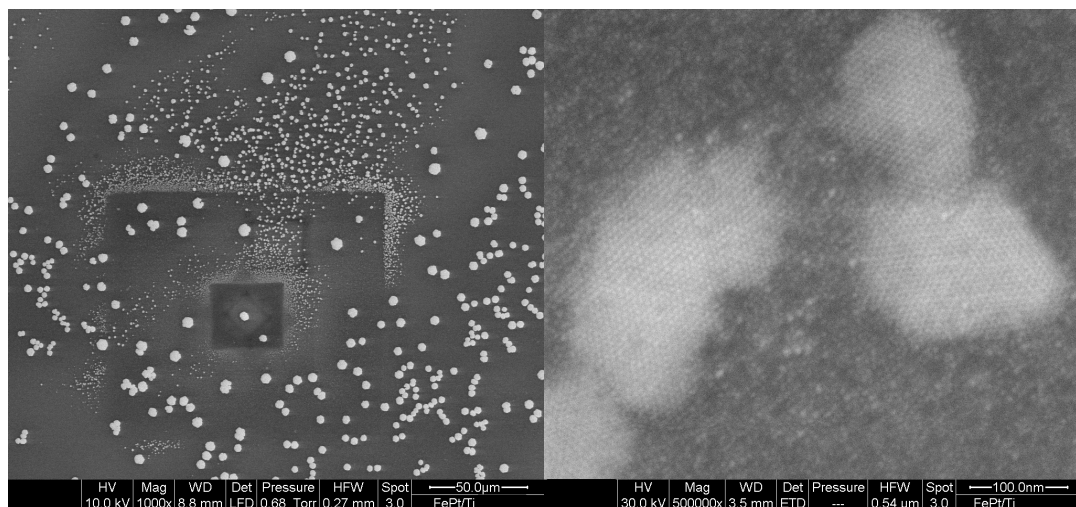


Abbildung 84: REM-Aufnahmen des FePt/Ti-Chelat Komposites. In der Detaildarstellung ist der Ordnungscharakter der FePt-Partikel (heller Kontrast) in dem Komposit deutlich zu erkennen. In der Übersichtsaufnahme zeigt sich, dass die kleineren Partikelstrukturen aus den zu Beginn der Untersuchung abgerasterten Bereichen quasi herausgeschoben oder vom Energieeintrag des Elektronenstrahls zerstoben worden sind.

Die räumliche Struktur der in sich geordneten Partikelagglomerate lässt sich am besten durch starkes Verkippen der Probe relativ zum Elektronenstrahl erfassen. Bei einem eingeschlossenen Raumwinkel von $\alpha = 60^\circ$ zwischen Substratebene und Elektronenstrahl, scheint es, als würden die abgebildeten Strukturen über dem Substrat schweben (Abb. 85 links). Dieser Eindruck wird durch eine Art Schattenwurf noch verstärkt.

Die Ursache hierfür ist das stark verschiedene Rückstreuverhalten der auftreffenden (Primär-) Elektronen bzw. das hier zur Abbildung genutzte Emissionsverhalten (Sekundärelektronen) zwischen metallischen FePt-Partikeln und Titan-Chelat-Matrix. Bei noch stärkerer Verkipfung der Probe ($\alpha = 80^\circ$) lässt sich ein Eindruck der Höhenmodulation (Rauheit) der Probe gewinnen. Hierbei zeigt sich, dass die Partikelagglomerate fast ausschließlich an den erhabenen Stellen zu finden sind. Durch vergleichende Untersuchung einer Partikel-Probe ohne Titan-Chelat lässt sich zeigen, dass dieses für die Rauheit der Oberfläche verantwortlich ist. Vermutlich bildet dieses beim Abdampfen des Toluols vom Substrat feine Tröpf-

chen aus. Die (durch die Oberflächenmodifikatoren hydrophoben) FePt-Partikel weisen vermutlich eine geringe Affinität zum Silizium-Substrat auf und reichern sich an der Grenzfläche zwischen Luft und Titan-Chelat an. Erstaunlich ist, dass die Wechselwirkung der Partikel untereinander und zum Titan-Chelat so stark ist, dass dieses unterhalb der Partikelagglomerate gleichsam geglättet wird.

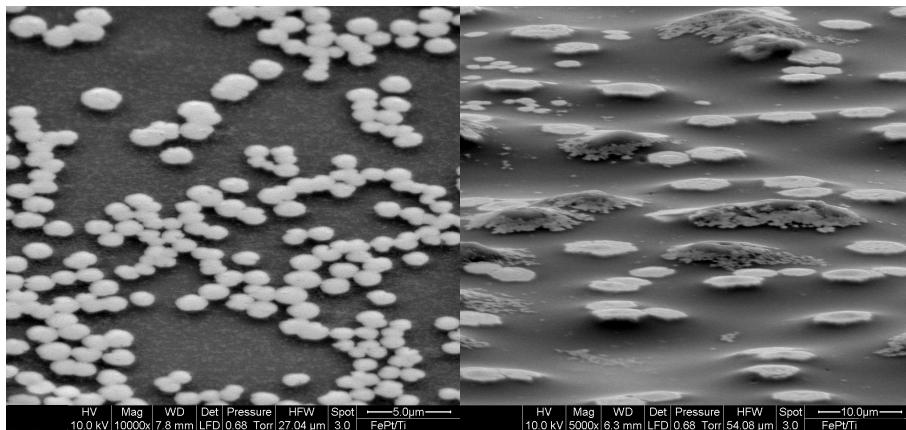


Abbildung 85: REM-Abbildungen des Ti-Chelat/ FePt-Partikel Komposits in unterschiedlichen Blickwinkeln auf das Substrat.

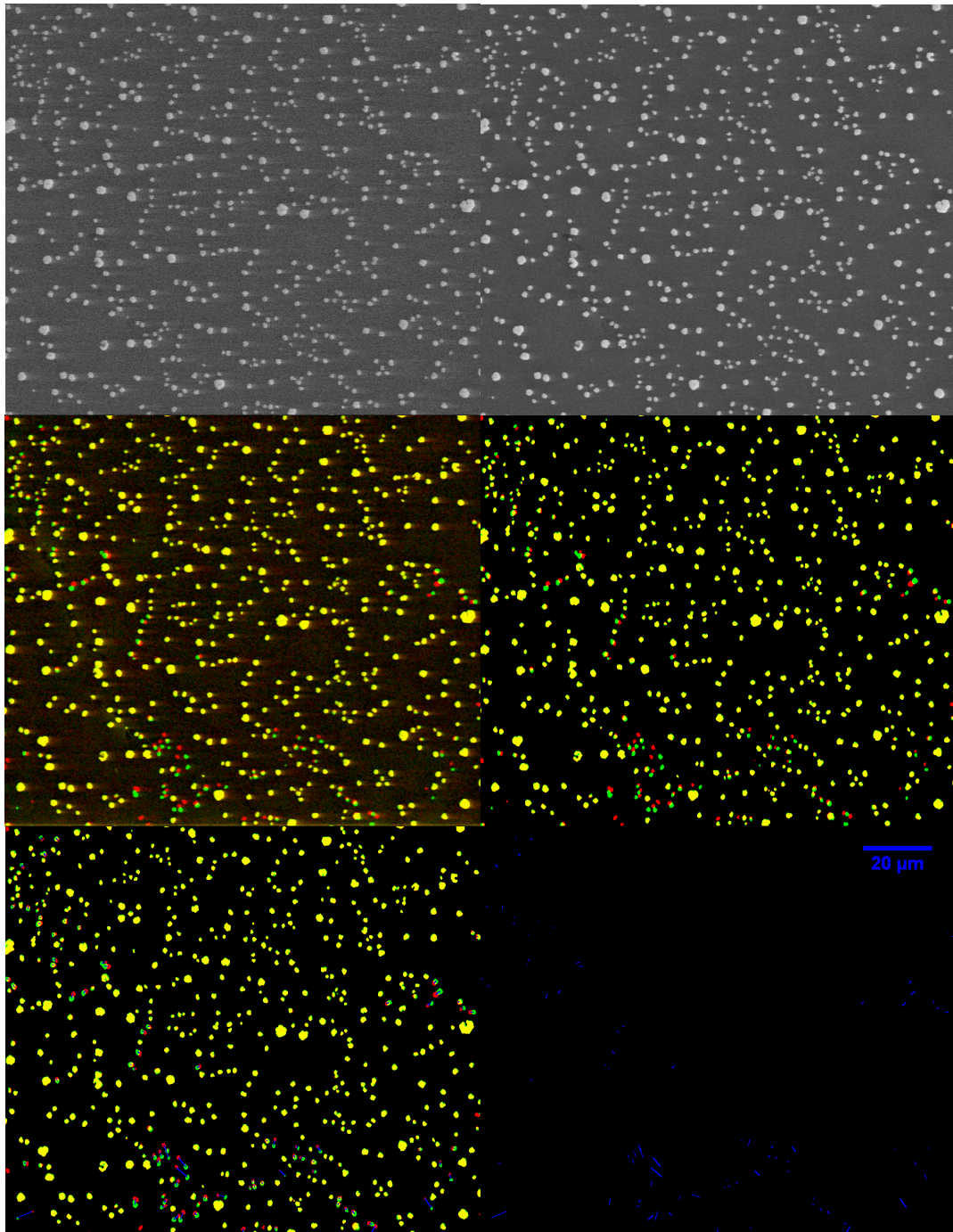


Abbildung 86: Oben: Zeitlich versetzte REM-Aufnahmen von selbstorganisierten FePt-Nanopartikel-Agglomeraten. Mitte: Falschfarbendarstellung (Original links, binarisiert rechts) der überblendeten, rot und grün eingefärbten Aufnahmen der oberen Zeile. Unten: Darstellung der Bewegungsorientierung und Geschwindigkeit einzelner Agglomerate.

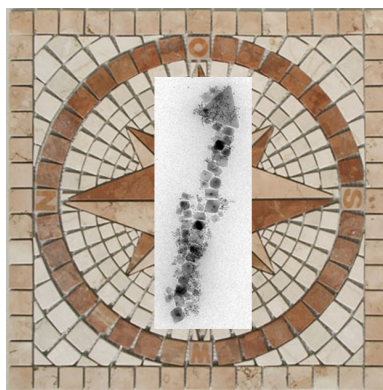
6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in einem ersten Schritt eine neue Methode zur Synthese von monodispersen Silber-Nanopartikeln aus Silbernitrat entwickelt. Diese ist eine Kombination der gängigen nasschemischen Hochtemperaturverfahren „Heißinjektion“ und „Aufheizmethode“. Der Einfluss der Syntheseparameter auf die resultierende Partikelgröße und Dispersität wurde eingehend untersucht. In einem zweiten Schritt wurde die Darstellung von Silber-Nanopartikeln aus verschiedenen metallorganischen Vorstufen hinsichtlich des Einflusses der Zersetzungsmethode (Thermolyse und Sonolyse) untersucht. Dabei zeigte sich, dass beide Routen zu vergleichbaren Resultaten führen. Zur Untersuchung der Mechanismen, die bei den verschiedenen Synthesen zur Reduktion der Silberkationen und somit letztlich zur Partikelbildung führen, wurde eine in-situ Analytik etabliert (FTIR und MS) und die Proben zusätzlich ex-situ mittels GC-MS, FTIR- und Raman-Spektroskopie, CHN-Analyse, XRD und TEM charakterisiert. Basierend auf den Untersuchungsergebnissen wurde ein Zersetzungsmechanismus, bei der Partikelsynthese im Lösungsmittel Dibenzylether, vorgeschlagen. Mittels der - im Rahmen dieser Arbeit - intensiv genutzten Transmissionselektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass sich besonders die Konzentration und Wahl der eingesetzten Oberflächenmodifikatoren auf die Größe und Dispersität aber auch Morphologie und kristalline Struktur der dargestellten Silber-Nanopartikel auswirkt.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von bimetallic Eisen/Platin-Nanopartikeln. Durch die Nutzung eines synthetisierten Single-Source-Precursors konnte die chemische Zusammensetzung der Partikel positiv beeinflusst werden. Durch die Variation einer aus der Literatur bekannten Syntheseroute wurden in einer „Ein-Topf“-Synthese anstelle von FePt-Partikeln, Platin-Magnetit ($\text{Pt}@Fe_3O_4$) core-shell Partikel erhalten. Die eingehende elektronenmikroskopische Untersuchung dieser Komposit Partikel deutet darauf hin, dass die Magnetit-Hüllen orientiert auf die Platin-Keime aufwachsen. Desweiteren wurden Hinweise darauf gefunden, dass Eisen-Atome aus der Magnetit-Hülle mit der Zeit in die Platin-Keime eindiffundieren und sich im Kern eine Eisen/Platin-Legierung ausbildet. Während der Versuch Eisen/Platin-Partikel mit Titandioxid zu umhüllen erfolglos blieb, konnten durch Modifikation

dieser Partikel mit einem Titan-Chelat Komplex tröpfchen- oder scheibenartige Überstrukturen gebildet werden.

Die Resultate dieser Arbeit eröffnen einige möglicherweise interessante Richtungen für weitere Forschungen. Mit einem geeigneten Versuchsaufbau für die in-situ Analytik, der eine höhere zeitliche Auflösung der Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie sowie zusätzlich UV-Vis Spektroskopie beinhaltet, könnten die bislang eher empirisch gefundenen optimalen Parameter für bestimmte Partikelsynthesen zielgerichteter ermittelt werden, sofern sich aus den Ergebnissen ein aussagekräftiges Modell entwickeln lässt. Ein kombinatorischer Ansatz bei der Variation der Oberflächenmodifikatoren könnte dienlich für eine zielgerichtete Kontrolle der Form und kristallinen Struktur einiger Nanopartikelsysteme sein. Orientiert gewachsene core-shell Partikel aus hart- und weichmagnetischen Materialien sind möglicherweise hilfreich bei der genaueren Untersuchung magnetischer Wechselwirkungen. Schließlich könnte der Mechanismus hinter der Ausbildung von Partikelüberstrukturen in einer tröpfchenartigen Titan-Chelat Matrix genutzt werden, um mittels Inkjet-Technik gezielt selbstassemblierte Nanopartikelsysteme drucken zu können.



A Ausgewählte FTIR-Spektren der in-situ Analytik

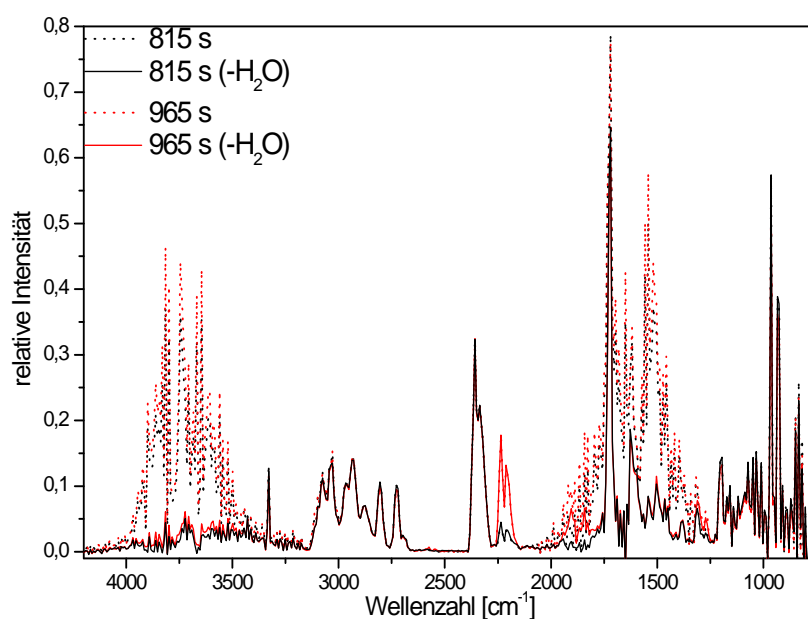


Abbildung 87: Beispielhafte Darstellung der Vorgehensweise bei der Auswertung der IR-Spektren: Zur Identifizierung der detektierten molekularen Verbindungen wird zunächst von den „Roh-Spektren“ ein jeweils gewichtetes Referenzspektrum von H₂O subtrahiert. Anschließend erfolgt der Vergleich mit Referenzspektren aus den Datenbanken. Bei Übereinstimmung werden die ermittelten Referenzspektren ebenfalls gewichtet und subtrahiert. So können sukzessive die einzelnen Verbindungen identifiziert werden.

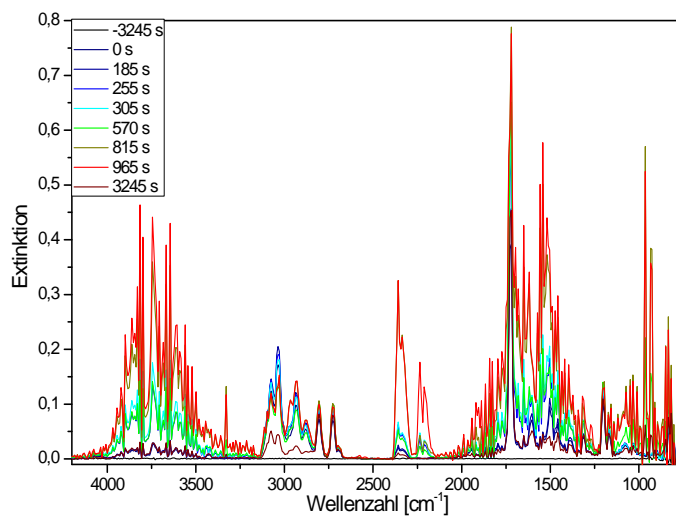
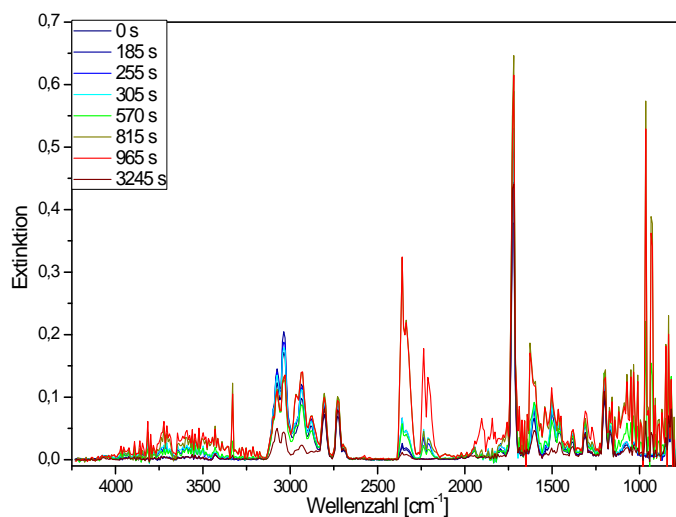
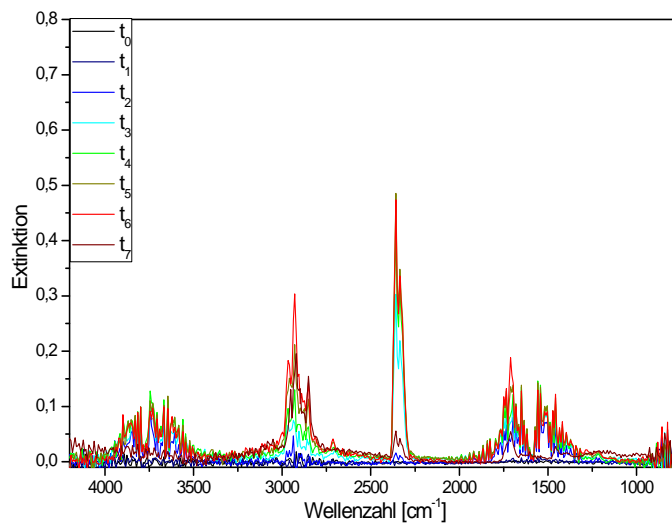


Abbildung 88: FTIR-Spektren der Partikelsynthese in Dibenzylether aufgenommen zu den Zeitpunkten $t_{-1} = -3245$ s bis $t_7 = 3245$ s, entsprechend den in der Übersichtsdarstellung angegebenen Zeitpunkten (Kap. 5.1.3).

Heißinjektionsmethode, Silbernitrat.



Gleiche FTIR-Spektren wie in der vorherigen Abbildung, nachdem jeweils das gewichtete Referenzspektrum von H₂O subtrahiert wurde. Dies ermöglicht eine deutlich einfachere Identifizierung der übrigen Substanzen.

Aufheizmethode, Silber-Oleat.

FTIR-Spektren der Partikelsynthese aus Silber-Oleat in Ölsäure zu den Zeitpunkten t_0 – t_7 . Diese entsprechen den im korrespondierenden Massenspektrum (Kap. 5.1.3) bezeichneten Zeitpunkten.

B Weitere Partikelsysteme

B.1 Thermische Zersetzung

B.1.1 Indiumoxid, In_2O_3

Indium-Oleat. Die Darstellung von Indium-Oleat erfolgt analog zur Silberoleat-Synthese, jedoch ohne Lichtausschluss. Da das Indium aufgrund seiner Oxidationszahl theoretisch drei Oleyl-Liganden besitzt, wird allerdings das molare Verhältnis von Natriumoleat zu Metallsalz von 1:1 auf 3:1 erhöht.

Chemikalie	Summenformel	CAS-Nr.	molare Menge	Masse	Volumen
In(III)chlorid	InCl_3	10025-82-8	1,00 mmol	0,22 g	-
Na-Oleat	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$	143-19-1	3,00 mmol	0,91 g	-
VE-Wasser	H_2O	7732-18-5	27,70 mmol	0,50 g	0,50 ml
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	64-17-5	34,30 mmol	1,58 g	2,00 ml
n-Hexan	C_6H_{14}	110-54-3	26,77 mmol	2,31 g	3,50 ml

Partikelsynthese. In einer typischen Synthese werden 0,388 g (1 mmol) $\text{In}(\text{OOC-C}_{17}\text{H}_{33})_3$ in 10 ml Tri-n-octylamin suspendiert und zu einem Gemisch aus 1,955 g Ölsäure (7 mmol), 535 mg Oleylamin (2 mmol) gegeben. Zum Entfernen von Sauerstoff und Wasser wird die Lösung für $t = 30$ min bei $T = 60\text{--}80^\circ\text{C}$ im Vakuum (10 torr) vorbehandelt und bei $T = 300^\circ\text{C}$ zersetzt. Die Suspension wird für $t = 60$ min auf dieser Temperatur gehalten, der Ansatz anschließend unter Inertgasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt und bei $T = -80^\circ\text{C}$ bis zur weiteren Verarbeitung im Gefrierschrank gelagert. Alternativ dazu werden die Partikel durch Zusatz von 50 ml Ethanol zu der noch warmen Lösung ausgefällt. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 10.000 g$ und mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol, wird überschüssiger Stabilisator entfernt. Die Partikel werden in Form eines blassgelben, wachsartigen Rückstandes erhalten.

Die Indiumoxid-Partikel weisen eine plättchenartige Morphologie mit Kantenlänge $l \approx 5 - 10$ nm auf. Die Dicke wurde nicht näher bestimmt, liegt aber vermutlich nur bei $h \sim 2$ nm. Auffällig ist, dass ungefähr $n = 5 - 20$ solcher Plättchen schuppenartig zusammengelagert sind und so eine blumenartige Morphologie ergeben, welche sich (vermutlich durch Kapillarkräfte beim Eintrocknen getrieben) zu

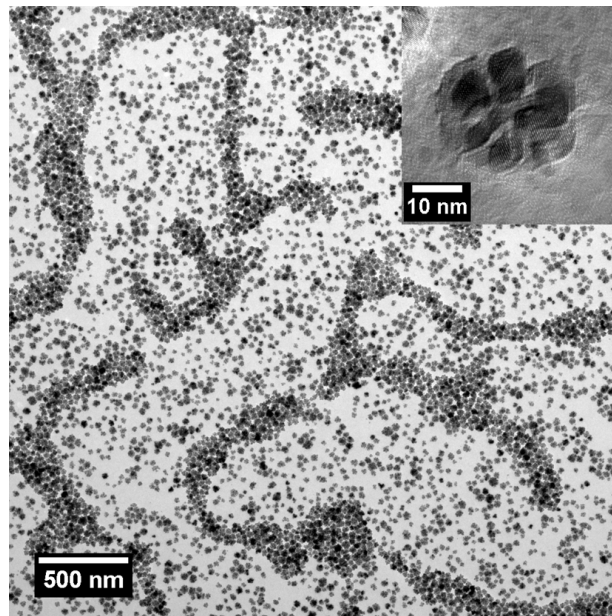


Abbildung 89: TEM-Aufnahme von Indiumoxid- „Nanoflowers“, deren Zusammensetzung aus einem Ensemble von Indiumoxid-Nanoplättchen bei höherer Vergrößerung (Inset) deutlich wird.

größeren, kettenartigen Strukturen zusammenfinden. Ähnliche Strukturen wurden bereits von Peng et al. bei der Darstellung mittels Indium-acetat ($\text{In}(\text{Ac})_3$) in Octadecen bei $T = 250^\circ\text{C}$ gefunden.¹⁷⁸ Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung mittels EDX deuten auf eine sauerstoffdefizitäre Indiumoxid-Verbindung hin.

B.1.2 Zinnoxid, SnO₂

Zinn-Oleat. Die Synthese von Zinn-Oleat erfolgt analog zur Silberoleat-Synthese, jedoch ohne Lichtausschluss. Da das hier verwendete Zinn(II) aufgrund seiner Oxidationszahl theoretisch zwei Oleyl-Liganden besitzt, wird allerdings das molare Verhältnis von Natriumoleat zu Metallsalz von 1:1 auf 2:1 erhöht.

Chemikalie	Summenformel	CAS-Nr.	molare Menge	Masse	Volumen
Zinn(II)chlorid	SnCl ₂	7772-99-8	1,00 mmol	0,19 g	-
Na-Oleat	C ₁₈ H ₃₃ NaO ₂	143-19-1	2,00 mmol	0,61 g	-
VE-Wasser	H ₂ O	7732-18-5	27,70 mmol	0,50 g	0,50 ml
Ethanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	34,30 mmol	1,58 g	2,00 ml
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	110-54-3	26,77 mmol	2,31 g	3,50 ml

Partikelsynthese. In einer typischen Synthese werden 0,388 g (1 mmol) Sn(OOC-C₁₇H₃₃)₂ in 10 ml Tri-n-octylamin suspendiert und zu einem Gemisch aus 1,955 g Ölsäure (7 mmol), 535 mg Oleylamin (2 mmol) gegeben. Zum Entfernen von Sauerstoff und Wasser wird die Lösung für $t = 30$ min bei $T = 60-80$ °C im Vakuum (10 torr) vorbehandelt und bei $T = 300$ °C zersetzt. Die Suspension wird für $t = 60$ min auf dieser Temperatur gehalten, der Ansatz anschließend unter Inertgasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt und bei $T = -80$ °C bis zur weiteren Verarbeitung im Gefrierschrank gelagert. Alternativ dazu werden die Partikel durch Zusatz von 50 ml Ethanol zu der noch warmen Lösung ausgefällt. Durch Abzentrifugieren bei $rcf = 10.000 g$ und mehrmaliges Waschen des Rückstandes mit 5-10 ml Ethanol, wird überschüssiger Stabilisator entfernt. Die Partikel werden in Form eines blassgelben, wachsartigen Rückstandes erhalten.

Die Zinnoxid-Partikel sind kristallin, mit ca. 2,5 nm mittlerem Durchmesser sehr klein und eher als Cluster oder Keime zu benennen. Offenbar ist die sterische Stabilisierung durch die Ölsäure und das Oleylamin nicht ausreichend, um die Partikel vor Koagulation zu schützen, wie aus den TEM-Untersuchungen hervorgeht.

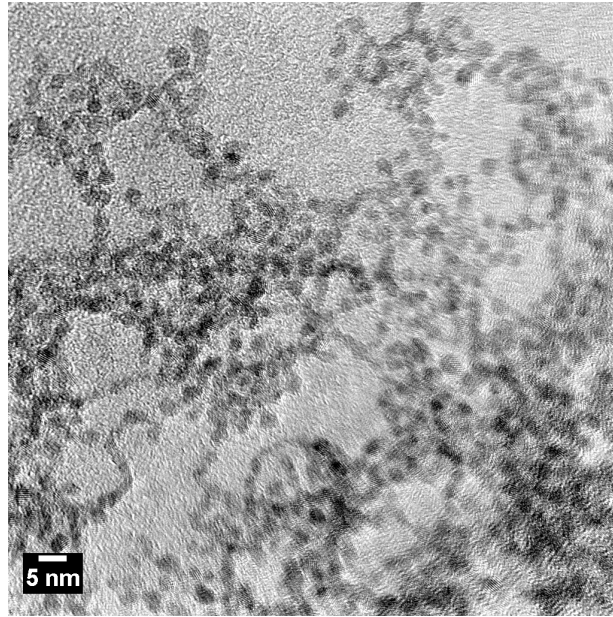


Abbildung 90: TEM-Aufnahme von kristallinen, sphärischen Zinnoxid-Nanopartikeln. Diese beginnen, kettenartige Strukturen auszubilden.

B.2 Reduktion im Wässrigen

Alternativ zu den Hochtemperaturmethoden zur Synthese monodisperser metallischer Nanopartikel wurde auch versucht, ebensolche durch chemische Reduktion im Wässrigen darzustellen. Ziel war es, Partikel für biomedizinische Zwecke und zellbiologische Untersuchungen herzustellen. Dafür müssen die Partikel in wässrigen Medien resuspendierbar und möglichst frei von giftigen oder gesundheitsschädlichen Verbindungen sein, weshalb auf Verwendung organischer Lösemittel und herkömmlicher Reduktionsmittel wie Borhydride verzichtet wurde. Zur Beeinflussung der Reaktionskinetik durch Stabilisierung der Metallionen, wurde die in der Biologie häufig eingesetzte Puffersubstanz TRIS (Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan, genauer: [2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol]) als Komplexbildner verwendet. Als Reduktionsmittel wurde Gerbsäure eingesetzt, eine bioverträgliche, hochmolekulare ($M = 1.701,22 \text{ g/mol}$) Verbindung (s. Anhang E). Die darin enthaltenen Catecholeinheiten sind für ihre reduzierenden Eigenschaften bekannt.^{179,180}

B.2.1 Silber, Ag

Darstellung der Silber-TRIS-Verbindung und der Silber-Partikelsynthese.

Für die Synthese nanoskaliger Silberpartikel im wässrigen Medium wird zunächst ein Silber-Amino-Komplex hergestellt. Dazu wird 1,0 mmol AgNO_3 in 10,0 ml H_2O gelöst. Parallel werden 2,12 mmol TRIS [2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol] in 10,0 ml H_2O gelöst und die Silbernitrat-Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Nach zwischenzeitlich leicht bräunlicher Einfärbung wird die Lösung wieder farblos. Für die Reduktion der Ag^+ -Ionen zu Ag^0 werden typischerweise 50 μmol Gerbsäure ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) in 20 ml H_2O gelöst und der silberhaltigen Lösung zugetropft. Die Bildung der Silberkeime startet bei Raumtemperatur spätestens 1 min nach Zugabe der Gerbsäure. Die Partikelbildung ist nach ca. 2 h im dynamischen Gleichgewicht.

Da die Reaktion langsam bei Raumtemperatur und in Wasser als Lösemittel abläuft, lässt sie sich leicht mittels UV-Vis Spektroskopie verfolgen (Abb. 91). Deutlich zu erkennen ist die Evolution der Plasmonenresonanzbande des Silbers bei ca. 410 nm. Einhergehend mit der Partikelbildung verschwindet die Bande bei 320 nm und es bilden sich zwei neue Peaks unterhalb 300 nm aus. Diese sind möglicherweise einer oxidierten Form der Gerbsäure zuzuordnen, deren aromatische Ringe prinzipiell in diesem Bereich absorbieren können.

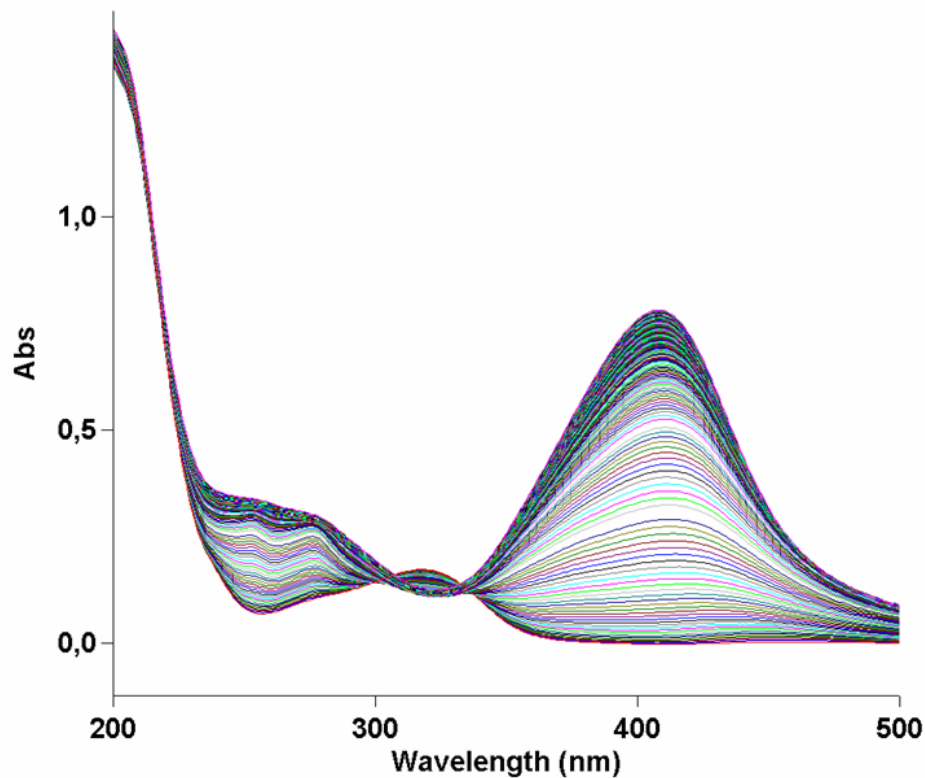


Abbildung 91: UV/Vis-Spektren: zeitliche Entwicklung der Keimbildung und des Partikelwachstums.

B.2.2 Gold, Au

Darstellung der Gold-TRIS-Verbindung und der Gold-Partikelsynthese.

Für die Synthese nanoskaliger Goldpartikel im wässrigen Medium wird zunächst eine Gold-Amino-Verbindung hergestellt. Dazu wird 1,0 mmol AuCl_3 in 10,0 ml H_2O gelöst. Parallel werden 3,18 mmol TRIS [2-Amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol] in 10,0 ml H_2O gelöst und die Goldchlorid-Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Für die Reduktion der Au^{3+} -Ionen zu Au^0 werden typischerweise 150 μmol Gerbsäure ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$) in 20 ml H_2O gelöst und der goldhaltigen Lösung zugetropft. Die Bildung der Goldkeime startet erst nach einer thermischen Aktivierung bei $T = 60^\circ\text{C}$ nach Zugabe der Gerbsäure.

Bei der Synthese entstehen Goldpartikel unterschiedlicher Morphologie (Abb.

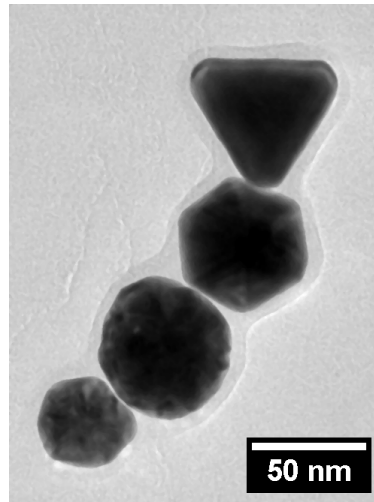


Abbildung 92: TEM-Abbildung von Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Morphologie. Deutlich zu erkennen ist die mehrere Nanometer dicke Umhüllung des Partikel-Ensembles mit einer kontrastarmen Schicht (vermutlich polymerisierte Gerbsäure).

92) mit Durchmessern im Bereich $30 \text{ nm} \leq \phi \leq 60 \text{ nm}$. Auffällig ist, dass diese selten isoliert vorliegen, sondern als Gruppen weniger Partikel, welche von einer mehrere Nanometer dicken, amorphen Hülle umgeben sind. Diese besteht vermutlich aus polymerisierten Gerbsäuremolekülen.

C Bildbearbeitung

Die sorgfältige Bearbeitung vieler TEM-Abbildungen im Rahmen dieser Arbeit ist von entscheidender Bedeutung für die Aussagekraft und Güte der bestimmten Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen. Ursächliches Problem bei der Auswertung ist der oft geringe Kontrastunterschied zwischen den Partikeln und dem amorphen Hintergrund des Kohlenstofffilms. Die Verwendung der Kontrastblende bei der Abbildung im TEM kann dieses Problem nur bedingt beheben. Für die automatische Auswertung der Größe und Form eines oder mehrerer Partikel, muss das Bild zunächst binarisiert werden. Bei der oft ungleichmäßigen Ausleuchtung des abgebildeten Bereichs mit dem Elektronenstrahl führt ein zu niedrig angesetzter Schwellenwert der Graustufe auch zur Erfassung von Teilen des schwächer ausgeleuchteten Hintergrundbereichs, während bei einem zu hohen Schwellenwert oft die „Ränder“ der Partikel abgeschnitten werden. Daher wurde die Grauwertverteilung des Hintergrundes in den TEM-Abbildungen generell mehrfach geglättet, wobei die dazu verwendeten Algorithmen, bzw. Parameter selbiger dem jeweiligen Bild angepasst wurden. Desweiteren wurde das Hintergrundrauschen entfernt und die Partikel zum Teil durch eine unscharfe Maskierung und weitere Bildbearbeitungsschritte in ihrem Kontrast gegenüber dem Hintergrund angehoben. Der Schwellenwert der Graustufe wurde generell manuell angepasst und die binarisierten Bilder mit den Originalen durch Überblenden verglichen. Erst bei hinreichend guter Übereinstimmung wurde die automatische Auswertung der Partikelgröße und Form gestartet. Bei der Wahl der zur Auswertung herangezogenen TEM-Aufnahmen wurde auf eine geeignete Vergrößerungsstufe geachtet. Durch die recht geringe Auflösung der CCD-Kamera des TEM ist bei zu gering gewählter Vergrößerung die Gefahr groß, die Messwerte aufgrund des diskreten (pixeligen) Charakters der einzelnen Partikel zu stark zu verfälschen. Eine sehr hohe Vergrößerungsstufe bietet hier zwar Vorteile, erlaubt aber nur die Erfassung einer geringen Partikelzahl pro Aufnahme. Dies führt zu einem größeren statistischen Fehler oder - falls jeweils mehrere Aufnahmen für die statistische Auswertung herangezogen werden - zu einem ungleich höheren Zeitaufwand bei der zuvor notwendigen Bildbearbeitung.

D Abkürzungen und Konstanten

S :Übersättigung

S_c :kritische Übersättigung

ΔG :Gibbsche freie Enthalpie

γ :freie Oberflächenenergie pro Einheitsfläche

$\Delta G\nu$:Änderung der freien Energie

R :universelle Gaskonstante

V_m :Molvolumen

r :Radius

r_c :kritischer Radius

ΔG_c :kritische freie Enthalpie

\dot{N} :Keimbildungsgeschwindigkeit

v :Wachstumsgeschwindigkeit

J :Monomerfluss

C, \bar{C} :Monomerkonzentration

M^L :Zahl der Monomere in Lösung

M^K :Zahl der im Kristall gebundenen Monomere

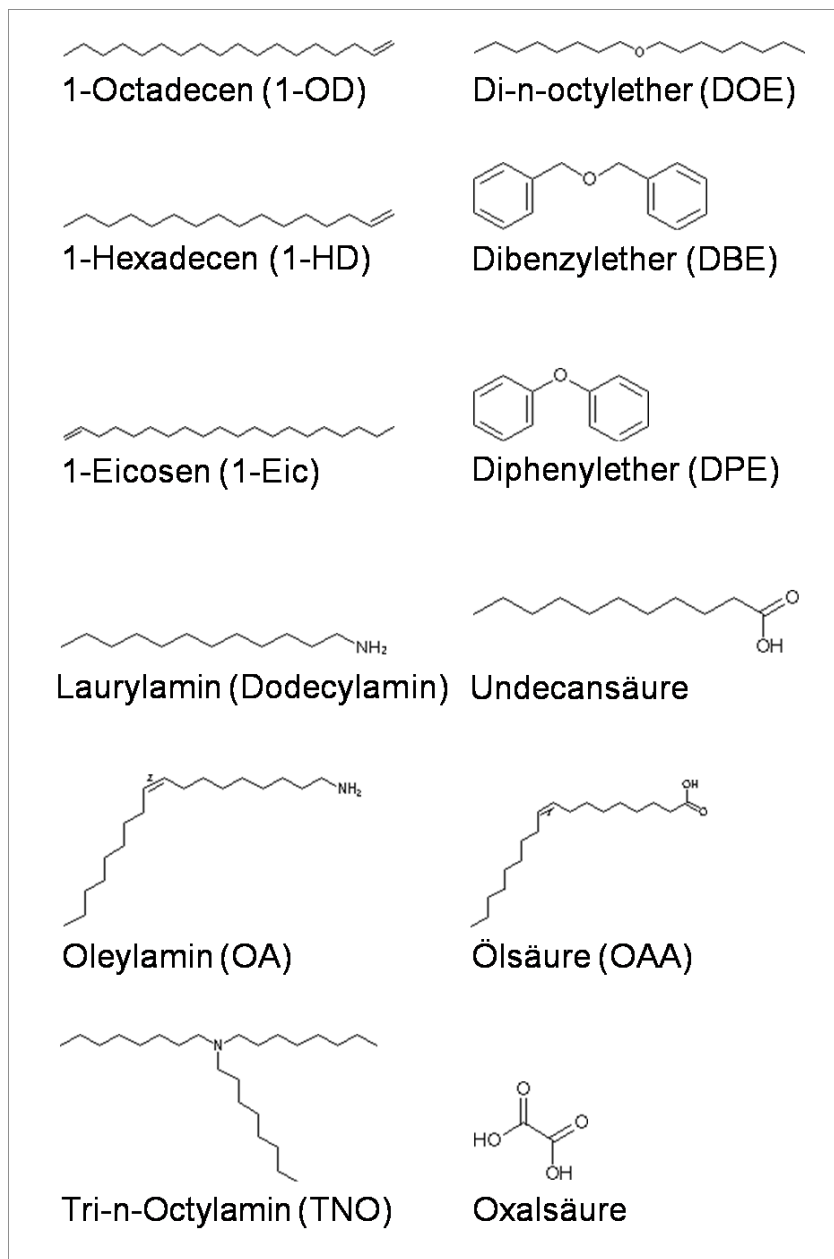
k_{Ab} :Geschwindigkeitskonstante der Abscheidung

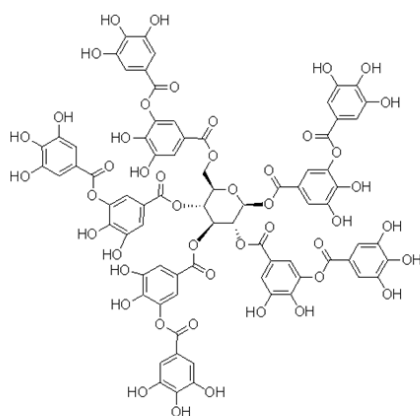
D :Diffusionskoeffizient

ϕ :Durchmesser

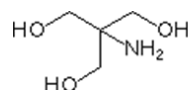
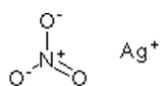
σ :Standardabweichung

E Strukturformeln einiger in dieser Arbeit eingesetzter Chemikalien

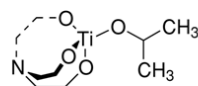
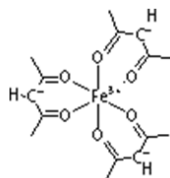




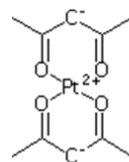
Gerbsäure

Tris(hydroxymethyl)-
aminomethan (TRIS)

Silbernitrat

Titan(IV)(triethanol-
aminato)-isopropoxid

Eisen(III)acetylacetonat



Platin(II)acetylacetonat

Literatur

- [1] N. Taniguchi. On the basic concept of nanotechnology. In *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*, Tokyo, 1974. Japan Society of Precision Engineering.
- [2] R. P. Feynman. There's Plenty of Room at the Bottom. In *Engineering and Science*, California Institute of Technology, 1960. American Physical Society.
- [3] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19):8706–8715, 1993.
- [4] A. P. Alivisatos. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13226–13239, 1996.
- [5] V.K. LaMer and R. H. Dinegar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11):4847–4854, 1950.
- [6] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 3 edition, 2004.
- [7] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science*, 30:545–610, 2000.
- [8] R. C. Garvie. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *Journal of Physical Chemistry*, 82(2):218–224, 1978.
- [9] H. Zhang and J. F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(15):3481–3487, 2000.
- [10] G. Schmid, N. Klein, B. Morun, and A. Lehnert. Two, four, five-shell clusters and colloids. *Pure Applied Chemistry*, 62(6):1175–1177, 1990.
- [11] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. Shafiqullin, I. Vezmar, and R. L. Whetten. Critical sizes in the growth of Au clusters. *Chemical Physics Letters*, 266(1-2):91–98, 1997.
- [12] V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske, and U. Banin. Size-dependent optical spectroscopy of a homologous series of CdSe cluster molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 123(10):2354–2364, 2001.

-
- [13] X. Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: Focusing of size distributions. *Journal of the American Chemical Society*, 120(21):5343–5344, 1998.
- [14] H. Reiss. The growth of uniform colloidal dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, 19(4):482–487, 1951.
- [15] M. Adachi and D. J. Lockwood. *Self-Organized Nanoscale Materials*, volume XVI. Springer, 2006.
- [16] D. L. Feldheim and C. A. Foss Jr. *Metal Nanoparticles Synthesis, Characterization, and Applications*. Marcel Dekker Inc., 2002.
- [17] J. H. Fendler. *Nanoparticles and Nanostructured Films*. Wiley-VCH, 1998.
- [18] D. Fiorani. *Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, volume XIV. Springer, 2005.
- [19] K. J. Klabunde. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley-Interscience, 2001.
- [20] J. W. Mullin. *Crystallization*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 4 edition, 2001.
- [21] R. C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley & Sons, 2000.
- [22] G. A. Ozin and A. C. Arsenault. *Nanochemistry*. RSC Publishing, 1 edition, 2005.
- [23] C. N. R. Rao, A. Müller, and A. K. Cheetham. *The Chemistry of Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications*, volume 1 & 2. Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [24] G. Schmid. *Nanoparticles: From Theory to Application*. Wiley-VCH, 2004.
- [25] G. Schmid. *Clusters and Colloids From Theory to Applications*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994.
- [26] T. Sugimoto. *Monodispersed Particles*. Elsevier, 2001.
- [27] L. Theodore. *Nanotechnology Basic Calculations for Engineers and Scientists*. Wiley-Interscience, 1 edition, 2006.
- [28] J. Zhang, Z. Wang, J. Liu, S. Chen, and G. Liu. *Self-Assembled Nanostructures*. Springer, 2002.

- [29] B. Zhou, S. Hermans, and G. A. Somorjai. *Nanotechnology in Catalysis*, volume 1 & 2. Springer, 2004.
- [30] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(1):60–103, 2009.
- [31] H. Cölfen and M. Antonietti. Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(35):5576–5591, 2005.
- [32] D. Astruc, F. Lu, and J. R. Aranzaes. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(48):7852–7872, 2005.
- [33] J. Park, J. Joo, G. K. Soon, Y. Jang, and T. Hyeon. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(25):4630–4660, 2007.
- [34] A. H. Lu, E. L. Salabas, and F. Schüth. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(8):1222–1244, 2007.
- [35] Y. W. Jun, J. S. Choi, and J. Cheon. Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45(21):3414–3439, 2006.
- [36] A. R. Tao, S. Habas, and P. Yang. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small*, 4(3):310–325, 2008.
- [37] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3):845–910, 2008.
- [38] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4):1025–1102, 2005.
- [39] E. E. Finney and R. G. Finke. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2):351–374, 2008.
- [40] C. De Mello Donega, P. Liljeroth, and D. Vanmaekelbergh. Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals. *Small*, 1(12):1152–1162, 2005.

- [41] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, and C. R. Kagan. Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):47–56, 2001.
- [42] I. Lisiecki. Size, shape, and structural control of metallic nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(25):12231–12244, 2005.
- [43] M. C. Daniel and D. Astruc. Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346, 2004.
- [44] D. L. Leslie-Pelecky. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chemistry of Materials Letters*, 8:1770–1783, 1996.
- [45] H. Cölfen and S. Mann. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. *Angewandte Chemie - International Edition*, 42(21):2350–2365, 2003.
- [46] J. D. Aiken III and R. G. Finke. A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 145(1-2):1–44, 1999.
- [47] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver. *Chemistry - A European Journal*, 11(2):454–463, 2005.
- [48] D. Philp and J. Fraser Stoddart. Self-assembly in natural and unnatural systems. *Angewandte Chemie - International Edition*, 35(11):1154–1196, 1996.
- [49] S. Sun. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. *Advanced Materials*, 18(4):393–403, 2006.
- [50] H. Alexander. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Studienbücher: Angewandte Physik. Teubner, 1997.
- [51] L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy*. Number 36 in Springer Series in Optical Sciences. Springer, 5 edition, 2008.
- [52] D. Shindo and K. Hiraga. *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*. Springer, 1998.
- [53] D. Shindo and T. Oikawa. *Analytical Electron Microscopy for Materials Science*. Springer, 2002.

- [54] D. B. Williams and C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, 1 edition, 1996.
- [55] D. A. Skoog and J. J. Leary. *Instrumentelle Analytik*. Springer, 1996.
- [56] S. Haussühl. *Kristallstrukturbestimmung*. Number 65. Weinheim: Physik-Verlag, 1979.
- [57] T. Sugimoto. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 28(C):65–108, 1987.
- [58] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine mixture. *Nano Letters*, 1(4):207–211, 2001.
- [59] J. Hambrock, R. Becker, A. Birkner, J. Weiß, and R. A. Fischer. A non-aqueous organometallic route to highly monodispersed copper nanoparticles using $[\text{Cu}(\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$. *Chemical Communications*, pages 68–69, 2002.
- [60] N. R. Jana and X. Peng. Single-phase and gram-scale routes toward nearly monodisperse Au and other noble metal nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 125:14280–14281, 2003.
- [61] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. E. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, and T. Hyeon. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials*, 3(12):891–895, 2004.
- [62] W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, and J. T. Park. Preparation and optical properties of highly crystalline, colloidal, and size-controlled indium oxide nanoparticles. *Advanced Materials*, 15(10):795–797, 2003.
- [63] W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, and V. L. Colvin. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts. *Chemical Communications*, 10(20):2306–2307, 2004.
- [64] J. Joo, H. B. Na, T. Yu, J. H. Yu, Y. W. Kim, F. Wu, J. Z. Zhang, and T. Hyeon. Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 125:11100–11105, 2003.
- [65] D. V. Talapin, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller. Evolution of an ensemble of nanoparticles in a colloidal solution: Theoretical study. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:12278–12285, 2001.

- [66] H. Langhals and H. Fischer. Die Bildung von Semibenzolen bei der Dimerisierung von Benzyl-Radikalen. *Chemische Berichte*, 111:543–553, 1978.
- [67] U. Lüning. *Organische Reaktionen*. Spektrum, 2 edition, 2007.
- [68] W. Walter, W. Francke, and H. Beyer. *Lehrbuch der Organischen Chemie*. S. Hirzel, 24 edition, 2004.
- [69] M. B. Simmons and M. T. Klein. Free-radical and concerted reaction pathways in dibenzyl ether thermolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 24(1):55–60, 1985.
- [70] M. M. O'Malley, M. A. Bennett, M. B. Simmons, E. D. Thompson, and M. T. Klein. Isotope labelling as a probe for free-radical reactions during dibenzyl ether thermolysis. *Fuel*, 64(7):1027–1029, 1985.
- [71] M. V. Canamares, J. V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, M. Castillejo, and M. Oujja. Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326(1):103–109, 2008.
- [72] *Der Siedepunkt bei Normaldruck sowie der Dampfdruck bei T=25 Grad Celsius wurden mit der Software ChemDraw berechnet und als theoretische Werte bei SciFinder Scholar abgefragt.*
- [73] *Die Daten der thermogravimetrischen Analysen von Oleyl-palmitamid und Stearyl-erucamid sind Herstellerangaben, ermittelt über das Anbieterverzeichnis von SciFinder Scholar.*
- [74] H. Wu, Y. Yang, and Y. C. Cao. Synthesis of colloidal uranium-dioxide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 128:16522–16523, 2006.
- [75] N. Shukla, C. Liu, P. M. Jones, and D. Weller. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 266(1-2):178–184, 2003.
- [76] L. M. Bronstein, X. Huang, J. Retrum, A. Schmucker, M. Pink, B. D. Stein, and B. Dragnea. Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation. *Chemistry of Materials*, 19(15):3624–3632, 2007.
- [77] M. Veith. Molecular precursors for (nano) materials - A one step strategy. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, (12):2405–2412, 2002.

- [78] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, and S. Hübner. Single-step preparation of nanocomposites. In *Materials Science Forum*, volume 386-388, pages 341–346, 2002.
- [79] M. Veith, N. Lecerf, S. Mathur, H. Shen, and S. Hübner. Incorporation of a binary alloy in an oxide matrix via single source precursor CVD process. *Chemistry of Materials*, 11(11):3103–3112, 1999.
- [80] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, and S. Hübner. Single-step preparation of nanosized ceramics and composites from metal-organic precursors. In *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, volume 23, pages 557–568, 2002.
- [81] M. Veith and A. Rammo. Metal centered molecules and their application in chemistry and physics. *Pure and Applied Chemistry*, 71(3):401–413, 1999.
- [82] S. Mathur, H. Shen, and M. Veith. Nanocrystalline bimetallic oxides from molecular precursors. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 20-21:118–126, 2004.
- [83] M. Veith, A. Altherr, N. Lecerf, S. Mathur, K. Valtchev, and E. Fritscher. Molecular precursor approach to nano-scaled ceramics and metal/metal oxide composites. *Nanostructured Materials*, 12(1):191–194, 1999.
- [84] M. Veith, S. Kneip, S. Faber, and E. Fritscher. Metal/metal oxide composites by single source precursor CVD. *Materials Science Forum*, 269-272(PART 1):303–306, 1998.
- [85] M. Veith, M. Haas, and V. Huch. Single source precursor approach for the sol-gel synthesis of nanocrystalline ZnFe_2O_4 and zinc-iron oxide composites. *Chemistry of Materials*, 17(1):95–101, 2005.
- [86] M. Veith. Precursorchemistry with metalalkoxides and their use for nano-scaled materials. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 222(2-3):287–305, 2008.
- [87] M. Yamamoto, Y. Kashiwagi, and M. Nakamoto. Size-controlled synthesis of monodispersed silver nanoparticles capped by long-chain alkyl carboxylates from silver carboxylate and tertiary amine. *Langmuir*, 22(20):8581–8586, 2006.
- [88] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage. Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89:206–216, 1987.

- [89] S. M. Tavender, S. A. Johnson, D. Balsom, A. W. Parker, and R. H. Bisby. The carbonate, CO_3 , in solution studied by resonance Raman spectroscopy. *Laser Chemistry*, 19:311–316, 1999.
- [90] V. V. Boldyrev. Thermal decomposition of silver oxalate. *Thermochimica Acta*, 388(1-2):63–90, 2002.
- [91] D. Dollimore and T. A. Evans. The thermal decomposition of oxalates. part 23. an isothermal kinetic study into the effect of the environmental atmosphere on the thermal decomposition of silver oxalate. *Thermochimica Acta*, 178(C):263–271, 1991.
- [92] A. Finch, P. W. M. Jacobs, and F. C. Tompkins. The decomposition of silver oxalate. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 2053–2060, 1954.
- [93] R. M. Haynes and D. A. Young. The effect of reactor irradiation on the thermal decomposition of silver oxalate. *Discussions of the Faraday Society*, 31:229–237, 1961.
- [94] A. G. Leiga. Decomposition of silver oxalate. II. kinetics of the thermal decomposition. *Journal of Physical Chemistry*, 70(10):3260–3267, 1966.
- [95] J. Y. Macdonald. The thermal decomposition of silver oxalate. Part I. experimental. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 832–838, 1936.
- [96] J. Y. Macdonald. The thermal decomposition of silver oxalate. Part II. theoretical. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 839–847, 1936.
- [97] J. Y. Macdonald. Thermal decomposition of silver oxalate. *Nature*, 137(3456):152–153, 1936.
- [98] J. Y. Macdonald. The temperature coefficient of the thermal decomposition of silver oxalate. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 273–274, 1937.
- [99] Y. U. I. Mikhailov, V. V. Boldyrev, and R. M. Belkina. Change in the thermal stability of silver oxalate due to additions of organic dyes- 2. *Kinetics and Catalysis*, 11(3 pt 1):501–507, 1970.
- [100] M. Rossberg, E. F. Khairtdinov, E. Linke, and V. V. Boldyrev. Effect of mechanical pretreatment on thermal decomposition of silver oxalate under nonisothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry*, 41(3):266–271, 1982.

- [101] F. C. Tompkins. The thermal decomposition of silver oxalate. *Transactions of the Faraday Society*, 44:206–216, 1948.
- [102] A.-L. Morel, S. I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, Ch. Labrugere, B. Chevalier, G. Deleris, C. Petibois, A. Brisson, and M. Simonoff. Sonochemical approach to the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles with tunable properties. *ACS Nano*, 2:847–856, 2008.
- [103] S. Anandan, F. Grieser, and M. Ashokkumar. Sonochemical synthesis of au-ag core-shell bimetallic nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:15102–15105, 2008.
- [104] J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin, and A. Gedanken. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods. *Langmuir*, 16:6396–6399, 2000.
- [105] D. Radziuk, D. Shchukin, and Helmuth Möhwald. Sonochemical design of engineered gold-silver nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:2462–2468, 2008.
- [106] Younan Xia and Naomi J. Halas. Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures. *MRS Bulletin*, 30(5):338–343, 2005.
- [107] E.K. Fields and S. Meyerson. Thermal and photochemical decomposition of silver carboxylates. *The Journal of Organic Chemistry*, 41(6):916, 1976.
- [108] L. P. Burleva, V. M. Andreev, and V. V. Boldyrev. Thermal decompositions of silver carboxylates. *Journal of Thermal Analysis*, 33(3):735–739, 1988.
- [109] R. G. R. Bacon, W. J. W. Hanna, and D. Stewart. Oxidation by persulphate. Part V. silver-catalysed oxidation of secondary aliphatic amines and α -aminoacids. *Journal of the Chemical Society C*, pages 1388–1389, 1966.
- [110] T. G. Clarke, N. A. Hampson, J. B. Lee, J. R. Morley, and B. Scanlon. Argentite oxide oxidations of organic compounds. *Tetrahedron Letters*, 9:5685–5688, 1968.
- [111] P. Capdevielle, A. Lavigne, D. Sparfel, J. Baranne-Lafont, Nguyen Kim Cuong, and M. Maumy. Mechanism of primary aliphatic amines oxidation to nitriles by the cuprous chloride - dioxygen - pyridine system. *Tetrahedron Letters*, 31:3305–3308, 1990.

- [112] S. G. Sudrik, T. Maddanimath, N. K. Chaki, S. P. Chavan, S. P. Chavan, H. R. Sonawane, and K. Vijayamohanan. Evidence for the involvement of silver nanoclusters during the wolff rearrangement of α -Diazoketones. *Organic Letters*, 5:2355–2358, 2003.
- [113] K. Jang, S. Y. Kim, K. H. Park, E. Jang, S. Jun, and S. U. Son. Shape-controlled synthesis of silver sulfide nanocrystals by understanding the origin of mixed-shape evolution. *Chemical Communications*, pages 4474–4476, 2007.
- [114] N. Wiberg, E. Wiberg, and A. F. Holleman. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 102 edition, 2007.
- [115] H. Hofmeister. Forty years study of fivefold twinned structures in small particles and thin films. *Crystal Research and Technology*, 33:3–25, 1998.
- [116] M. E. Gruner, G. Rollmann, P. Entel, and M. Farle. Multiply twinned morphologies of FePt and CoPt nanoparticles. *Physical Review Letters*, 100(8):087203, 2008.
- [117] S.A. Nepijko, H. Hofmeister, H. Sack-Kongehl, and R. Schlögl. Multiply twinned particles beyond the icosahedron. *Journal of Crystal Growth*, 213:129–134, 2000.
- [118] B. Rellinghaus, O. Dmitrieva, and S. Stappert. Destabilization of icosahedral structures in FePt multiply twinned particles. *Journal of Crystal Growth*, 262:612–619, 2004.
- [119] P. Claus and H. Hofmeister. Electron microscopy and catalytic study of silver catalysts: Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:2766–2775, 1999.
- [120] J. C. Parlebas. Electronic and magnetic properties of dilute transition clusters in noble (or transition) metals. *Journal of Low Temperature Physics*, 19(3-4):317–339, 1975.
- [121] M. J. Buerger. The genesis of twin crystals. *American Mineralogist*, 30:469–482, 1945.
- [122] A. L. Mackay. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, 15:916–918, 1962.
- [123] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus. The quantum mechanics of larger semiconductor clusters ("quantum dots"). *Annual Review of Physical Chemistry*, 41(1):477–496, 1990.

- [124] G. Schmid. Large clusters and colloids. metals in the embryonic state. *Chemical Reviews*, 92(8):1709–1727, 1992.
- [125] G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, and T. Sawitowski. Current and future applications of nanoclusters. *Chemical Society Reviews*, 28(3):179–185, 1999.
- [126] M. P. Pileni. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature Materials*, 2(3):145–150, 2003.
- [127] M. P. Pileni. Control of the size and shape of inorganic nanocrystals at various scales from nano to macrodomains. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(26):9019–9038, 2007.
- [128] M. Maillard, S. Giorgio, and M. P. Pileni. Silver nanodisks. *Advanced Materials*, 14(15):1084–1086, 2002.
- [129] M. Maillard, S. Giorgio, and M. P. Pileni. Tuning the size of silver nanodisks with similar aspect ratios: Synthesis and optical properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(11):2466–2470, 2003.
- [130] D. Ingert and M. P. Pileni. Limitations in producing nanocrystals using reverse micelles as nanoreactors. *Advanced Functional Materials*, 11(2):136–139, 2001.
- [131] V. Germain, A. Brioude, D. Ingert, and M. P. Pileni. Silver nanodisks: Size selection via centrifugation and optical properties. *Journal of Chemical Physics*, 122(12):1–8, 2005.
- [132] A. Filankembo, S. Giorgio, I. Lisiecki, and M. P. Pileni. Is the anion the major parameter in the shape control of nanocrystals? *Journal of Physical Chemistry B*, 107(30):7492–7500, 2003.
- [133] A. Brioude and M. P. Pileni. Silver nanodisks: Optical properties study using the discrete dipole approximation method. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(49):23371–23377, 2005.
- [134] V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, and M. P. Pileni. Stacking faults in formation of silver nanodisks. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(34):8717–8720, 2003.
- [135] C. C. Yang and S. Li. Size-dependent phase stability of silver nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(42):16400–16404, 2008.

- [136] N. M. Rosengaard and H. L. Skriver. Calculated stacking fault energies of elemental metals. *Physical Review B*, 47:12865–12873, 1993.
- [137] K. Abe, T. Hanada, T. Yamaguchi, H. Takiguchi, H. Nagasawa, M. Nakamoto, and K. Yase. Two-dimensional arrangement of silver nanoparticles on water surface. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 322:173–178, 1998.
- [138] K. Abe, T. Hanada, Y. Yoshida, N. Tanigaki, H. Takiguchi, H. Nagasawa, M. Nakamoto, T. Yamaguchi, and K. Yase. Two-dimensional array of silver nanoparticles. *Thin Solid Films*, 327-329(1-2):524–527, 1998.
- [139] S. C. Glotzer and M. J. Solomon. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nature Materials*, 6(8):557–562, 2007.
- [140] L. M. Liz-Marzán and P. Mulvaney. The assembly of coated nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(30):7312–7326, 2003.
- [141] M. M. Maye, I. I. S. Lim, J. Luo, Z. Rab, D. Rabinovich, T. Liu, and C. J. Zhong. Mediator-template assembly of nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 127(5):1519–1529, 2005.
- [142] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, and J. Israelachvili. The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. *Nature Materials*, 7(7):527–538, 2008.
- [143] P. A. Kralchevsky and N. D. Denkov. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 6(4):383–401, 2001.
- [144] Y. Lalatonne, J. Richardi, and M. P. Pileni. Van der waals versus dipolar forces controlling mesoscopic organizations of magnetic nanocrystals. *Nature Materials*, 3(2):121–125, 2004.
- [145] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, C. B. Murray, A. V. Titov, and P. Král. Dipole - Dipole interactions in nanoparticle superlattices. *Nano Letters*, 7(5):1213–1219, 2007.
- [146] N. Shukla, J. Ahner, and D. Weller. Dip-coating of FePt nanoparticle films: Surfactant effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276(SUPPL. 1):e1349–e1351, 2004.
- [147] X. W. Teng and H. Yang. Effects of surfactants and synthetic conditions on the sizes and self-assembly of monodisperse iron oxide nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 14(4):774–779, 2004.

- [148] D. Weller and A. Moser. Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording. *IEEE Transactions on Magnetism*, 35(6):4423–4439, 1999.
- [149] M. Nakaya, M. Kanehara, and T. Teranishi. One-pot synthesis of large fept nanoparticles from metal salts and their thermal stability. *Langmuir*, 22:3485–3487, 2006.
- [150] D. C. Berry and K. Barmak. L1₀ ordered intermetallics for ultrahigh density magnetic recording media: Phase formation and the role of alloy chemistry and composition. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 980, pages 131–142, 2007.
- [151] K. E. Elkins, T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng, S. Sun, Y. Ding, and Z. L. Wang. Ultrafine FePt nanoparticles prepared by the chemical reduction method. *Nano Letters*, 3(12):1647–1649, 2003.
- [152] S. Navaladian, C. M. Janet, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, and R. P. Viswanath. A facile room-temperature synthesis of gold nanowires by oxalate reduction method. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(38):14150–14156, 2007.
- [153] A. E. Romanov, T. Wagner, and M. Rühle. Coherent to incoherent transition in mismatched interfaces. *Scripta Materialia*, 38:869–875, 1998.
- [154] A. P. Sutton and R. W. Balluffi. *Interfaces in crystalline materials*. Oxford Press, 1995.
- [155] G. Dehm, C. Scheu, and R. Raj M. Rühle. Growth and structure of internal Cu/Al₂O₃ and Cu/Ti/Al₂O₃ interfaces. *Acta Materialia*, 46:759–772, 1998.
- [156] A. E. Romanov and T. Wagner. On the universal misfit parameter at mismatched interfaces. *Scripta Materialia*, 45:325–331, 2001.
- [157] W. Weiss and M. Ritter. Metal oxide heteroepitaxy: Stranski-Krastanov growth for iron oxides on Pt(111). *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59(7):5201–5213, 1999.
- [158] L. J. Lauhon, M. S. Gudlksen, D. Wang, and C. M. Lieber. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420(6911):57–61, 2002.
- [159] A. M. Smith, A. M. Mohs, and S. Nie. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain. *Nature Nanotechnology*, 4(1):56–63, 2009.

- [160] B. Jeyadevan, A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji. Towards direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. *Journal of Applied Physics*, 93(10 2):7574–7576, 2003.
- [161] B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. J. Djayaprawira, M. Tsunoda, and M. Takahashi. Direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 42(4 A):L350–L352, 2003.
- [162] H. Loc Nguyen, L. E. M. Howard, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, I. M. Ross, A. Serres, H. Bürckstümmer, and J. S. O. Evans. Synthesis of monodispersed fcc and fct FePt/FePd nanoparticles by microwave irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 15(48):5136–5143, 2005.
- [163] J. Wang, J. Qiu, T. A. Taton, and B. Kim. Direct fabrication and assembly of highly ordered L1₀ phase FePt nanoparticles. In *INTERMAG 2006 - IEEE International Magnetism Conference*, page 560, San Diego, CA, 2006.
- [164] T. Iwamoto, K. Matsumoto, Y. Kitamoto, and N. Toshima. Direct synthesis of fct-structured FePt nanoparticles at low temperature with assistance of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone). *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(2):564–567, 2007.
- [165] M. Aslam, L. Fu, S. Li, and V. P. Dravid. Silica encapsulation and magnetic properties of FePt nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290(2):444–449, 2005.
- [166] A. T. Heitsch, D. K. Smith, R. N. Patel, D. Ress, and B. A. Korgel. Multifunctional particles: Magnetic nanocrystals and gold nanorods coated with fluorescent dye-doped silica shells. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(7):1593–1602, 2008.
- [167] C. Hyun, D. C. Lee, B. A. Korgel, and A. D. Lozanne. Micromagnetic study of single-domain FePt nanocrystals overcoated with silica. *Nanotechnology*, 18(5):055704, 2007.
- [168] D. C. Lee, F. V. Mikulec, J. M. Pelaez, B. Koo, and B. A. Korgel. Synthesis and magnetic properties of silica-coated FePt nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(23):11160–11166, 2006.
- [169] V. Salueirino-Maceira, M. A. Correa-Duarte, and M. Farle. Manipulation of chemically synthesized FePt nanoparticles in water: Core-shell silica/ FePt nanocomposites. *Small*, 1(11):1073–1076, 2005.

- [170] S. C. Tsang, C. H. Yu, H. Tang, Y. He, V. Castelletto, I. W. Hamley, T. Narayanan, C. C. H. Lo, and K. Tam. Assembly of centimeter long silica coated FePt colloid crystals with tailored interstices by magnetic crystallization. *Chemistry of Materials*, 20(14):4554–4556, 2008.
- [171] Q. Yan, A. Purkayastha, T. Kim, R. Kröger, A. Base, and G. Ramanath. Synthesis and assembly of monodisperse high-coercivity silica-capped FePt nanomagnets of tunable size, composition, and thermal stability from microemulsions. *Advanced Materials*, 18(19):2569–2573, 2006.
- [172] C. H. Yu, N. Caiulo, C. C. H. Lo, K. Tam, and S. C. Tsang. Synthesis and fabrication of a thin film containing silica-encapsulated face-centered tetragonal FePt nanoparticles. *Advanced Materials*, 18(17):2312–2314, 2006.
- [173] M. Zhang, B. L. Cushing, and C. J. O’Connor. Synthesis and characterization of monodisperse ultra-thin silica-coated magnetic nanoparticles. *Nanotechnology*, 19(8):085601, 2008.
- [174] B. A. Jones, J. D. Dutson, K. O’Grady, B. J. Hickey, D. Li, N. Poudyal, and J. P. Liu. Magnetic properties of FePt nanoparticles annealed with NaCl. *IEEE Transactions on Magnetism*, 42:3066–3068, 2006.
- [175] D. Li, N. Poudyal, V. Nandwana, Z. Jin, K. Elkins, and J. P. Liu. Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing. *Journal of Applied Physics of Metals and Metallography*, 99, 2006.
- [176] J. R. Liu, K. Elkins, D. Li, V. Nandwana, and N. Poudyal. Phase transformation of FePt nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetism*, 42:3036–3041, 2006.
- [177] M. Suda, M. Nakagawa, T. Iyoda, and Y. Einaga. Reversible photoswitching of ferromagnetic FePt nanoparticles at room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 129(17):5538–5543, 2007.
- [178] A. Narayanaswamy, H. Xu, N. Pradhan, M. Kim, and X. Peng. Formation of nearly monodisperse In₂O₃ nanodots and oriented-attached nanoflowers: Hydrolysis and alcoholysis vs pyrolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31):10310–10319, 2006.
- [179] T. H. James. The site of reaction in direct photographic development. *The Journal of Chemical Physics*, 14:536–539, 1946.

-
- [180] Z. Jurasekova, A. Torreggiani, M. Tambab, S. Sanchez-Cortesa, and J. V. Garcia-Ramos. Raman and surface-enhanced Raman scattering (SERS) investigation of the quercetin interaction with metals: Evidence of structural changing processes in aqueous solution and on metal nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 918:129–137, 2009.