

**Chemische Wege zur Herstellung
metallischer und oxidischer Nanopartikel:
Charakterisierung und
Oberflächenmodifikation**

Dissertation

zur Erlangung des Grades des
Doktors der Naturwissenschaften

der

Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von

Dipl. Chem. Christian Cavelius

2009

Tag des Kolloquiums
Dekan
Prüfungsvorsitzender
Berichterstatter

22.06.2009
Prof. Dr. S. Diebels
Prof. Dr. C.-M. Lehr
Prof. Dr. S. Mathur
Prof. Dr. M. Veith
Dr. S. Stucky

Diese Dissertation wurde am Leibniz-Institut für Neue Materialien, Saarbrücken in der Abteilung CVD/PVD-Technologie im Zeitraum zwischen Januar 2004 und Oktober 2008 in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur durchgeführt.

*Meinen Eltern
und Vera
gewidmet*

An dieser Stelle gilt mein ganz besonderer Dank *Herrn Prof. Dr. Sanjay Mathur* für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten, sowie für die gewährte Unterstützung und Freiheit meiner Forschungstätigkeit. Seine Diskussionsbereitschaft und Aufgeschlossenheit für neue Ideen waren stets eine Bereicherung für mich.

Ebenso gilt mein herzlicher Dank *Herrn Prof. Dr. Michael Veith* für die gewährte Unterstützung in Theorie und Praxis und das gute Arbeitsklima.

Besonders herzlich möchte ich hier *Herrn Dipl.-Phys. Karsten Moh* für die fruchtbare Zusammenarbeit und HRTEM-Untersuchung der hergestellten Partikel danken. Seine Unterstützung und Bereitschaft bei der Interpretation der Ergebnisse waren, neben manch unterhaltsamen Smalltalk stets eine große Hilfe und haben sehr zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Ebenso gilt mein Dank Frau Dr. Annette Kraegeloh für die freundliche Unterstützung und stetige Ermutigung beim Schreiben dieser Arbeit.

Für die Durchführung von HRTEM - Aufnahmen danke ich *Herrn Dr. Hao Shen*, *Herrn Rudolf Karos* und *Frau Dr. Grobelsek* danke ich für die hervorragende Betreuung des Equipments zur Durchführung der XRD-Messungen und ihre Geduld.

Frau Dr. Petra Herbeck-Engel danke ich für die Messung der FTIR-Spektren und die kompetente Hilfe bei der Auswertung derselben.

Für vielfache Hilfe bei technischen Fragestellungen und deren Umsetzung danke ich dem Werkstatt-Team von *Herrn Dipl.-Ingenieur Dietmar Servas*, speziell *Herrn Dipl.-Ingenieur Herbert Beermann* und *Herrn Uwe Magar*.

Ebenso gilt mein herzlicher Dank *Prof. Dr. Enio Lima* für die Durchführung der SQUID- und Mössbauermessungen und die schöne Zeit in Sao Paulo und Paris.

Der gesamten ehemaligen Arbeitsgruppe bin ich für die offene Atmosphäre und die allseitige Hilfsbereitschaft dankbar. Speziell *Gabi, Jessi, Nicole, Eva und Sven* danke ich herzlich für ihre Freundschaft und die vielen schönen Stunden. Sven gilt zudem mein Dank für die vielen konstruktiven Anmerkungen beim Schreiben der Arbeit.

Den beiden Korrekturlesern *Hannelore und Manfred Bieg* gilt ein besonderer Dank für die geduldige und schnelle Korrektur mancher orthographischer Schnitzer.

Ganz herzlich danke ich schließlich meiner Familie, insbesondere *meinen Eltern Waltraud und Helmut Cavelius*, meinen Brüdern *Jörg und Thorsten*, sowie meiner Freundin *Vera*, die mich während meines Studiums und der Dissertation sehr unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vi
Zusammenfassung	viii
Abstract	ix
1 Einleitung und Stand der Technik	2
1.1 Grundlagen zur Herstellung monodisperser Systeme	4
1.2 Chemische Herstellungsmethoden	15
2 Synthese magnetischer Nanopartikel aus Metallalkoxiden	26
2.1 Untersuchungen zur Herstellung von Magnetit aus $Fe(O^tBu)_3$	27
2.2 Untersuchungen zur Senkung der Pyrolysetemperatur heteroleptischer Eisencarboxylate	50
2.3 Magnetische Untersuchung zur Herstellung von $FeOOH$ -Nanopartikeln	72
2.4 Untersuchungen zur Herstellung von Cobaltferrit aus $CoFe_2(O^tBu)_8$.	82
3 Synthese von Nanopartikeln aus Metallcarboxylaten	92
3.1 Monometallische Systeme aus $Fe_2(C_2O_4)_2 \cdot 6 H_2O$	93
3.2 Bimetallische Systeme aus $Ag_2Pt(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	142

4	Untersuchungen zur Oberflächenmodifikation oxidischer Partikel	182
4.1	Ergebnisse zur Untersuchung der aus Eisenalkylcarboxylaten erhaltenen Partikel	185
4.2	Zusammenfassung	200
4.3	Darstellung nanokristalliner TiO ₂ - Stäbchen	201
5	Zusammenfassung und Ausblick	208
6	Experimentalteil und Analysemethoden	216
6.1	Messmethoden	216
6.2	Allgemeine Arbeitstechniken und Methoden	221
6.3	Vorstufen zur Herstellung oxidischer Partikel	222
6.4	Herstellung der Nanopartikel	226
	Literaturverzeichnis	232
	A Magnetische Nanopartikel	257
	B Eigenschaften der Eisenoxide	264
	Abbildungsverzeichnis	271
	Tabellenverzeichnis	284
	Curriculum Vitae	286

Zusammenfassung

Der erste Abschnitt der Arbeit gibt eine kurze Einführung zu Synthese und Eigenschaften von Nanopartikeln. Im zweiten Kapitel wird auf die Herstellung und Charakterisierung einer Reihe verschiedener Eisenoxide auf Basis der monometallischen Vorstufe $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ eingegangen. Die hohe Reaktivität des Alkoholates wurde zur Fällung in Wasser in Öl-Mikroemulsionen ausgenutzt. Das amorphe Pulver wurde unter Zusatz verschiedener Additive im Temperaturbereich zwischen 175°C - 250°C hydrothermal nachbehandelt. Im zweiten Teil des Kapitels wurde neben verschiedenen heteroleptischen Eisen-alkoholaten zusätzlich die heterobimetallische Verbindung $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ hergestellt und thermisch im hochsiedenden Lösemittel zersetzt. Der dritte Teil beschäftigt sich vornehmlich mit der Synthese und thermischen Zersetzung verschiedener monometallischer ($\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, FeC_2O_4) und hetero(bi)metallischer Oxalate ($\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) in Hinblick auf den Einfluss der Precursorzusammensetzung auf Phase und Morphologie. Abschließend werden die Ergebnisse der IR-Spektroskopie für Ölsäure- und 10-Undecansäure modifizierte Partikel diskutiert, die zeigen, dass es möglich ist eine funktionelle Endgruppe vom Ausgangsmaterial in das Endmaterial zu übertragen.

Abstract

The first Chapter gives a short review of the synthesis and properties of nanoparticles. The second chapter discusses the preparation of iron oxide nanoparticles with $Fe(O^tBu)_3$ as the monometallic precursor. The high reactivity of this alkoxide compound was used to precipitate amorphous iron oxide particles from water-in-oil (w/o) microemulsions. The amorphous powders were treated under hydrothermal conditions in the temperature range between 175 - 250°C to induce crystallization. Further $Fe(O^tBu)_3$ was used to prepare mixed precursors by ligand exchange and acid-base reaction of oleic acid with the alkoxide ligands of the precursor. The decomposition behaviour of the mixed precursors and of a single-source compound $CoFe_2(O^tBu)_8$ was examined for possible applications in particle synthesis by decomposition in high boiling solvents. In the Following chapter monometallic ($Fe_2(C_2O_4)_2$, FeC_2O_4) and heterobimetallic ($Ag_2Pt(C_2O_4)_2$) oxalates were synthesised and used for the preparation of nanoparticles with a narrow size distribution. Finally the results of FTIR spectroscopic measurements on oleic acid and 10-undecylenic acid coated particles are discussed. These show that it is possible to transfer the bifunctional group from different starting materials into the final product.

Einleitung und Stand der Technik

In den letzten beiden Jahrzehnten haben sich mit dem verstärkten Aufkommen der Nanotechnologie auch die Möglichkeiten zur Nutzung funktioneller nanoskaliger Materialien drastisch erweitert. Die Vielzahl neuer und interessanter Anwendungsmöglichkeiten, die durch die Nanotechnologie eröffnet werden, bieten ein riesiges Feld für verstärkte Forschung bezüglich Synthese und Eigenschaftsmodulation neuartiger Funktionswerkstoffe.¹⁻¹⁹

Die Nanotechnologie als solche zeichnet sich dadurch aus, dass viele physikalische und chemische Eigenschaften auf nanoskaligem Niveau durch ihre Größe beeinflusst werden, sowie neue Effekte auftreten, welche völlig neue Nutzungsmöglichkeiten eröffnen. Das berühmteste Beispiel welches häufig zur Darstellung der größenabhängigen Eigenschaften von nanoskaligen Systemen genutzt wird, stellen die sogenannten Quantum-Dots dar, deren Bandlücke sich größenabhängig einstellen lässt. Über den gesamten sichtbaren Bereich lässt sich ein relativ scharfer Emissionspeak feststellen, weshalb QDs im Bereich optischer Applikationen eingesetzt werden.²⁰

Darüber hinaus kann auch eine direkte Wechselwirkung der Nanopartikeloberfläche mit der Umgebung stattfinden, welche Reaktivität und chemische Eigenschaften

des Materials beeinflusst. Je geringer die Teilchengröße, desto größer ist der Volumenanteil der innerhalb der Grenzflächen lokalisierten Atome. Typischerweise werden Teilchen im Größenbereich von 1 bis 100 nm als Nanopartikel bezeichnet.

Abbildung 1.1 zeigt die Entwicklung des Oberflächenanteils der Atome in einem hypothetischen Festkörper. Geht man davon aus, dass die Größe eines Atoms zwischen 0.1 und 0.5 nm beträgt, so lässt sich erkennen, dass ab einer Größe von ca. 10 nm Atome an den Grenzflächen einen beträchtlichen Volumenanteil des Materials bilden. Unterhalb von 3 nm sind fast alle Teilchen an der Oberfläche lokalisiert. Die Nanotechnologie stellt dadurch eine interdisziplinäre Fachrichtung an der Grenze von Physik, Chemie, Biologie und Werkstoffwissenschaften dar. Sie bewegt sich dabei an der Grenze zwischen Molekül und makroskopischem Festkörper.

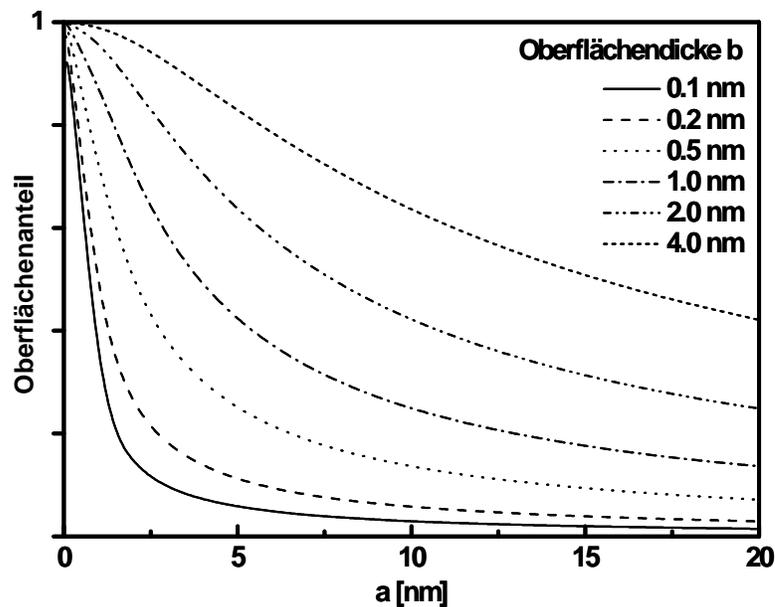


Abbildung 1.1: Volumenanteil der an der Partikeloberfläche lokalisierten Atome in Abhängigkeit von Teilchengröße und einer hypothetischen Oberflächendicke zwischen 0.1 nm und 4 nm.

Durch die hohe Oberfläche sind diskrete Nanopartikel zu einer Reihe von Reaktionen fähig, die man beim entsprechenden Bulkmaterial nicht beobachten kann.

Nanoskalige Eisen- oder Nickelpartikel oxidieren in stark exothermer Reaktion bereits nach wenigen Augenblicken an Luft²¹⁻²³. Die Reaktivität bzw. die Zugänglichkeit für chemische Reaktionen korreliert dabei eher mit dem Verhalten von Molekülen, als mit der Reaktivität makroskopischer Festkörper. Nanomaterialien sind aus diesen Gründen ideale Bausteine zur Herstellung von Systemen und Anwendungen, die eine genaue Einstellung der physikochemischen Eigenschaften benötigen. Gerade in den letzten Jahren werden deshalb verstärkt Anstrengungen unternommen diese Materialien kostengünstig und reproduzierbar herzustellen. Nutzen aus der verstärkten Forschung im Bereich der Nanotechnologie ziehen dabei fast alle Natur- und Ingenieurwissenschaften.

Das folgende Kapitel gibt einen kleinen Überblick der für die Arbeit notwendigen Grundlagen und soll zum besseren Verständnis der durchgeführten Arbeiten dienen, wobei anfangs auf die Limitierung der verschiedenen bekannten Herstellungsmethoden eingegangen wird um die Motivation zur Durchführung der hier vorgestellten Arbeiten zu erläutern.

1.1 Grundlagen zur Herstellung monodisperser Systeme

Die Herstellung von Nanopartikeln kann grundsätzlich über eine große Anzahl von Methoden erfolgen. Der Einfachheit halber kann man diese unterteilen in die sogenannten "Top-Down und "Bottom-UpVerfahren.²⁴ Logischerweise kann man einen nanoskaligen Festkörper zum einen durch sukzessive Verkleinerung (Top-Down) eines makroskopischen Festkörpers erzeugen oder zum anderen durch Aufbau aus atomaren und molekularen Bausteinen und Clustern.

Mittels beider Wege lassen sich Nanopartikel erhalten, allerdings zeigen über Top-Down-Verfahren hergestellten Partikel häufig eine breite Dispersion bezüglich der Teilchengröße und sind daher für Anwendungen und Grundlagenforschung, in denen monodisperse Systeme benötigt werden nur eingeschränkt nutzbar. Aus diesem Grund wird auf diese Verfahren im Folgenden nicht weiter eingegangen. Häufig wird die Herstellung von Nanomaterialien nach dem Bottom-Up-Verfahren mit dem LEGO-Prinzip verdeutlicht²⁵⁻²⁸. Die kleinste zur Phasenbildung verwendete Einheit dient hierbei als Legostein, aus dem der gesamte Festkörper im Folgenden zusammengesetzt wird. Die beiden Verfahren sind in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.

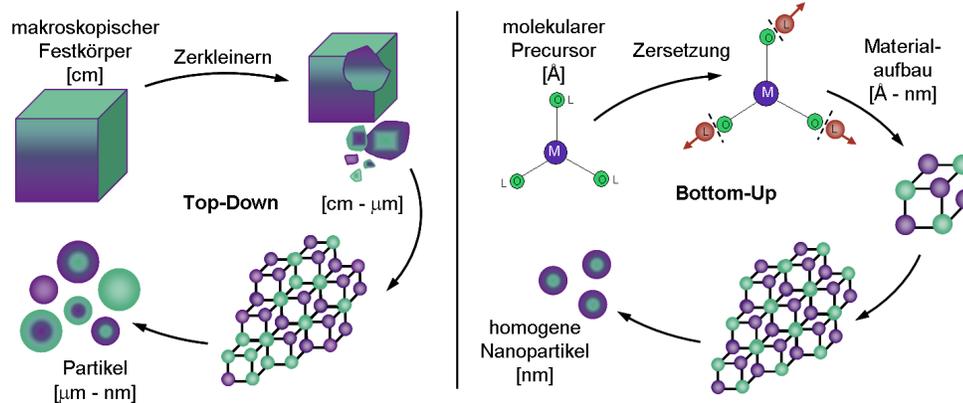


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Bottom-Up und Top-Down Verfahrens

Ein kürzlich von *Talapin* veröffentlichter Perspektivartikel fasst das Prinzip und die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet schön zusammen.²⁹ Dabei wird vor allem auf die Bildung von Überstrukturen, ausgehend von monodispersen Systemen eingegangen; diese eröffnet eine Fülle neuer Anwendungen, da zum Beispiel im Bereich der Speichertechnologie auf die aufwändige lithographische Erzeugung der Nanostrukturen verzichtet werden kann.

In diesem Kontext wird zukünftig monodispersen magnetische Nanopartikel ei-

ne besondere Rolle zukommen.³⁰⁻³³ Die Dispersität der hergestellten Systeme ist für diesen Fall von entscheidender Bedeutung, da eine hohe Dispersität ($\sigma_r > 5\%$) die Selbstorganisation der Nanopartikel zu 2- bzw. 3-dimensionalen Strukturen erschwert. Zukünftig ist daher mit steigenden Anforderungen an die Qualität der Nanopartikel zu rechnen. Mittlerweile findet sich sowohl zur Herstellung nanokristalliner sphärischer Partikel,³⁴ als auch von Nanostäbchen und -drähten^{35,36} eine Reihe von Publikationen und Reviewartikeln. Dabei spielen im Bereich der Bottom-Up-Synthese zunehmend vor allem nicht-hydrolytische Methoden wie die thermische Zersetzung, sowie die Amino- bzw. Alkoholyse eine besondere Rolle, da sich über diese Verfahren bevorzugt sehr monodisperse kristalline Teilchen erzeugen lassen. Dabei können sowohl metallische, oxidische und Halbleiterpartikel in relativ guten Ausbeuten erhalten werden.

In homogenen Lösungen sind ein kontrolliertes Wachstum von Nanopartikeln, sowie eine homogene Nukleation der Phase wichtige Hauptfaktoren um monodisperse Systeme zu erhalten. Die *Keimbildung* ist der erste Schritt jeglicher lösungs-basierter Methode und findet nur statt, wenn in der Lösung eine Übersättigung der phasenbildenden Ionen, Moleküle oder Cluster vorliegt. Eine Übersättigung und Keimbildung kann dabei mittels verschiedener Verfahren erzeugt werden. Prinzipiell wandelt man zum Erzeugen einer Übersättigung eine lösliche Vorstufe, in wässriger Lösung zum Beispiel ein Metallion, mittels chemischer oder sonstiger Methoden in eine schwerer-lösliche Komponente, z.B. das entsprechende Metall um. Im Falle der thermischen Zersetzung ist der Vorgang dabei die Erzeugung phasenbildender Fragmente durch Pyrolyse der organometallischen Ausgangsverbindung. Jeglicher Überschuss des gelösten Stoffes oberhalb seiner Sättigungskonzentration führt dabei zur Phasenbildung. Erste Arbeiten dazu wurden bereits von *LaMer und Dinegar* 1950 veröffent-

licht,³⁷ welche zuerst den Begriff der sogenannten *Burst nucleation* oder das *Prinzip der schlagartigen Keimbildung* prägten und entwickelten.

Durch die Zersetzung verschiedener Hydrosole im Aerosolverfahren konnten Schwefelpartikel in enger Größenverteilung erhalten werden. Die Erklärung hierzu liegt in der Partikelbildung während des Prozesses. Durch zeitlich extrem schnell verlaufende Bildung der Nukleationskeime werden Partikel erhalten, die einer gleichen Wachstumszeit unterworfen wurden. Durch Anpassung der Prozeßparameter können über die schlagartige Keimbildung innerhalb des gesamten Systems Dispersität, sowie Partikelgröße sehr schön eingestellt werden. Dabei ist vornehmlich darauf zu achten Keimbildung und Partikelwachstum voneinander zu trennen. Ist dies nicht der Fall entstehen während des Prozesses neue Keime, die sukzessive bis zum Abbau der Übersättigung weiterwachsen; da jedoch anfangs schon Keime gebildet wurden, erhält man disperse Systeme.³⁸⁻⁴⁰ Dies ist der Grund dafür, dass der in der Materialwissenschaft häufig zur Pulverherstellung genutzte Sol-Gel-Prozeß zur Synthese monodisperser Partikel nur selten genutzt werden kann. Die Keimbildung verläuft über einen relativ langen Zeitraum und führt durch Kondensation zudem zur Vernetzung der Partikel untereinander.⁴¹

Der thermodynamische Hintergrund warum Keimbildung ab einem bestimmten Punkt einsetzt, liegt begründet in einer zu hohen freien Gibbs-Energie des Systems. Eine Lösung, deren Konzentration einen bestimmten Wert übersteigt, muss seine freie Energie verringern. Dies geschieht primär dadurch, dass energieärmere Zwischenstufen aus dem zugrundeliegenden Monomer gebildet werden. Die Bezeichnung Monomer definiert hier die kleinste zur Phasenbildung eingesetzte Baueinheit. Mit Einsetzen der Segregation kommt es zur Reduktion der Gibbs-Energie ΔG_V , für die gilt: $\Delta G_V = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \frac{C-C_0}{C_0})$, dabei ist C die Konzentration der Lösung, C_0 die

Löslichkeit, k die Boltzmannkonstante, T die Temperatur in Kelvin, Ω das Atomvolumen. ΔG_V ist dabei die Änderung der freien Energie beim Übergang zwischen der Vorstufe in Lösung und dem Einheitsvolumen des Festkörperkristalls für $(r \rightarrow \infty)$.⁴²

Definiert man die Übersättigung σ als den Quotienten $\frac{(C-C_0)}{C_0}$, so erhält man für ΔG_V :

$$\Delta G_V = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (1.1)$$

Übersteigt C die Löslichkeit, so nimmt die Gibbs-Enthalpie negative Werte an, was in der spontanen Nukleation des Systems resultiert. Für sphärische Partikel mit dem Radius r und dem Volumen $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ mit dem Radius r definiert man die volumenorientierte Energieänderung $\Delta\mu_V$ durch

$$\Delta\mu_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V \quad (1.2)$$

Da sowohl Bulkmaterial und Oberfläche einen Beitrag zur Keimbildungsenthalpie leisten, setzt sich ΔG aus dem Oberflächenterm $\Delta\mu_s$ und dem Beitrag des Festkörpers $\Delta\mu_V$ zusammen.

$$\Delta G = \Delta\mu_V + \Delta\mu_s \quad (1.3)$$

Für den Oberflächenterm gilt:

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (1.4)$$

wobei γ die Oberflächenenergie pro Einheitszelle darstellt. Damit gilt

$$\Delta G = \Delta\mu_V + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.5)$$

Die Oberflächenenergie γ ist immer positiv, wohingegen ΔG_V negativ bleibt solange eine Lösung übersättigt ist. Abbildung 1.3 zeigt die graphische Darstellung der Gibbsenergie in Abhängigkeit vom Radius.

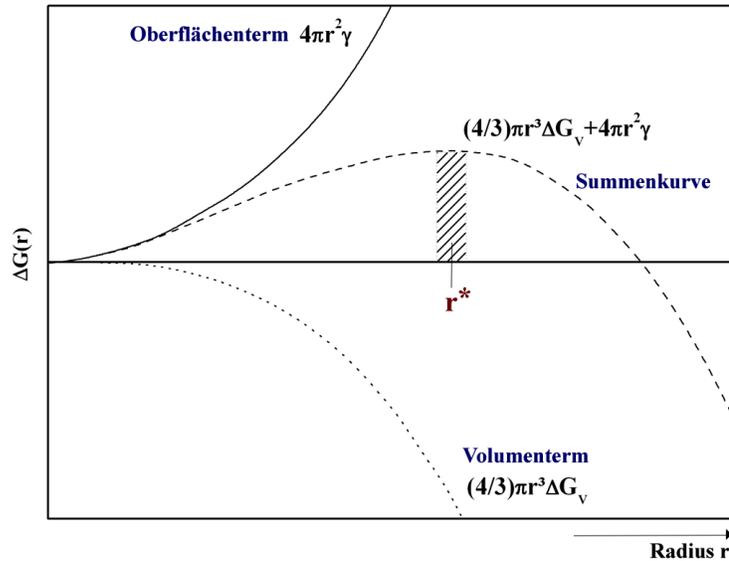


Abbildung 1.3: Gibbsenergie als eine Funktion des Teilchenradius r und Beitrag des Volumen- und Oberflächenanteils zur Summenkurve

Die Beiträge des Volumenterms $\Delta\mu_v$, sowie des Oberflächenterms $\Delta\mu_s$ sind hier zu einer Summenkurve zusammengefasst. Aufgrund der entgegengerichteten unterschiedlichen Beiträge der beiden Terme erhält man für einen bestimmten Radius ein Maximum der freien Energie. Keime, welche während des Partikelwachstums entstehen müssen einen bestimmten Radius r^* überschreiten, andernfalls gehen die Keime wieder in Lösung. Für Teilchen mit Radius $r > r^*$ wird dagegen ein kontinuierliches Wachstum eintreten. Durch Minimierung der Gibbs-Energie (setze $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$) erhält man den kritischen Radius r^* und die kritische freie Nukleationsenergie ΔG^* . Um

einen homogenen Nukleationsprozeß zu erreichen müssen Teilchen diesen kritischen Radius und Energie überwinden.^{43,44}

Für r^* und ΔG^* ergibt sich

$$r^* = \frac{(-2\gamma)}{(\Delta G_V)} \quad (1.6)$$

$$\Delta G^* = 16\pi\gamma^3/3(\Delta G_V)^2 \quad (1.7)$$

ΔG ist temperaturabhängig; das Maximum der Summenkurve verschiebt sich mit steigender Temperatur zu kürzeren Radien hin, das heißt die Keimbildungs- oder Nukleationsrate nimmt mit steigender Temperatur zu, da die Keime einen geringeren kritischen Radius erreichen müssen.

Nimmt man an, dass die Veränderung der Partikelzahl gleichzeitig als Nukleationsrate gesetzt werden kann, so kann die Arrhenius-Gleichung durch Einsetzen von ΔG_V umgeschrieben werden zu:

$$\frac{dN}{dt} = A \exp\left[\frac{\Delta G_V}{kT}\right] = A \exp\left[\frac{16\pi\gamma^3 V_m^3}{3k^3 T^3 N_A^2 (\ln \sigma)^2}\right] \quad (1.8)$$

Die Nukleationsrate R_N lässt sich berechnen nach

$$R_N = \frac{[C_0 kT \cdot \exp(\frac{-\Delta G^*}{kT})]}{(3\pi\lambda^3\eta)} \quad (1.9)$$

η ist die Viskosität der Lösung, λ der Keimbildungsradius. Im Zähler stehende Variablen wie die Temperatur T , sowie die initiale Sättigungskonzentration C_0 erhöhen zusammen mit einer geringen Viskosität die Keimbildungsrate. Abbildung 1.4 zeigt nach LaMer den Zusammenhang zwischen Keimbildung, Partikelwachstum und Dispersität des erhaltenen Systems. In Phase I erfolgt keine Keimbildung obwohl die

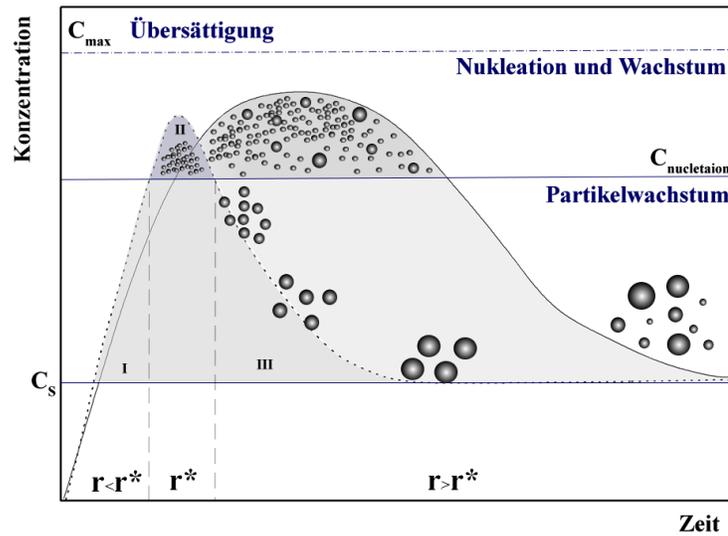


Abbildung 1.4: Schematische Illustration des Keimbildungsprozesses und des Partikelwachstums

kritische Wachstumskonzentration überschritten wird. Die Energiebarriere zur Bildung stabiler Nuklei ist zu hoch. Mit steigender Konzentration und Übersättigung der Lösung kann die kritische freie Keimbildungsenergie überwunden werden. Mit der Bildung stabiler Keime in Phase II verringert sich ΔG und Partikelwachstum setzt ein. Das Partikelwachstum setzt sich mit unterschreiten der kritischen Keimbildungskonzentration $C_{nucleation}$ ohne die Bildung neuer Keime solange fort bis die kritische Wachstumskonzentration C_s unterschritten wird und das System seinen Gleichgewichtszustand mit $\Delta G = 0$ erreicht. Je länger die Keimbildungszeit überschritten wird, desto größer wird die Dispersität des Systems. Um wirklich monodisperse Systeme zu erhalten ist ein möglichst scharfer Nukleationspeak (*Single Nucleation Burst*) über eine möglichst kurze Zeitspanne daher besonders wichtig. Die Initialkonzentration C_0 sollte hier besonders hoch gehalten werden. Der Nachteil der in diesem Ka-

pitel gemachten Betrachtungen ist die schwere Zugänglichkeit der Parameter γ und ΔG . In der Regel wird angenommen, dass die Parameter für das gewählte System konstant sind. Allerdings wird für nanoskalige Systeme eine starke Größenabhängigkeit der freien Energie und Oberflächenenergie festgestellt. Teilchengrößenverteilung und Morphologie hängen zudem von der Kinetik des darauf folgenden Prozesses ab. Darüber hinaus findet man zumindest für CdSe- und CdS- Halbleiterstrukturen bestimmte Clustergrößen, die bevorzugt gebildet werden.^{45,46} Im Endeffekt bedarf es noch verstärkter Forschung um für kompliziertere Systeme gültige Modelle anhand der Messwerte herzuleiten.

Warum molekülbasierte Vorstufen? Zur Materialsynthese bieten Molekülbasierende Vorstufen einige Vorteile und können zur Herstellung metallischer oder oxidischer Phasen verwendet werden und haben in den Materialwissenschaften eine lange Tradition.⁴⁷⁻⁶⁷ Typischerweise sind diese Verbindungen meist Komplexe aus kationischem oder neutralem Metallzentrum umgeben von einer definierten Anzahl neutraler oder anionischer Liganden. Die Stärke der Metall - Ligand - Bindung bestimmt dabei vornehmlich das Zersetzungsverhalten der Vorstufe. Je labiler oder reaktiver die Bindung ist, desto einfacher lässt sich die Substanz zersetzen, so dass eine definierte Keimbildung erreicht werden kann. Metall-organische Vorstufen, welche alle phasenbildenden Elemente enthalten, werden in der Literatur als *Single-Source - Precursoren* bezeichnet. Geringe Nuklearität und geringes Molekulargewicht der Komplexvorstufe ermöglichen die Synthese hochreiner Vorstufen durch Sublimation oder Destillation in Verbindung mit verringerter Kristallisationstemperatur. Die Reduktion der Kristallisationstemperatur lässt sich durch verkürzte Diffusionswege erklären, da die phasenbildenden Elemente bereits auf molekularer Ebene miteinander verknüpft sind. Prinzipiell müssen daher nur die organischen Ligandanteile abgespal-

ten oder substituiert und die molekularen Cluster auf geringer Distanz miteinander verknüpft werden.⁶⁸ Gerade für komplexere Materialien ist diese Vorgehensweise von Vorteil und ermöglicht unter Umständen die Herstellung metastabiler Materialien, welche bei thermodynamisch kontrollierter Reaktionsführung nicht erhalten werden können.^{28, 65, 69–71}

In der Literatur wurden von *Park et al.* die Synthese monodisperser Cadmiumselenide ausgehend von der molekularen Vorstufe $[\text{Cd}(\text{SeR}_2)]$ mit $\text{R}=(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ beschrieben.⁷² Neben der hohen Reproduzierbarkeit ist der Hauptvorteil dieser Verbindung die verringerte Toxizität der schwermetallhaltigen Vorstufe aufgrund der geringeren Volatilität verglichen mit der Verwendung hochflüchtiger Dimethylcadmiumverbindungen im Rahmen einer Mehrkomponentensynthese (*Multi-Source Methode*). Das Konzept der Verwendung von Single-Source Vorstufen ist aus den oben genannten Gründen daher für die Materialsynthese vielseitig anwendbar. So beschreiben *Mathur et al.* ausgehend von molekularen Vorstufen die Herstellung phasenreinen CoAl_2O_4 aus $\text{Co}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ mittels einer Mikroemulsionstechnik, welche wässrige Micellen als Nano- oder Mikroreaktoren zur kontrollierten Hydrolyse der Ausgangsverbindung verwendet um die binäre Cobaltaluminatphase zu erhalten⁷³. Für Bariumzirkonat liefert die Verwendung einer Vorstufe wie bereits erwähnt durch Verkürzung der Diffusionswege eine Reduktion der Sintertemperatur auf 800°C zur Herstellung kristalliner BaZrO_3 Phase.⁷⁰

Neben den genannten Vorteilen besitzen molekulare Vorstufen jedoch einige Nachteile. Gerade für großtechnische Anwendungen ist die Synthese (aus) teure(r)n Vorstufen nicht immer praktikabel, da diese je nach Reaktivität und Toxizität der Edukte und Produkte ein aufwendiges Arbeiten unter Schutzgas nötig machen. Meist gilt daher, je geringer die Substanzmenge und je höher die Anforderungen an die Reinheit der Produkte, desto wirtschaftlicher wird die Nutzung metallorganischer Vorstufen

im industriellen Maßstab. Darüber hinaus kann die hohe Reaktivität der Precursoren zur Synthese monodisperser Nanopartikel von Nachteil sein, da häufig protische Stabilisatoren wie Ölsäure⁷⁴ verwendet werden müssen um eine Agglomeration der Kristallite zu verhindern. Je nach Reaktionsführung kann die Reaktivität der Vorstufe bei Anwesenheit von Ölsäure jedoch auch von Vorteil sein. So berichten Roca und Morales⁷⁵ von einer Senkung der Pyrolysetemperatur bei Einsatz von Ölsäure ausgehend von den Vorstufen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{acac})_3$ acac=Acetylacetonat was zu kleineren Partikeln führt. Durch Protolyse kann es deshalb zu einer Reihe von Nebenreaktionen kommen, welche die Qualität (Dispersität, Teilchengröße, Phase) des hergestellten Materials beeinflussen.

Dies zeigt, dass es wichtig ist durch gezielte chemische Modifikation der Vorstufe Einfluss auf Zersetzungsverhalten, Reaktivität und Löslichkeit zu nehmen um die oben angeführten Beschränkungen der Single-Source Methode zu überwinden. Basizität, sterisches Profil des Liganden und die Stärke der Metall-Ligand Bindung sind einige der Hauptansatzpunkte um durch chemisches Design gezielt die Vorstufeneigenschaften beeinflussen zu können. Im folgenden Kapitel sind nun einige chemische Herstellungsmethoden zur Synthese von Nanopartikeln nach dem Bottom-Up Verfahren aufgeführt, wobei besonders Bezug auf thermische Verfahren genommen wird, welche als Methode der Wahl den Hauptteil dieser Arbeit darstellen.

1.2 Chemische Herstellungsmethoden

Zum besseren Überblick wird hier zunächst eine tabellarische Zusammenstellung einiger ausgewählter Herstellungsmethoden für Nanopartikel gezeigt und im weiteren speziell auf einige der Verfahren eingegangen, welche in die nasschemischen Verfahren, sowie Verfahren in aprotischen Lösemitteln eingeteilt wurden.

Tabelle 1.1: Synthesemethoden für Nanopartikel

Method	Vorstufe	Material	d[nm]	Lit.
Elektrochemisch	Fe / TOAB	γ -Fe ₂ O ₃	3-8, 20-30	76,77
Laserpyrolyse	Fe(CO) ₅ , O ₂	γ -Fe ₂ O ₃	<10	78,79
Biologisch	FeCl ₃ / FeSO ₄ AgNO ₃	γ -Fe ₂ O ₃ Ag	50* 25 ±12	80,81 82
Fällung	FeCl ₃	Fe ₃ O ₄	4-43	83
Reduktion	AgNO ₃	Ag	1-100**	84
	Ag ₂ [Pd(C ₂ O ₄) ₂]	Ag ₂ Pd	5-12	85
Thermische Zersetzung	Fe(CO) ₅	Fe, FeO, Fe ₃ O ₄ , γ -Fe ₂ O ₃	5- 40	86-88
	Fe(Cup) ₃	γ -Fe ₂ O ₃	≤ 20	89
	Fe(acac) ₃	Fe ₃ O ₄	3-20	90
	Fe(OLA) ₃	γ -Fe ₂ O ₃	≤ 30	91
Review-Artikel				
Metalle	Preparation of monodispersed metal particles			92
	The chemistry of transition metal colloids			93
Eisenoxide	Chemical Synthesis of magnetic nanoparticles			94
	Chemically prepared magnetic nanoparticles			95

TOAB = Tetraoctylammoniumbromid, Cup = N-Nitrosophenylhydroxylamine, AcAc = Acetylacetonat, OLA = Oleat *Cluster, zusammengesetzt aus 5-7 nm Partikeln, **Partikel bis zum makroskopischen Festkörper möglich

1.2.1 Nasschemische Verfahren

Da eine große Menge an synthetischen Methoden existiert, die auf den eben gemachten Grundlagen aufbauen, können nicht alle Methoden vorgestellt werden. Übliche Top-down beziehungsweise Bottom-Up Methoden wie Kugelmahlen^{96–99}, physikalische Gasphasenabscheidung¹⁰⁰, Aerosolprozesse^{101–110} und Elektrodeposition^{111,112} sollen hier außer acht gelassen werden. In der Regel sind chemische Methoden typische Bottom-Up Verfahren. Hier soll nun auf einige dieser Methoden eingegangen werden. Chemische Methoden lassen sich nochmals in nasschemische Verfahren, sowie Synthese in aprotischen Medien einteilen. Die meisten nasschemischen Syntheseansätze beruhen auf der *Fällung*^{113–120} oder im Falle metallischer Phasen der *Reduktion* der chemischen Vorstufe in Lösung.^{121–128} Durch Beeinflussung von Druck, Temperatur und pH-Wert können viele Phasen^{116,117} und Morphologien^{129–131} erhalten werden. Bis auf wenige, gut dokumentierte Systeme wie zum Beispiel die Eisenoxidspinelle^{132–135} sind die erhaltenen Pulver jedoch meist von geringer Kristallinität und bedürfen einer thermischen Nachbehandlung,^{136,137} wobei der thermische Nachbehandlungsschritt und die vorherige Trocknung meist jedoch Einfluss auf Agglomeration und Dispersität der Produkte haben.¹³⁸ Klarer Vorteil wässriger Methoden, vor allem für biologische Anwendungen ist allerdings die gute Funktionalisierbarkeit der erhaltenen Nanopartikel. Einen schönen Überblick zur Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel für biomedizinische Zwecke findet sich im Reviewartikel von Berry und Curtis.¹ So sind im Fall magnetischer Oxide meist die Oberflächen ohne einen zusätzlichen stripping-Schritt direkt funktionalisierbar. Stripping bezeichnet hierbei die Entfernung unerwünschter Liganden, welche stark an die Oberfläche binden und für weitere Reaktionen passivieren. Kompliziertere grenzflächenkontrollierte Verfahren wie die Mikroemulsionsmethode erlaubt die Herstellung nanoskaliger Par-

tikel geringer Dispersität durch Zusatz oberflächenaktiver Substanzen in Verbindung mit der kontrollierten Reaktion innerhalb der Micellen.^{139–143} Auf diese Art konnte Klambunde monodisperse Cobalt-Nanopartikel in enger Größenverteilung zwischen 1.8 und 4.4 nm durch Reduktion von Cobalt(II)salzen mit NaBH₄ in reversen Micellen erhalten.¹⁴⁴ Eine Reihe von Übergangsmetallkolloiden wie Silber¹⁴⁵ und Kupfer¹⁴⁶ wurde zudem durch *Pileni et al.* innerhalb der letzten Dekade erfolgreich synthetisiert. Dabei kann durch Zusatz von Additiven als Templat sowohl Größe und Morphologie der Partikel variiert werden.^{131, 147, 148} Meist werden langkettige amphiphile Moleküle wie Didocyldimethylammoniumbromid verwendet, welche gleichzeitig als Mikroreaktor und Stabilisator agieren.^{147–151} Die Mikroemulsionsmethode an sich besitzt allerdings auch viele immanente Nachteile. Da die meisten Emulsionsformulierungen bei höheren Temperaturen nicht stabil sind, muss meist bei Raumtemperatur gearbeitet werden, was die entsprechenden Anwendungsfelder limitiert.^{152, 153} Darüber hinaus existiert eine fast unüberschaubare Menge an weiteren Verfahren und Systemen auf die nun nicht weiter eingegangen wird.

1.2.2 Reaktionen in aprotischen Lösemitteln

Vom Aspekt der Herstellung monodisperser Systeme bieten Verfahren in aprotischen Lösemitteln die meisten Vorteile. Zum einen kann bei höheren Temperaturen gearbeitet werden, zum anderen sind nicht-hydrolytische Methoden meist weniger aufwendig kinetisch zu kontrollieren, da diese auf der kontrollierten Zersetzung metall-organischer Vorstufen beruhen und eine zeitlich begrenzte Keimbildung thermisch gut steuerbar ist.^{86, 154–161} Die beiden häufigsten nicht-hydrolytischen Methoden sind: (a) die sogenannte Heating-Up Methode, bei der die Vorstufe im Lösemittel vorgelegt wird und zusammen mit dem Lösemittel hochgeheizt wird. Monodisperse Partikel werden dann erhalten, wenn Nukleation und Keimwachstum aufgrund

des Zersetzungsverhaltens der Vorstufe getrennt ablaufen. (b) die Hot-Injection Methode, welche auf dem bereits diskutierten Konzept der schlagartigen Keimbildung nach *LaMer* beruht. Die Menge der Publikationen, welche auf den beiden genannten Verfahren beruhen ist sehr groß, wobei im folgenden Abschnitt einige bekannte Literaturmethoden vorgestellt werden sollen um einen kleinen Überblick zu vermitteln.

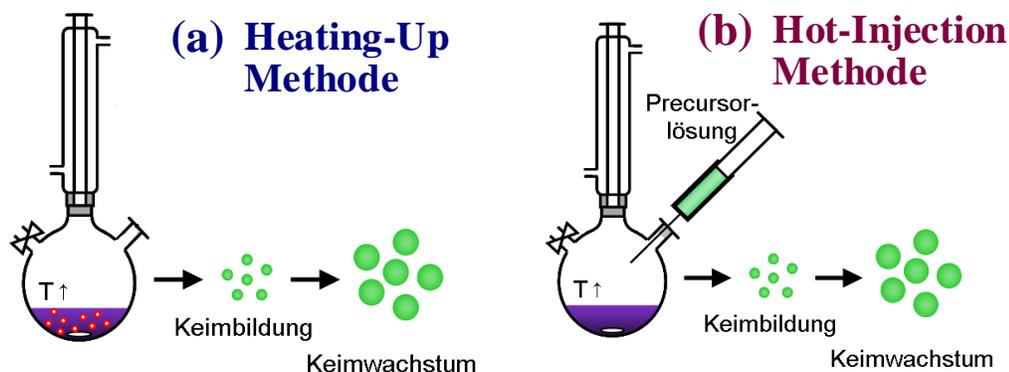


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der (a) Heating-up oder Aufheizmethode (b) des Hot-Injection oder Heißinjektionsverfahrens

Metallische Cobaltpartikel können zudem durch Reduktion von Cobaltsalzen mit Lithium Superhydrid in Trioctylphosphin erhalten werden.¹⁶² Trioctylphosphin dient hierbei gleichzeitig als Ligand, andererseits als Lösemittel. Durch die geringe Dispersität lassen sich die über diese Methode dargestellten Partikel zu magnetischen Überstrukturen anordnen. Darüber hinaus können viele Metallsalze oder Metallprecursoren in hochsiedenden Polyalkoholen zu den entsprechenden Metallkolloiden reduziert werden. Der Polyalkohol wird dabei zum Aldehyd oxidiert und reduziert in der Folge das Metallion.¹⁶³ Allerdings ist die Polyolmethode nur für edlere Metalle mit entsprechendem Redoxpotential anwendbar.

Neben der Polyolmethode ist die thermische Zersetzung molekularer Vorstufen in geeigneten koordinierenden (Trioctylphosphin^{162,164,165}) oder nicht-koordinierenden Lösemitteln (Nonadecan, Tetracosan oder Docosan¹⁵⁴) die Methode der Wahl um

kristalline, monodisperse Partikel zu erhalten. Grundlegende Arbeiten wurden dazu im Jahr 1993 von Bawendi, Murray und Norris veröffentlicht.¹⁶⁶ Durch das Einspritzen einer Precursorlösung in ein hochsiedendes Lösermittel konnte eine Reihe von III-V^{167,168} und II-VI Halbleitern¹⁶⁹ hergestellt werden. Die Injektion der Vorstufe führt am Einspritzort zu einer starken Übersättigung, was zur Bildung einer großen Anzahl von Keimen innerhalb eines kurzen Zeitraumes führt. Die ursprüngliche Methode verwendet als molekulare Vorstufen CdMe_2 und Se, welche in Trioctylphosphin vorgelegt und zu dem auf 300°C erhitzten koordinierenden Lösemittel Trioctylphosphinoxid (TOPO) zugespritzt werden, was zur Bildung von nanoskali-gem CdSe führt. Durch Reduktion der Temperatur auf 170°C wird dann im Folgenden die Bildung neuer Keime verhindert und das Monomer wird daraufhin ausschließlich zum Keimwachstum verbraucht. In Kombination mit entsprechenden Stabilisator-molekülen wird eine weitere Agglomeration verhindert so dass Partikelsysteme mit Standardabweichungen von 3-10 % erhalten werden. Darüber dokumentieren Sun und Murray zudem die Synthese einer Reihe magnetischer Übergangsmetall-Nanopartikel¹⁷⁰ durch reduktive Pyrolyse metallorganischer Vorstufen. Durch das kinetisch kontrollierte Wachstum der Nanopartikel und die homogene Zersetzung der Partikel im hochsiedenden Lösemittel lässt sich die Bildung sehr schön anhand der vorhandenen Modelle erklären. Das Wachstum der Partikel erfolgt diffusionskon-trolliert womit sich, in Verbindung mit dem scharfen Nukleationspeak, die geringe Dispersität hervorragend erklären lässt.¹⁷¹ Die meisten Studien zur Bildungskinetik wurden wie oben angeführt im Bereich der Halbleiternanopartikel durchgeführt. Die Größe der Nanopartikel konnte dabei von Metallclusterniveau (<1 bis 3 nm) auf bis zu 12 nm Durchmesser eingestellt werden.¹⁷² Dies gelingt durch alternierende Injektion zusätzlichen Precursors nach Bildung der Keime und der Separation von Wachstums- und Keimbildungsprozeß. Die Trennung erfolgt durch Reduktion der

Temperatur, da sich, wie in den Grundlagen angeführt, die Energiebarriere, welche zur Bildung neuer Keime überwunden werden muss, durch Senkung der Temperatur anheben lässt. Hierdurch kann unerwünschte Keimbildung unterbunden werden und der Keimbildungsprozeß ungestört ablaufen. Die Dispersität der erhaltenen Partikel kann durch alternierendes Fällern, Lösen und Zentrifugieren der Partikel zusätzlich stark verringert werden, da die Löslichkeit von Nanopartikeln im Lösemittel von der Größe abhängig ist. Je größer die Partikel, desto leichter können diese mit einem entsprechenden Anti-Solvent (im Falle unpolarer Partikel meist kurzkettige Alkohole oder Aceton⁷⁴) aus der Lösung entfernt werden. Im Zentrifugationsrückstand bleiben die kleinen Partikel dispergiert, so dass in Abhängigkeit vom Zusatz des Anti-Solvents eine größenabhängige Aufarbeitung möglich ist.

1.2.3 Eigenschaften und Verwendung von Eisenoxidnanopartikeln

Die magnetischen Eigenschaften des Magnetits sind schon seit Jahrhunderten bekannt und sind auch in der heutigen modernen Wissenschaft ein Hauptgegenstand der Forschung.^{9,173–182} Allein die Etymologie des Wortes Magnet gibt einen Hinweis wie lange Magnete der Menschheit schon bekannt sind. ‚Magnet‘ stammt aus dem griechischen und bedeutet übersetzt ‚Stein aus der Provinz Magnesia‘ und gründet sich laut der „Naturalis Historia“ von Plinius dem Älteren aus dem Jahr 50 v. Chr. auf den Schäfer Magnes, dessen genagelte Eisenschuhe am Gestein des Untergrundes haften blieben, als dieser seine Herde hütete.¹⁸³ Bei dem Gestein handelte es sich um das Erz Magnetit, dessen magnetische Eigenschaften auch heute noch Gegenstand der Forschung sind. Im Laufe der Jahrhunderte wurden große Anstrengungen unternommen um das magnetische Verhalten bestimmter Materialien besser

zu verstehen und zu untersuchen. Die wohl berühmteste Anwendung magnetischen Eisens dürfte wohl die Erfindung des Kompasses sein, dessen erste Verwendung auf das Jahr 1200 n.Chr. zurückdatiert werden kann. Seit dem Aufkommen einer wissenschaftlicheren Beschreibung der Wirklichkeit im 18. und 19. Jahrhundert konnten erstmals weitere Phänomene beobachtet und näher untersucht werden. 1820 entdeckte Oersted, dass ein elektrischer Strom ein magnetisches Feld erzeugt, welcher die Magnetnadel eines Kompasses ablenken konnte. Fünf Jahre später wurde der erste Elektromagnet von Sturgeon realisiert. Faraday wiederholte die Versuche Oersteds und erweiterte sie um viele weitere Ansätze bis er im Jahr 1831 den Effekt der elektromagnetischen Induktion entdeckte.^{184,185} Eine genauere theoretische und mathematische Beschreibung lieferte dann Maxwell in Form der Maxwellschen Gleichungen. Curie und Weiss entdeckten den Effekt der spontanen Magnetisierung, sowie die Relation von Magnetisierung und Temperatur. Eine systematische Untersuchung magnetischer Domänen wurde von Bloch, Neel und Landau durchgeführt. Während sich die grundlegenden Eigenschaften magnetischer Materialien mittlerweile gut erklären lassen, sind viele Effekte und Auswirkungen noch unerklärt. Sei es die genaue magnetische Natur des Universums auf makroskopischer Ebene oder die Natur fundamentaler magnetischer Wechselwirkung auf atomistischem Niveau. Im täglichen Leben spielt der Magnetismus heutzutage eine wichtige Rolle. Magnete finden sich in vielen Alltagsgegenständen, sei es im Telefon, im Fernseher, in Computern und neuerdings auch als verlustfreier RAM Speicher, sowie in Stereolautsprechern um nur eine kleine Auswahl zu nennen.¹⁸⁴

Die magnetischen Eigenschaften vieler Festkörper lassen sich mit Hilfe der Quantenmechanik und verschiedener Atommodelle heutzutage relativ gut erklären. Ausgehend von der Prämisse, dass alle Substanzen der Natur, die wir kennen, eine.

elektronische Struktur besitzen, können wir das magnetische Verhalten der Materie auf atomistischem Niveau erklären. Mit elektronisch ist in diesem Fall gemeint, dass sich die Materie aus positiv und negativ geladenen Teilchen zusammensetzt. Der integrale Aspekt des Magnetismus, der magnetische Phänomene von elektrischen unterscheidet, ist der, dass es keine magnetische Ladung gibt. Die einzige Quelle des Magnetismus ist das induzierte Magnetfeld, das entsteht, wenn sich eine elektrische Ladung bewegt.

Das permanente Magnetfeld eines Stabmagneten (Abbildung 1.6 c) entsteht durch die kooperative Wechselwirkung einer großen Anzahl von Elementarmagneten. Da ein Stabmagnet auch stromlos seine Magnetisierung beibehält, muss der Magnetismus auf molekularem Level verursacht werden. Betrachtet man nun die elektronische Struktur eines Atoms, so kommen nach heutigem Kenntnisstand nur zwei Bewegungen in Frage, die hauptsächlich ein magnetisches Feld erzeugen können. Zum einen ist dies die Bewegung des Elektrons um den Kern, zum anderen die Eigenrotation des Elektrons (Abbildung 1.6 b). Anhand dieser beiden Elektronenbewegungen lässt sich der weitaus größte Teil aller magnetischen Eigenschaften im Festkörper erklären.¹⁸⁵ Magnetische Nanopartikel finden in den letzten Jahren verstärkt Verwendung im biomedizinischen Bereich und in der medizinischen Diagnostik. Aufgrund ihrer Größe sind diese zur Translokation von Zellmembranen in der Lage und können zur einfachen magnetischen Separation von Zellkulturen genutzt, als auch zur Aufreinigung und als gut abtrennbare Adsorbentien verwendet werden.^{12, 186, 187} Dabei kann man mit Nanopartikeln behandelte Partikel durch Anlegen eines Magnetfeldes von unbehandelten Zellen abtrennen. Für die Magnetresonanztomographie sind bereits Ferrofluide aus Magnetit bzw. Maghemit entwickelt worden.¹⁸⁸⁻¹⁹² Ferrofluide sind Suspensionen aus superparamagnetischen Nanopartikeln, die sich wie Flüssigkeiten verhalten, deren Viskosität sich jedoch unter Anlegen eines Magnetfeldes stark än-

dert. Ferrofluide werden in der Biomedizin als Kontrastmittel eingesetzt, da sie aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften die Abbildungsqualität stark erhöhen.¹⁹²⁻¹⁹⁴

Durch Aufbringen einer biokompatiblen Hülle kann die Toxizität der verwendeten Partikel für den Körper deutlich reduziert werden.^{177,195} Eine der vielversprechendsten Applikationen für magnetische Flüssigkeiten stellt der Bereich der Tumorthherapie dar.^{196,197} Die Forschung in diesem Bereich bewegt sich allerdings noch auf dem Niveau der Grundlagenforschung und der Pilotstudien. Hierbei nutzt man die superparamagnetischen Eigenschaften

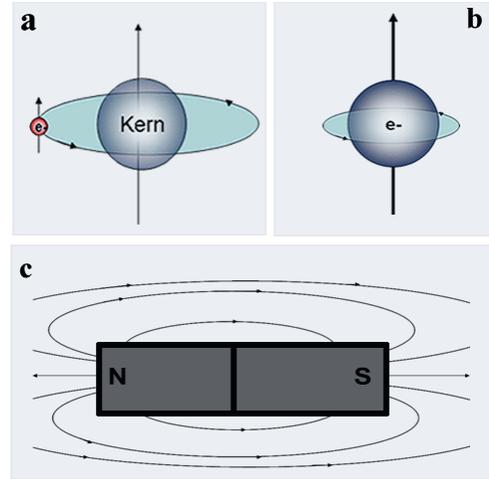


Abbildung 1.6: Magnetismus

der Magnetitpartikel zur gezielten Lokalisierung am Ort des Tumors. Durch Anlegen eines hochfrequenten magnetischen Wechselfeldes entsteht durch verschiedene Wechselwirkungsprozesse mit dem magnetischen Material eine bestimmte Menge Wärme, welche das lokalisierte Aufheizen des Tumors ermöglicht. Durch Denaturierung von Proteinen und Inhibierung von Enzymen soll der Tumor zerstört werden. Auch besteht im besten Fall die theoretische Möglichkeit Chemostatika thermolabil an der Oberfläche der Nanopartikel anzubringen und am Wirkort gezielt mittels Hyperthermie freizusetzen beziehungsweise die Partikeloberfläche mit Biomolekülen so zu modifizieren, dass speziell Tumorzellen adressiert werden können.^{189,198-201} Da die meisten Chemotherapeutika starke systemische Nebenwirkungen besitzen und zudem meist selbst kanzerogen wirken, könnte dieses Verfahren zu einer deutlichen Verbesserung der Therapieoptionen vieler Krebsarten geeignet sein. Eisenoxide sind für die genannten Anwendungen das Mittel der Wahl, da bisher weder in vitro noch in vivo eine relevante Toxizität festgestellt werden konnte²⁰² Eine praktische Limi-

tierung der Anwendungsmöglichkeiten stellt die Stabilität der Partikel dar. In der Regel kann die für biologische Anwendungen notwendige hydrophile Hülle der Partikel mit einer Reihe von Körperflüssigkeiten wechselwirken. Da nicht jede Art der Wechselwirkung erwünscht ist, kann eine Agglomeration der Nanopartikel innerhalb des Körpers nicht ausgeschlossen werden, was im schlimmsten Fall zu Thrombosen führen würde. Eine effektive hyperthermische Behandlung müsste darüber hinaus mit Substanzmengen erfolgen, für die mittlerweile noch keine klinischen Erfahrungen vorliegen.²⁰³

Dadurch dass die magnetischen Eigenschaften der Nanomaterialien stark von der Größe abhängig sind, ist es nötig monodisperse Partikel zu verwenden, welche eine gezielte Einstellung der physikalischen Eigenschaften und damit eine hohe Reproduzierbarkeit ermöglichen. Ziel ist es für alle bestehenden und zukünftigen Anwendungen daher zunächst die gezielte Synthese und Einstellung von Partikelgröße und Kristallinität, gefolgt von der anwendungsbezogenen Optimierung der Oberflächenfunktionalität. Zum Design nanostrukturierter Materialien werden synthetische Verfahren benötigt, welche es, ausgehend von atomaren oder molekularen Bausteinen, ermöglichen über anionische oder kovalente Wechselwirkungen Materialien herzustellen. Da die Materialeigenschaften nicht allein von der Größe der Partikel, sondern auch von deren Form (0-3 D) und Zusammensetzung (z.B. Dotierungen) abhängen, besteht die besondere Herausforderung in der Entwicklung von Methoden, welche es erlauben, die definierte Anordnung der Atome im molekularen Precursor in den makroskopischen Festkörper zu übertragen. Um die Materialeigenschaften gezielt verändern zu können, bedarf es der Entwicklung neuer synthetischer Grundprinzipien.

Kapitel **2**

Synthese magnetischer Nanopartikel aus
Metallalkoxiden

2.1 Untersuchungen zur Herstellung von Magnetit aus $Fe(O^tBu)_3$

Die Verbindung $[Fe(O^tBu)_3]_2$ ist aufgrund der hohen Basizität Alkoxid - Liganden sehr hydrolyselabil. Um die hohe Reaktivität des Alkoxids auszunutzen, gleichzeitig aber eine homogene Phasenbildung zu ermöglichen, wurde die kontrollierte Hydrolyse der Vorstufe in verschiedenen Wasser-in-Öl (W/O) Mikroemulsionen durchgeführt. Dieses Vorgehen wurde bereits für bimetallische Alkoxide der Zusammensetzung $M^{II}[Al(OR)_4]_2$ mit $M=Co, Ni, Cu$ und $OR=O^iPr, O^tBu$ von Meyer, Veith und Mathur beschrieben.^{73,204} Durch Steuerung der Größe der Micellen konnte die Primärpartikelgröße variiert werden. Eine thermische Nachbehandlung führte zur Kristallisation der reinen Spinellphase bei $900^\circ C$ unter Beibehaltung der in der bimetallischen Vorstufe vorgelegten Stöchiometrie. Zur Vermeidung hoher Nachbehandlungstemperaturen sollte aufbauend auf diesen Arbeiten der Ansatz durch Verwendung der Hydrothermalmethode erweitert werden. Die aus Fällung in Mikroemulsionen erhaltenen Partikel wurden im Anschluss im Autoklaven hydro- bzw. solvothermal nachbehandelt.

Mikroemulsionen sind Heterophasensysteme, die aus zwei nicht mischbaren Komponenten (im Fall von Emulsionen sind dies Flüssigkeiten) bestehen. Dabei ist eine Komponente (disperse Phase) in einer anderen Komponente, der kontinuierlichen Phase verteilt. Häufig werden zur Stabilisierung des heterogenen Phase Dispergiermittel benötigt, da ohne Verwendung von Dispergiermitteln eine Entmischung der beiden Komponenten stattfindet. Die Verteilung der Flüssigkeitströpfchen der dispersen Phase kann mittels einer Reihe verschiedener Verfahren erfolgen.^{139,147}

In der Regel werden mechanische Verfahren wie Schütteln und Rühren, aber auch

Ultraschall zur Dispergierung verwendet. Die Einteilung der Emulsionen kann dabei nach Polarität von disperser und kontinuierlicher Phase erfolgen. Ist ein Öl in Wasser dispergiert, so spricht man von einer Öl in Wasser- oder O/W-Emulsion, sowie im umgekehrten Fall von einer Wasser in Öl- oder W/O-Emulsion. Je nach Größe der emulgierten Flüssigkeitströpfchen in der kontinuierlichen Phase erfolgt dann die Einteilung in Mini-, Mikro-, oder Makroemulsion.¹⁴⁷

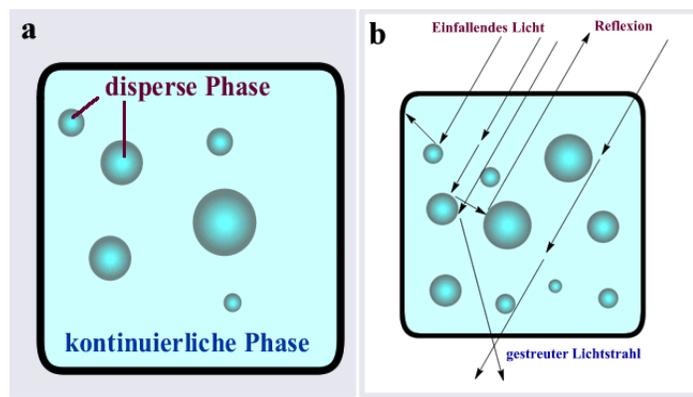


Abbildung 2.1: (a) Schematischer Aufbau einer Mikroemulsion (b) Lichtstreuung an Micellen.

Ein System zweier nicht-mischbarer Flüssigkeiten neigt nicht zur spontanen Bildung von Emulsionen, da die freie Mischungsenthalpie größer Null ist. Dies resultiert daraus, dass die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen umso größer ist, je größer die gemeinsame Grenzfläche der beiden Systeme ist. Übt man auf dieses System, z.B. durch Rühren einen Zwang aus, die gemeinsame Grenzfläche durch Bildung feiner Tröpfchen zu vergrößern, so versucht das System nach Beendigung des Mischungsprozesses die Grenzfläche wieder zu verringern. Dies erfolgt durch Zusammenwachsen der Tröpfchen und ohne Dispersionsmittel bis zur völligen Entmischung der Phasen.

Makroemulsionen stellen die häufigste Form von Emulsionen dar. In der Regel ist

die Größe der Tröpfchen, die in der kontinuierlichen Phase verteilt sind, nicht einheitlich. Diese besitzen in der Regel einen hohen Emulgatoranteil, wodurch es zusätzlich zur Ausbildung von Tensidmizellen kommt, welche nur Tensid, aber keine disperse Phase enthalten. Die bekannteste Makroemulsion stellt in diesem Zusammenhang Milch dar, in welcher Fetttröpfchen durch Zusatz von Lipiden in Wasser dispergiert sind. Bei Tröpfchengrößen von mehreren hundert nm bis in den μm -Bereich spricht man von Makroemulsionen. Diese sind allerdings zur Bildung von Nanopartikeln ungeeignet. Bedingt durch die relativ großen Tröpfchen sind Makroemulsionen stark lichtstreuend, erscheinen trüb und wenig transparent.

Mikro- und Miniemulsionen sind für die Praxis in den Materialwissenschaften von größerer Bedeutung.^{140,148,205-208} Zur Herstellung dieser Emulsionen wird idealerweise soviel Tensid zugesetzt um die Grenzflächenspannung der beiden Phasen zu minimieren. Man erhält hier Tröpfchengrößen zwischen 20 und 100 nm. Durch die wesentlich geringere Teilchengröße sind Mikro- und Miniemulsionen nur schwach lichtstreuend, was eine Ermittlung der Teilchengröße mittels dynamischer Lichtstreuung ermöglicht.^{209,210}

Ohne zusätzlichen Energieeintrag und ein geeignetes Dispergiermittel ist die Bildung stabiler Emulsionen nicht möglich. Bei den üblichen Dispergiermitteln handelt es sich um Tenside, welche in der Regel amphiphil sind, das heißt Tensidmoleküle besitzen jeweils polare und unpolare Gruppen, wodurch sich die Grenzflächenaktivität und die Verwendung als Emulgator erklären lassen.

Die Einteilung der Tenside erfolgt üblicherweise in zwei Gruppen, die ionischen Tenside, sowie die nichtionischen Tenside.¹⁴⁷ Nichtionische Tenside bestehen aus einer hydrophoben Kohlenstoffkette, welche mit einem hydrophilen Teil verknüpft ist, der meist aus Ethylenoxid-Ketten aufgebaut ist. Die Polarität der Ethylenoxidbau-

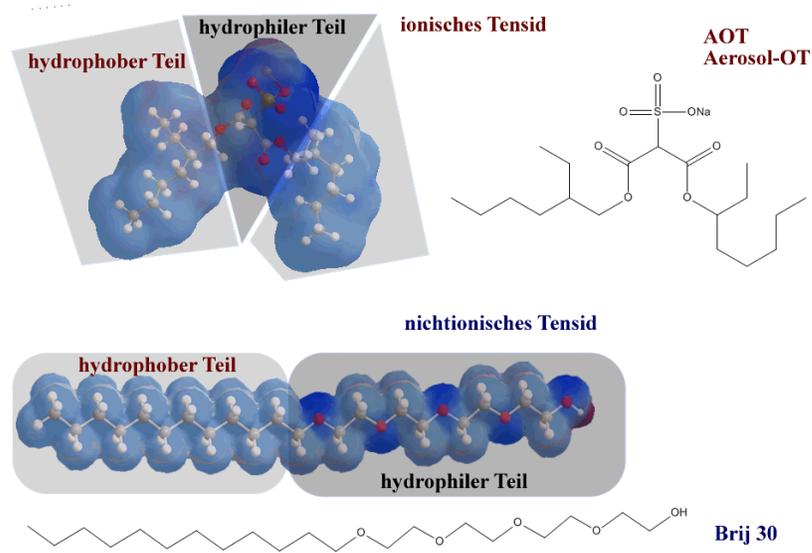


Abbildung 2.2: Vergleich eines nichtionischen Tensids (Brij 30) mit einem ionischen Tensid (AOT bzw. Aerosol-OT)

steine beruht auf der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs und der gewinkelten Struktur der Etherfunktion. Die so aufgebaute Emulgatorklasse gehört zur Gruppe der Polyglycolfettalkoholether mit der chemischen Formel $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H}$. Die hydrophilen oder hydrophoben Eigenschaften dieser Substanzen können sowohl durch Variation der Anzahl lipophiler Gruppen x , als auch durch Variation der Ethylenoxidstruktureinheiten y gezielt gesteuert werden (Abbildung 2.2). Die Stabilisierung von Emulsionen durch nichtionische Tenside erfolgt rein sterisch. Dabei löst sich der hydrophile Teil in der wässrigen Phase, der hydrophobe Teil in der Ölphase. In einer W/O-Emulsion verhindern dann die nach außen zeigenden hydrophoben Gruppen eine Annäherung der Tröpfchen. Nichtionische Tenside werden relativ häufig eingesetzt, allerdings ist die stabilisierende Wirkung im Allgemeinen schlechter als die entsprechender ionischer Tenside.

Ionische Tenside bestehen analog zu den nicht-ionischen Verbindungen aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil. Während der hydrophobe Schwanz

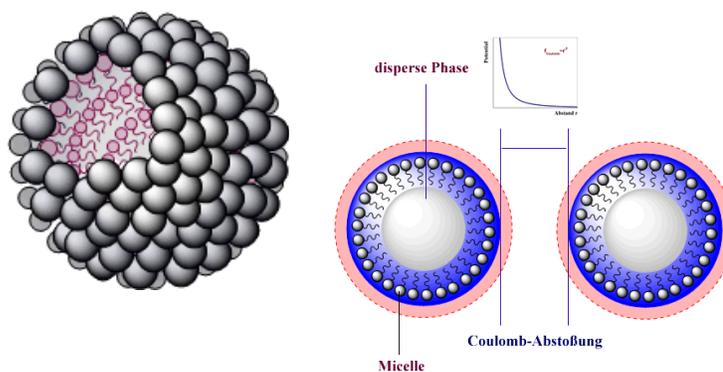


Tabelle 2.1: Schematischer Aufbau einer Micelle (linke Abbildung) und Darstellung des zusätzlichen Stabilisierungseffektes ionischer Tenside (rechte Abbildung)

sich meist ebenfalls aus (verzweigten) Alkylketten zusammensetzt, besitzt der hydrophile Teil einen Kopf, der eine ionische Ladung trägt. Typische Vertreter dieser Substanzklasse sind die sehr häufig eingesetzten anionischen Verbindungen Natriumdodecylsulfat (SDS) und Natriumdi(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT),²¹¹ sowie das kationische Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB).²¹² Da die Synthese anionischer Tenside meist leichter ist, als die Herstellung tertiärer Ammoniumverbindungen, finden in der Technik vor allem anionische Emulgatoren Verwendung. Die besseren Dispergiereigenschaften der ionischen Tenside lassen sich durch die, neben der sterischen, zusätzliche elektrostatische Stabilisierung der Mikroemulsion erklären. Am Beispiel einer O/W-Emulsion lässt sich die durch Coulomb-Abstoßung bedingte Stabilisierung verdeutlichen. Dabei lösen sich die Alkylketten des Tensids in den Öltröpfchen und die positive oder negative Elementarladung des hydrophilen Teils zeigt nach außen.

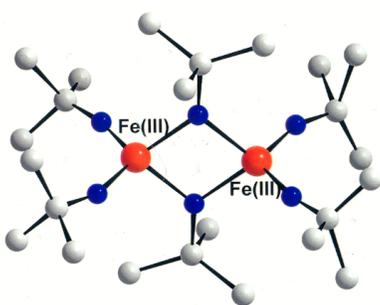
Die Gesamtladung des Teilchens ist in dieser Schicht gleich der Summe der Einzelladungen der die Micelle aufspannenden Tensidmoleküle. Eine Koaleszenz der Mizellen untereinander wird nun durch Coulomb-Abstoßung der gleich geladenen Tensidschichten verhindert. Grundsätzlich lassen sich mit ionischen Tensiden kleinere Teilchengrößen als mit nichtionischen Tensiden realisieren.

2.1.1 Charakterisierung der hergestellten Partikelsysteme

Dieses Kapitel beschreibt die Charakterisierung der unter Variation des Additivs und der Temperatur erhaltenen Pulver aus Mikroemulsionen der Zusammensetzung: Cyclohexan 82 %, Brij30 13 %, Wasser 5 %. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche.

Tabelle 2.2: Gewählte Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Eisenoxidpartikeln durch Fällung aus einer Mikroemulsion.

$T_{\text{Hydrothermal}}$ [°C]	$[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ [mmol]	Name	Zeit [min]	Additiv / Reaktand
225	60	A ₁	400	Standardemulsion
225	60	A ₂	400	CTAB
225	60	A ₃	400	DBS
225	60	A ₄	400	Hydrazin
175	60	B ₁	400	Hydrazin
200	60	B ₂	400	Hydrazin
225	60	B ₂	400	Hydrazin
250	60	B ₃	400	Hydrazin
CTAB	Cetyltrimethylamoniumbromid (1 Gew.%)			
DBS	Dodecylbenzolsulfonsäure (1 Gew.%)			



Struktur von $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$

Durch die hohe Hydrolyseempfindlichkeit des $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (Struktur²¹³ in Abbildung 2.1.1) wurden W/O-Mikroemulsionen als geeignet befunden, das Alkoxid unter kontrollierten Bedingungen zu zersetzen. In Wasser-in-Öl Gemischen lassen sich die zur Hydrolyse erforderlichen Wassermengen sehr genau einstellen, so dass eine kontrollierte Hydrolyse des Alkoxids möglich ist.

Hierzu wurde die zur Hydrolyse des Precursors benötigte Menge Wasser zu-

sammen mit Cyclohexan als Ölphase gemischt und dann mit einem Stator-Rotor Dispergiergerät einer konstanten Scherung von 14.000 rpm unterworfen. Die emulgierten Tröpfchen werden verkleinert und homogenisiert. Zunächst wurden verschiedene Emulgator/Öl-Verhältnisse untersucht und die Größe der Micellen mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt. Nach Synthese einer stabilen Emulsion wird die Vorstufe in absolutem Cyclohexan gelöst und zur Fällung unter Rühren zur Mikroemulsion gegeben. Danach wird das Sol in einen Autoklaven überführt und solvothermal bei verschiedenen Temperaturen nachbehandelt.

In Abbildung 2.4 ist das Prinzip der mikroemulsionsbasierten Fällungs- und Hydrothermalbehandlung gezeigt. Die Bottom-Up-Synthese kristalliner Nanopartikel über Mikroemulsion erlaubt eine Vielzahl von Modifizierungsmöglichkeiten.

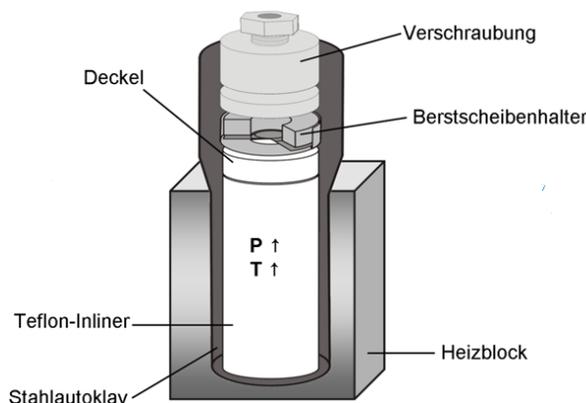


Abbildung 2.3: Autoklav-Schematischer Aufbau

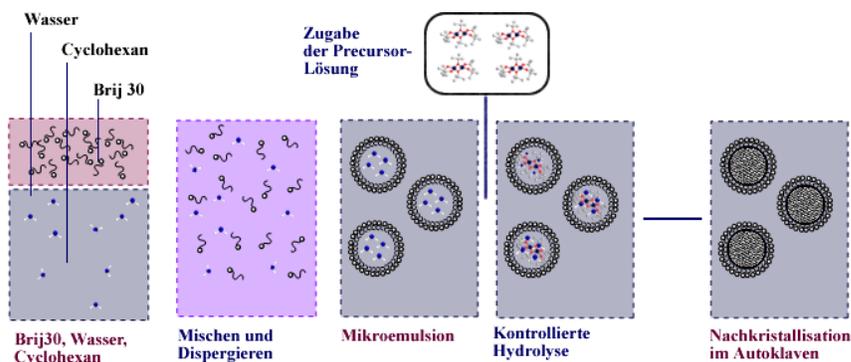


Abbildung 2.4: Arbeitsschritte zur Herstellung nanokristalliner Eisenoxid-Partikel via Fällung der hydrolyselabilen $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ Vorstufe aus Mikroemulsion und anschließender Solvothermalbehandlung.

2.1.2 Untersuchungen zum Einfluss des Additivzusatzes auf die Partikelmorphologie und Phase

Durch Zusatz verschiedener Additive konnte eine Reihe verschiedener Morphologien erhalten werden. Dabei wurde die Menge an Precursor, sowie Behandlungszeit und Temperatur konstant gehalten ($T = 225^{\circ}\text{C}$, $t = 400$ min, $c = 60\text{mM}$). Die Analyse der erhaltenen Pulver erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (Phase) und Transmissionselektronenspektroskopie (Größe und Morphologie).

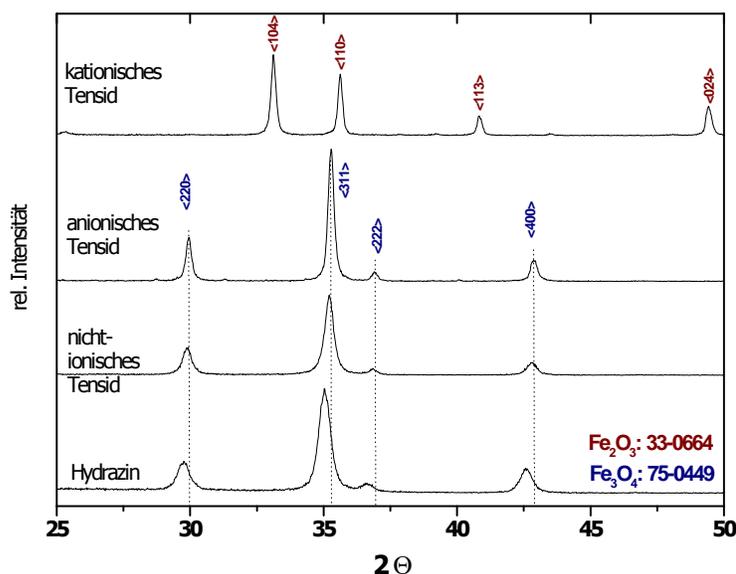


Abbildung 2.5: Röntgendiffraktogramme der Pulver, welche bei Zusatz unterschiedlicher Additive (CTAB, DBS) und Reaktanden (Hydrazin) erhalten wurden.

Durch Variation der Additive ergibt sich für die erhaltenen Systeme eine veränderte Reaktionskinetik. Für Brij30, sowie DBS erhält man für Additivkonzentrationen von 1 % bimodale Partikelverteilungen mit gleichzeitig hoher Partikeldispersität. XRD-Messungen zeigen, dass in beiden Fällen kristalline Magnetitpartikel mit Partikelgrößen von ca. 10 nm beziehungsweise 20-100 nm erhalten werden konnten.

Bei gleichen Bedingungen erhält man bei CTAB-Zusatz allerdings große Haematitpartikel hexagonaler Morphologie mit Partikelgrößen von 50-200 nm. Die Bildung kristalliner Partikel wird anhand durchgeführter XRD Messungen für alle Systeme bestätigt. In Abbildung 2.5 sind die Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit des Additivzusatzes dargestellt.

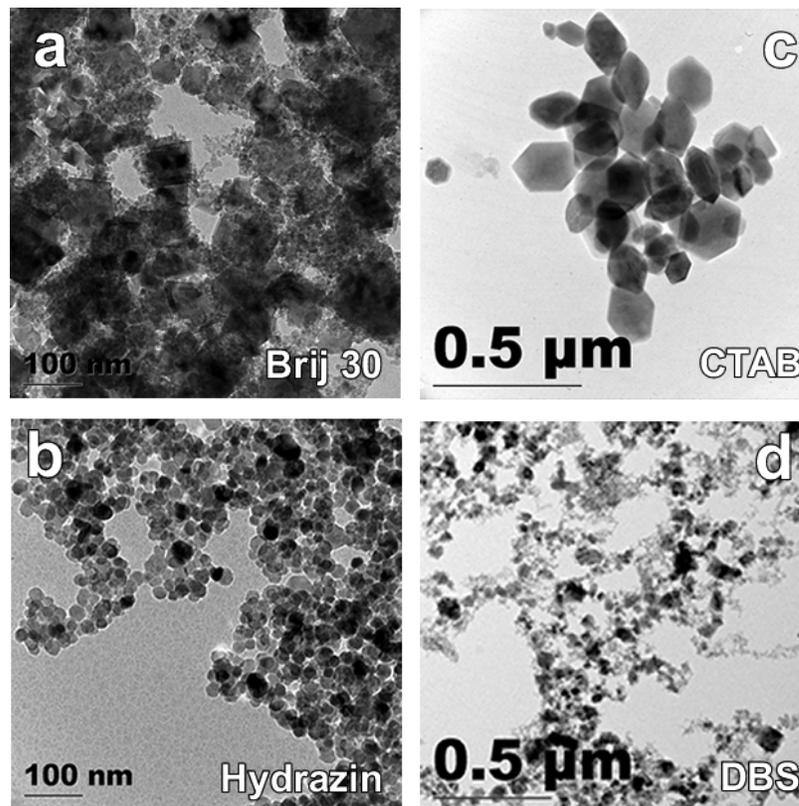


Abbildung 2.6: TEM-Aufnahmen der Eisenoxidpartikel (Magnetit:**a,b,d** ; Hämatit:**c**) hergestellt nach Zusatz von (a) Brij 30, (b) Hydrazin, (c) CTAB und (d) DBS.

Aufgrund der Partikelgröße ist zu vermuten, dass CTAB während des Herstellungsprozesses die geringsten Stabilisierungseigenschaften besitzt und damit das Wachstum großer Partikel begünstigt. Gleichzeitig ist ein Vorzugswachstum der Partikel an unterschiedlichen Kristalloberflächen festzustellen, woraus sich die hexagonale Morphologie der Partikel ergibt.

Die Partikel haben dabei Größen zwischen wenigen und mehreren hundert Nanometern (vgl. Tabelle 2.3).

Tabelle 2.3: Einfluss des Additivzusatzes auf die hergestellten Partikel. 0.3 Moläquivalente Hydrazinihydrat wurden (bezogen auf die Menge an Eisen) zugesetzt

Additiv	Partikelgröße	Menge	Phase
Brij 30	$d_1=10$ nm; $d_2= 20-80$ nm		Fe_3O_4
Hydrazin	$d =15-30$ nm		Fe_3O_4
CTAB	$d = 50-200$ nm	1 % (0.70 g)	$\alpha-Fe_2O_3$
DBS	$d_1=10$ nm; $d_2= 40-100$ nm	1 % (1.54 g)	Fe_3O_4
T=225°C, t=400 min, c=60mM			

Im hochauflösten Strukturbild der mit CTAB erhaltenen Probe lässt sich die hohe Kristallinität der erhaltenen Partikel gut anhand der Netzebenen identifizieren (Abbildung 2.7 b).

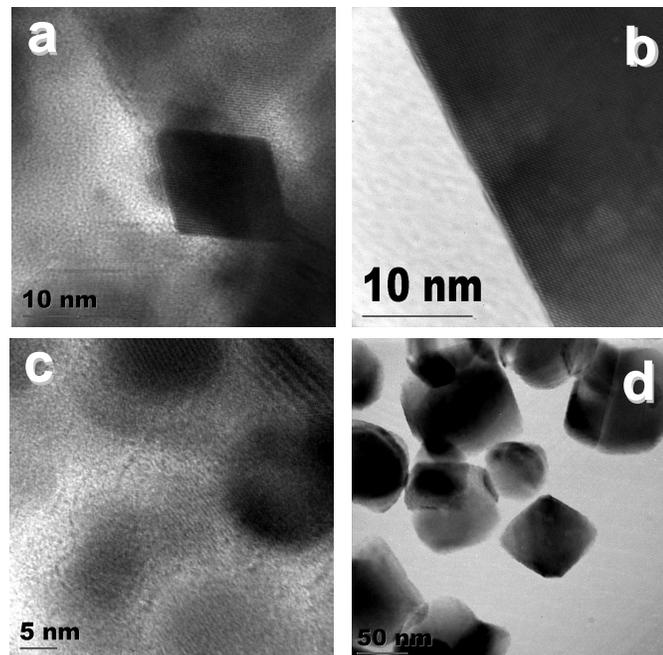


Abbildung 2.7: Hochauflösende TEM-Aufnahmen der Eisenoxidpartikel hergestellt nach Zusatz von (a) Brij 30, (b) Hydrazin, (c) CTAB und (d) DBS

Zusätzlich wurde der Einfluss des Reduktionsmittels Hydrazin auf die Partikelbildung untersucht. Eine Zugabe von 0.33 moläq. Hydrazin in Bezug auf die Precursorkonzentration wurde eingesetzt um ein Drittel der in der Mikroemulsion vorhandenen Fe^{3+} -Ionen zu Fe^{2+} Ionen zu reduzieren und möglichst quantitativ Magnetitphase (Fe_3O_4) an Stelle von Maghemitphase ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) herzustellen. Ein Einfluss des Hydrazins auf die Phasenbildung konnte nicht beobachtet werden, da Magnetitphase ebenfalls für die mit Brij30 und DBS hergestellten Proben beobachtet wurde. Die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} kann unter diesen Reaktionsbedingungen über die Oxidation des tert-Butanols zu tert-Butanal erklärt werden. Untersuchungen hierzu wurden jedoch nicht durchgeführt. Mittels Hydrazinzusatz gelang es jedoch zusätzlich weniger disperse Partikel herzustellen. Im Anschluss an die thermische Behandlung wurde zusätzlich die Ausbeute bestimmt, sowie die röntgenographischen Ergebnisse mit den über TEM-Messungen erhaltenen verglichen. In allen vier Fällen lag für $T=225^\circ\text{C}$, $t=400$ min, $c=60\text{mM}$ die Ausbeute bei über neunzig Prozent (Tabelle 2.4). Die Bestimmung des Kohlenstoffanteils erfolgte mittels CHN-Analyse der mit Ethanol gewaschenen und getrockneten Pulver.

Tabelle 2.4: Ausbeuten und Kohlenstoffanteil nach 400min Behandlungszeit. Die Ausbeute wurde durch Auswiegen der im Vakuum getrockneten Pulver in Bezug auf die eingesetzte Stoffmenge bestimmt. Der Kohlenstoffanteil wurde mittels CHN-Analyse bestimmt und gibt die gemittelten Werte aus mehreren Proben wieder.

Additiv	Kohlenstoffanteil	Ausbeute [%]
Brij 30	2 – 3 %	97
Hydrazin	1 – 2 %	95
CTAB	1 – 2 %	100
DBS	5 – 6 %	92

Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Partikelkristallinität und -morphologie

Neben dem Additiv stellt die Variation der Temperatur neben der Änderung der Konzentration eine weitere Möglichkeit dar, Einfluss auf Partikelgröße und Morphologie zu nehmen. Hierzu wurde die Temperatur im Bereich von 175°C bis 250°C variiert unter Beibehaltung einer Behandlungszeit von 6h. Als Additiv wurde Brij 30 verwendet. Eine Charakterisierung der hergestellten Proben erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, sowie Mössbauerspektroskopie. Anhand der Williamson-Hall-Methode wurde darüber hinaus eine Analyse der Mikrospannungen der synthetisierten Partikel durchgeführt.

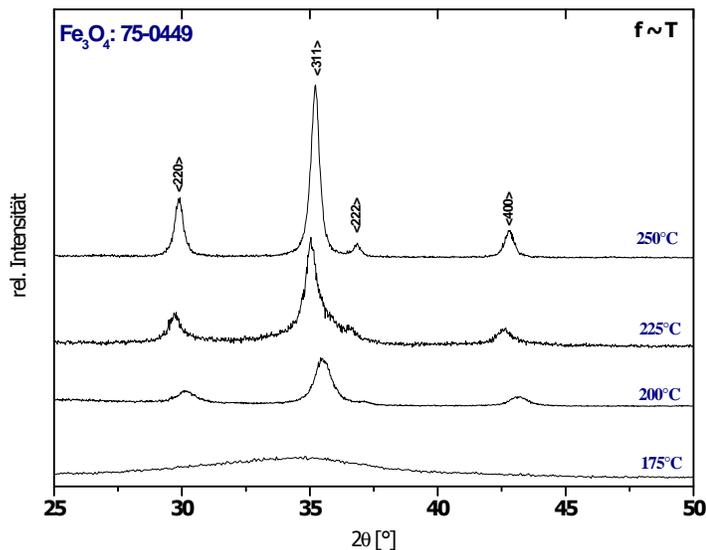


Abbildung 2.8: XRD Profile der bei unterschiedlicher Behandlungsdauer erhaltenen Pulver bei fester Lösemittelzusammensetzung und Zusatz von 0.33 moläq. Hydrazinhydrat. Als kristalline Phase konnte Magnetit (JCPDS-Karte: 75-0449) identifiziert werden. Die Reflexbreite verringert sich mit steigender Temperatur und zeigt eine steigende Kristallinität der Partikel an.

Wie zu erwarten findet man eine Zunahme der Kristallinität bei Erhöhung der Temperatur. Als kristalline Phase wurde für alle Fälle Magnetit identifiziert. Bei 175°C werden nur amorphe Pulver erhalten, welche im Gegensatz zu den bei höheren Temperaturen erhaltenen Systemen eine braun-rötliche Färbung besitzen. Es ist anzunehmen, dass die relativ geringe Behandlungstemperatur weder die Bildung eines kristallinen Festkörpers ermöglicht, noch die Reduktion des in der Emulsion vorhandenen Fe³⁺ zu Fe²⁺. Statt dessen ist zu vermuten, dass es sich vielmehr um amorphe Hydroxide bzw. Oxohydroxide handelt, welche nach dem Brechen der Mikroemulsion bei höherer Temperatur am Boden des Reaktionsgefäßes sedimentieren.

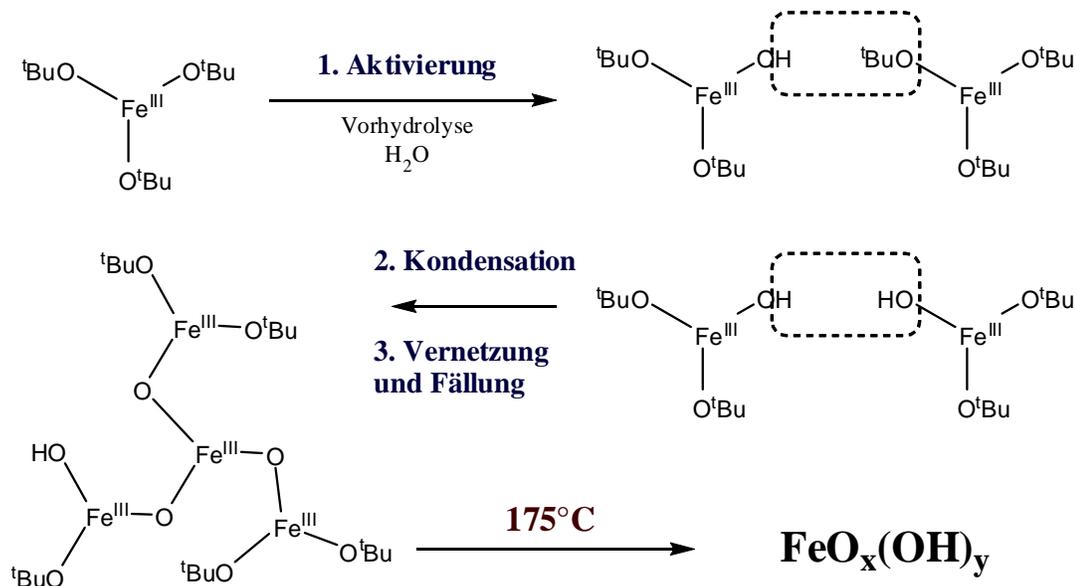


Abbildung 2.9: Vorgeschlagener Mechanismus zur Phasenbildung bei niedriger Temperatur.

Die Partikelgrößenberechnung nach Scherrer und Williamson-Hall liefert wie zu erwarten annähernd gleiche Werte für die mittlere Kristallitgröße (Tabelle 2.5).

Die Partikel zeigen nur eine geringe intrinsische Verspannung aufgrund von Stapel- und Gitterfehlern welche mit steigender Temperatur von 0.7 % ($200^{\circ}C$) auf 0.49 % ($225^{\circ}C$) beziehungsweise 0.19 % bei $250^{\circ}C$ und 400 min Behandlungszeit abnimmt.

Tabelle 2.5: Einfluss des Additivzusatzes auf die hergestellten Partikel

Temperatur	$D_{Scherrer}$	$D_{Williamson}$	Verspannung
	[nm]	[nm]	%
$175^{\circ}C$			
$200^{\circ}C$	10.00	10.58	0.7
$225^{\circ}C$	16.28	16.89	0.49
$250^{\circ}C$	23.53	25.12	0.19

Das Verfahren zur Bestimmung von Kristallitgröße und Eigenspannung nach Williamson-Hall wird im folgenden anhand der vorliegenden Daten beschrieben.

Während man bei dem Verfahren nach *Debye-Scherrer*^{214,215} nach der Formel

$$D = 0.9 \cdot \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

mit der Halbwertsbreite β , dem Bragg- oder Glanzwinkel θ , sowie der Wellenlänge λ die Domänengröße D berechnen kann, berücksichtigt die *Williamson-Hall-Methode*²¹⁶ zusätzlich den Beitrag der Verspannung innerhalb der Partikel. Die Methode wurde 1953 entwickelt um Größen- und Verspannungseffekte durch ihre Winkelabhängigkeit voneinander zu separieren.

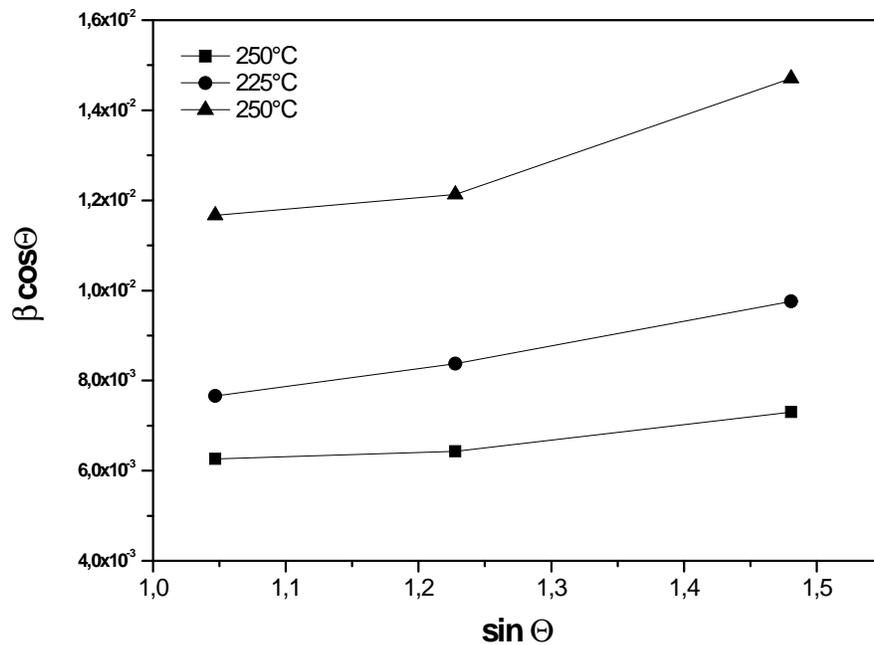


Abbildung 2.10: Williamson-Hall Plot (Auftragung des Produktes von Halbwertsbreite β und $\cos \theta$ gegen $\sin \theta$) der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Pulver. θ gibt das Peakmaximum nicht-überlagerter Reflexe an.

In ihrer Arbeit berechneten Williamson und Hall die integrale Linienverbreiterung eines Bragg - Reflexes basierend auf den Arbeiten von Warren und Averbach. Hierbei

konnten sie zeigen, dass die Auftragung der integralen Halbwertsbreite (FWHM = *Full Width at Half Maximum*) jedes Bragg - Reflexes gegen den Diffraktionsvektor eine Separation größen- und verspannungsabhängiger Effekte ermöglicht.

Dabei wird β mit $\cos\theta$ multipliziert und gegen $\sin\theta$ für ausgewählte gut isolierbare Reflexe aufgetragen. Da für 175°C keine kristallinen Proben erhalten wurden, erfolgt die Auftragung nach Williamson-Hall für die Temperaturen von 200°C bis 250°C. Die Reflexe wurden zur Ermittlung der Halbwertsbreite mit einer Pseudo-Voigt-Funktion unabhängig voneinander angepasst. Die hierdurch ermittelten Halbwertbreiten und Reflexlagen sind in Abbildung 2.10 in der Auftragung nach Williamson-Hall dargestellt.

Durch die in Abbildung 2.10 gezeigte Form der Auftragung erhält man idealerweise eine Gerade, auf der die für die Reflexe $\langle 220 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ und $\langle 400 \rangle$ des Magnetits berechneten Punkte liegen.

Für die Halbwertsbreite β eines Reflexes gilt dabei ausgehend von der allgemeinen Geradengleichung

$$y = a \cdot x + b \tag{2.2}$$

für die gewählte Form der Auftragung

$$\begin{aligned} \beta \cos \theta &= \alpha \cdot \sin \theta + b \\ \beta &= \alpha \cdot \tan \theta + \frac{b}{\cos \theta} \end{aligned} \tag{2.3}$$

Die Parameter a und b beschreiben dabei die mechanische Dehnung im Kristallit beziehungsweise die Kristallitgröße, welche aus der Regressionsgeraden für die einzelnen Proben entnommen werden. Für Pulver mit geringer Kristallitgröße erhält

man für die gewählte Auftragung einen großen Achsenabschnitt; für Materialien mit großer Verspannung dagegen eine große Steigung. Der für die verschiedenen Temperaturen erhaltenen Verlauf korreliert dabei erwartungsgemäß mit einer Abnahme der Dehnung, sowie einer Zunahme der Kristallitgröße mit ansteigender Behandlungstemperatur.

Zusätzlich zu den über Röntgendiffraktion erhaltenen Ergebnisse wurden TEM Aufnahmen der Pulver angefertigt. Diese sind in Abbildung 2.11 wiedergegeben. Eine statistische Ermittlung der Partikelgröße war aufgrund der Agglomeration der Partikel mittels einer Software nicht möglich. Daher wurden die TEM - Aufnahmen manuell ausgewertet und ausgemessen. Um dennoch eine Mittelung der Partikelgrößen zu erhalten wurden je nach Aufnahme zwischen 50 und 100 Partikel ausgewertet.

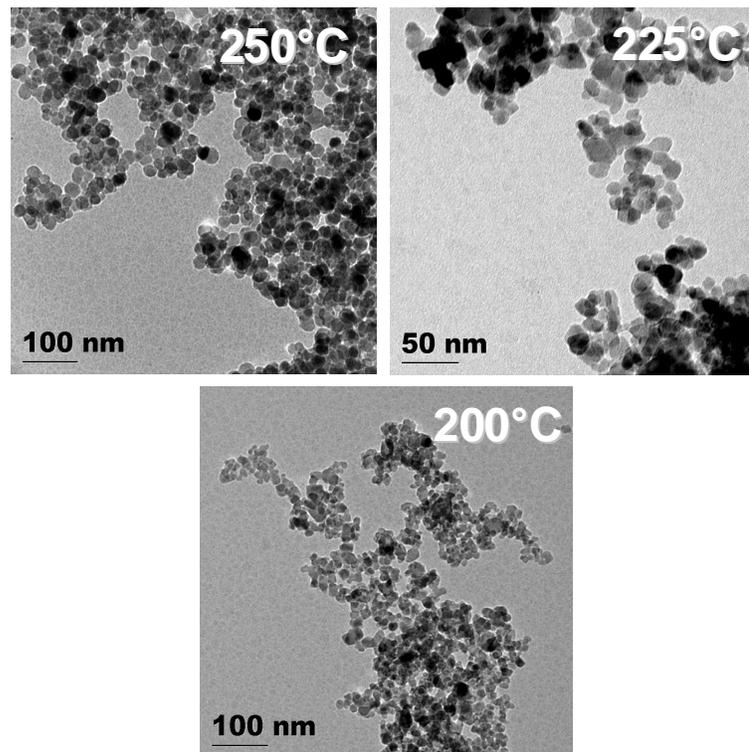


Abbildung 2.11: Aufnahmen der hergestellten Partikel bei unterschiedlicher Temperatur und identischer Lösungszusammensetzung.

Wie anhand der TEM - Aufnahmen zu sehen, sind die Magnetitpartikel in jeder der hergestellten Proben mehr oder minder agglomeriert, allerdings lassen sich diese zumindest für mehrere Stunden in unpolaren Lösemitteln dispergieren. Dies spricht für eine unvollständige Stabilisierung durch das Additiv. Eine Erklärung hierfür liefert die Struktur des verwendeten Additivs. Die Ethergruppen des Brij30 können nur gering mit der Oberfläche wechselwirken und keine chemische Bindung zur Fe_3O_4 -Oberfläche eingehen. Dahingehend lassen sich die physisorbierten Stabilisatormoleküle relativ leicht von der Oberfläche entfernen (Abbildung 2.12).

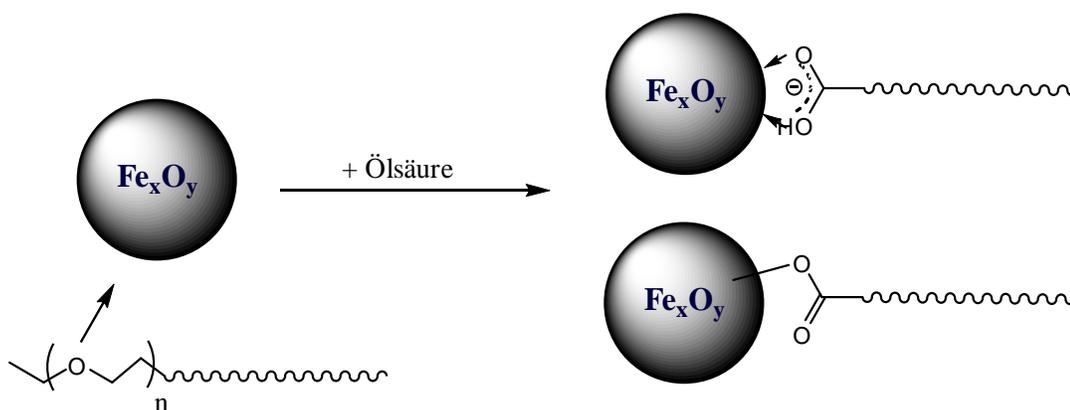


Abbildung 2.12: Vorgeschlagener Mechanismus zur Redispergierung agglomerierter Pulver durch Zusatz von Ölsäure.

Durch Zugabe von Ölsäure als Stabilisator kann die Dispergierbarkeit deutlich verbessert werden und die Partikel bleiben durch den Ligandaustausch über mehrere Wochen in unpolaren Lösemitteln dispergiert. Dazu reichen Zugaben von 50-100 mg Ölsäure pro Gramm Pulver aus. Die Verbesserung der Stabilisierung durch Ölsäure ist bekannt.²¹⁷ Da diese sowohl an der Partikeloberfläche durch Veresterung Chemisorbieren kann, als auch mittels der chelatisierenden Carboxylgruppe an der Oberfläche physisorbiert wird, ist eine Verbesserung der Dispergiereigenschaften durch Ölsäure zu erwarten. In welchem Maße nun eine Chemisorption bzw. Physisorption stattfindet wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Die Kristallinität der erhaltenen Partikel wird durch hochauflösende TEM - Aufnahmen bestätigt (vgl. Abbildung 2.13).

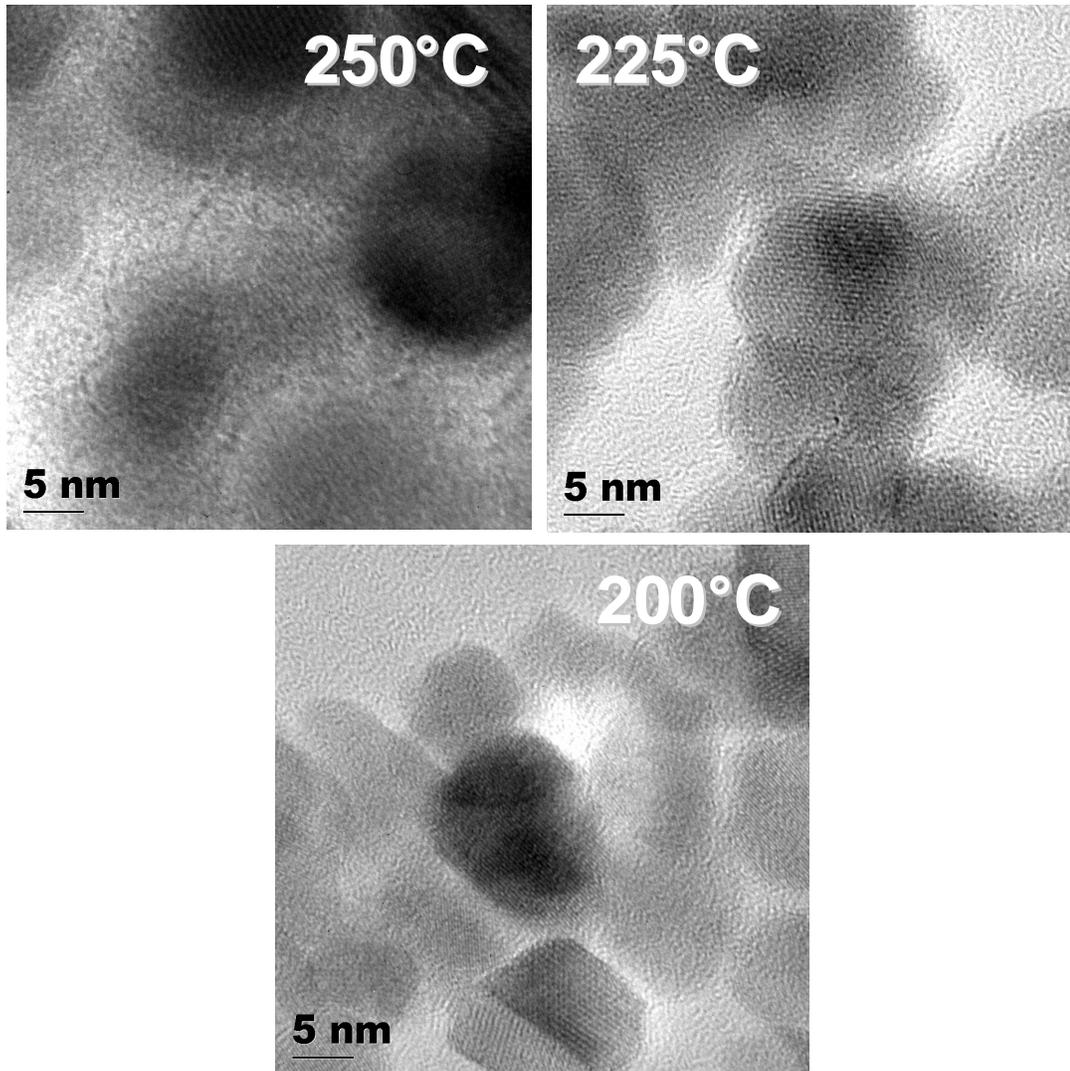


Abbildung 2.13: Hochauflösende TEM-Aufnahmen der bei unterschiedlicher Temperatur (siehe Inset) hergestellten Eisenoxid Nanopartikel.

Der Phasenkontrast der Proben zeigt kristalline Partikel im Größenbereich von 10 bis 20 nm. Bedingt durch erkennbare Agglomeration können konkrete Netzebenenabstände allerdings nicht bestimmt werden. Die Auswertung der durch Ausmessen ermittelten Teilchendurchmesser ergibt Werte von 14.6 nm, 15.4 nm und 16.7 nm für

die bei 200°C, 225°C und 250°C hergestellten Proben. Anders als mittels Röntgendiffraktion ermittelt, findet man kein starkes Ansteigen der Partikelgröße mit Erhöhung der Temperatur anhand der TEM-Aufnahmen. Während die mittlere Kristallitgröße stark von 10-25 nm ansteigt, variiert die Teilchengröße nur leicht zwischen 14.6 nm und 16.7 nm. Der Befund, dass sich die Kristallinität der Partikel zwar mit steigender Temperatur erhöht, die Teilchengröße jedoch annähernd konstant bleibt, spricht dafür, dass die Endpartikelgröße durch den Stabilisator bestimmt wird. Bei gleicher Behandlungsdauer kristallisieren die gebildeten Partikel bei niedriger Temperatur nur unvollständig, während sich die Kristallinität mit Ansteigen der Temperatur unter Beibehalt der Primärpartikelgröße nur gering verändert (Abbildung 2.14).

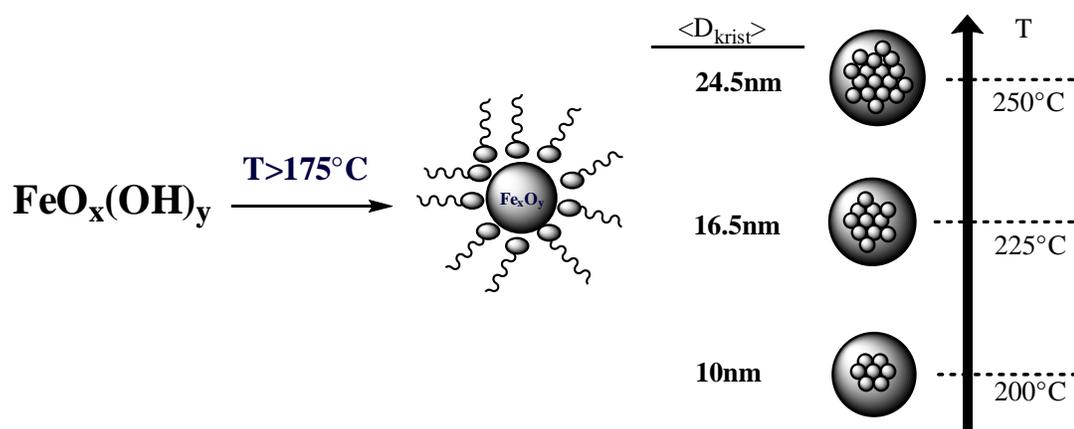


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung zur Kristallisation der Partikel während des Hydrothermalprozesses in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur.

2.1.3 Bestimmung der magnetischen Phase

Da Eisenoxide in einer Vielzahl von Modifikationen und Zusammensetzungen vorkommen, wurde zusätzlich die erhaltene Phase bestimmt. Ein Ausschluss des schwach ferromagnetischen Hämatits konnte durch Röntgendiffraktometrie erfolgen (siehe XRD-Ergebnisse). Allerdings erweist sich jedoch die Unterscheidung von Magnetit und Maghemit als schwierig, da beide Materialien ferromagnetisches Verhalten zeigen, sowie in inverser Spinellstruktur kristallisieren. Der Unterschied anhand der Gitterkonstanten beträgt weniger als ein Prozent. Bedingt durch die geringe Größe der Partikel kommt es zu einer Verbreiterung der Reflexe, so dass sich die veränderte Peaklage nicht ermitteln lässt. Die Untersuchung der Pulver mittels Mössbauerspektroskopie ermöglicht die Bestimmung der genauen Phasenzusammensetzung des Eisenoxids. In Abbildung 2.15 sind die Mössbauer-Spektren der zwischen 200°C und 250°C hergestellten Eisenoxid-Nanopartikel bei 4.2 K zu sehen. Die Spektren zeigen die für Mössbauerspektroskopie magnetischer Materialien typische Aufspaltung in Sextetts. Die Anpassung des Spektrums stimmt in allen drei Fällen mit denen bei dieser Temperatur üblichen Werten für Magnetit überein.

Tabelle 2.6: Auswertung der Mössbauerspektren der bei verschiedener Temperatur hergestellten Partikel

Probe	$T/$ K	$H_i/$ T	$IS/$ $\frac{mm}{s}$	A %	$W/$ $\frac{mm}{s}$	A_2/A_1	D [nm]
200	4.2	51.68	0.47	95	0.51	0.62	14.6
		44.42	0.89	5	0.75	0.93	
225	4.2	51.79	0.47	93	0.45	0.77	15.4
		44.51	0.89	7	0.8	1.06	
250	4.2	51.68	0.47	97	0.5	0.76	16.7
		44.51	0.86	3	0.52	0.74	

Die niedrige Temperatur von 4.2 K wurde gewählt um eine möglichst hohe magnetische Ordnung im Material zu realisieren. Die Messdaten konnten in guter Näherung an ein Sextett angepasst werden.

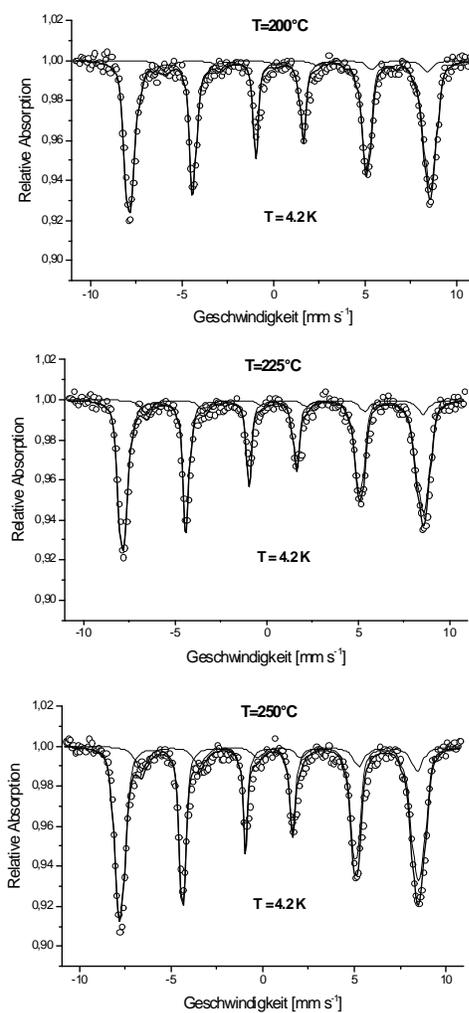


Abbildung 2.15: Moessbauer-Spektren der hergestellten Proben. Die Kreise geben die gemessenen Daten wieder, während die angepassten Kurvenverläufe als durchgezogene Linie dargestellt sind. Alle bei 4.2 K gemessenen Spektren wurden an ein Sextett angepasst.

2.1.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass durch Hydrolyse von $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ und anschließende Hydrothermalbehandlung kristalline Eisenoxide erhalten werden konnten. Je nach Art der Reaktionsführung konnten Maghemit, Magnetit und Haematit in kristalliner Phase erhalten werden. Allerdings war die Qualität der Partikel, besonders in Hinblick auf biologische Anwendungen nicht in allen Fällen zufriedenstellend. Durch Zugabe von Hydrazin wurden phasenreine Magnetitpartikel hergestellt, was mittels Mössbauerspektroskopie nachgewiesen wurde.

Die synthetisierten Partikel zeigen ausgeprägt hydrophobes Verhalten und sind nach Zugabe von Ölsäure über mehrere Monate als Dispersion stabil. Die Breite der Partikelgrößenverteilung konnte durch Variation des Additivs verändert werden, wobei zusätzlich ein Einfluss auf die Morphologie festgestellt werden konnte. Die Größe der erhaltenen Primärpartikel wurde durch Auswertung von TEM-Aufnahmen und Röntgendiffraktogrammen ermittelt. Diese lag für Magnetit und Maghemitsysteme üblicherweise bei 10-30 nm, für Haematitpartikel bei bis zu 200 nm. Hochauflösende TEM-Aufnahmen aller bei Temperaturen von mehr als 200°C hergestellten Partikel zeigen eine exzellente Kristallinität, während für bei 175°C behandelte Proben kein kristallines Material erhalten werden konnte.

2.2 Untersuchungen zur Senkung der Pyrolyse- temperatur heteroleptischer Eisencarboxylate

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht inwiefern sich durch geeignete Wahl von Ligand und Vorstufe mono- und heteroleptische Precursoren erhalten lassen, welche den Anforderungen dieses Syntheseverfahrens (thermische Zersetzung im hochsiedenden Lösemittel) genügen. Zwei Ziele wurden dabei verfolgt. Durch Modifikation der Ausgangsverbindung sollte die Zersetzungstemperatur im hochsiedenden Lösemittel reduziert werden, unter gleichzeitiger Einführung einer stabilisierenden Gruppe um die Dispersität der erhaltenen Pulver zu reduzieren. Darüber hinaus wurde der Einfluß der Temperatur auf die Partikelkristallinität, -qualität sowie die Verspannung innerhalb des Materials untersucht.

Die einfachste Verbindung zur Bildung magnetischer Nanopartikel, welche sowohl stabilisierende als auch (relativ) leicht zu zersetzende Gruppen enthält ist das Eisen(III)-oleat. Die Zersetzung dieser Verbindung wurde bereits in einigen Publikationen untersucht^{91,217} und es konnten monodisperse Verbindungen in guten Ausbeuten erhalten werden. Allerdings besitzt diese Verbindung einige Nachteile. Zunächst wurde bisher nur die wässrige oder biphasige Synthese der Substanz beschrieben. Dabei kommt es je nach Syntheseroute zu einer Reihe von Verunreinigungen oder Vorstufenzusammensetzungen, welche Auswirkungen auf das Endprodukt haben. Bronstein et al. berichten von der Bildung von verbrückten Komplexen mit Ethanol als zusätzlichem Liganden und dem Einfluss der Aufarbeitung nach Herstellung der Vorstufe auf Größe und Morphologie der hergestellten Eisenoxid Nanopartikel.²¹⁷ Ohne Aufreinigung durch Extraktion der Rohprodukte mit Ethanol als polarem Lösemittel erhalten die durch Umsetzung von Eisen(III)chlorid mit Natriumoleat gewonnenen Produkte einen signifikanten Anteil an Ölsäure, welcher sich auf das Keimbildungs-

verhalten der Partikel während des Zersetzungsprozesses auswirkt.

Durch Verwendung von $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ konnte mittels Säure-Base-Reaktion Ölsäure in definiertem stöchiometrischen Verhältnis als Ligand eingeführt werden. Dabei wird das Alkoxid in Toluol gelöst und mit der entsprechenden Menge an Ölsäure in verdünnter Lösung zur Reaktion gebracht. Die hohe Basizität der Alkoholatgruppen verbunden mit der Acidität der Carbonsäuregruppen der Ölsäure erlaubt einen quantitativen Austausch der Alkoholat-Liganden durch Oleatliganden (OLA). Der dabei entstehende Alkohol kann mit dem Lösemittel abdestilliert oder im Vakuum abgezogen werden und man erhält die entsprechenden stöchiometrischen Gemische. Aus den erhaltenen öligen Rückständen konnten keine Kristalle gewonnen werden. Eine definitive Aussage ob nun heteroleptische Vorstufen oder Gemische erhalten werden, wird deshalb nicht getroffen.

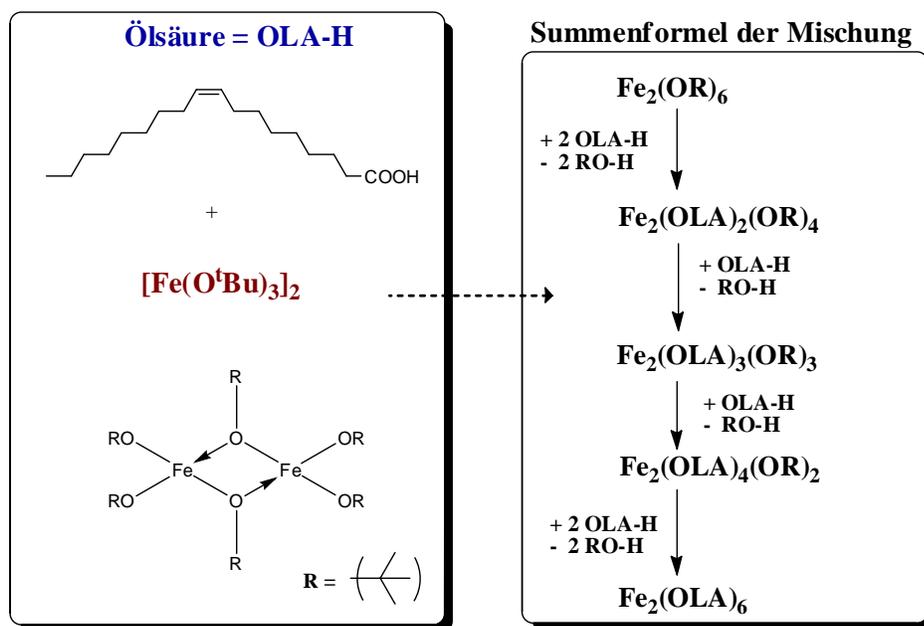


Abbildung 2.16: Syntheseweg zur Herstellung heteroleptischer Vorstufen für die thermische Zersetzung im hochsiedenden Lösemittel

Neben der Einführung zusätzlicher langkettiger Fettsäuren, ist auch die Modifikation der Alkoholatliganden möglich. Um eine möglichst quantitative Umsetzung zu erreichen, geht man von Eisen-amid-Vorstufen aus. Die Basizität der Amid-Liganden ist größer als die der entsprechenden Alkohole. Daher lassen sich Ligandenaustauschreaktionen durchführen, welche nach Einbringen des Alkohols zur Lösung die Protonierung der Amid-Liganden im Komplex bewirken. Dies ist vor allem für weitere Arbeiten von Bedeutung, da Amido-Vorstufen die Modifizierung mit bifunktionellen Alkoholen ermöglichen.

2.2.1 Thermische Analyse

Mittels Thermogravimetrie wurde der Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Zersetzungstemperatur der molekularen Vorstufe untersucht (Abbildung 2.17). Die Herstellung der Vorstufe erfolgte nach dem am Anfang des Kapitels beschriebenen Schemas. Da alle Kurven aufgrund der unterschiedlichen Vorstufenzusammensetzung eine unterschiedliche Endmasse haben, wurde gegen die Konversionsrate α aufgetragen um die Kurvenverläufe besser darzustellen. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Vorstufe ist für jede Kurve angeführt, gibt jedoch nicht die Struktur der Verbindungen wieder.

Für die reine Oleatverbindung lässt sich eine Onset-Temperatur von 309°C bestimmen. Somit zersetzt sich diese für alle hier untersuchten Verbindungen bei der höchsten Temperatur. Dies kann durch die höhere Stabilität der M-COO Bindung verglichen mit der entsprechenden M-OR Bindung erklärt werden. Je geringer der Oleatanteil wird, desto geringer wird daneben die Zersetzungstemperatur der Verbindung. Von besonderer Bedeutung ist dies für die Wahl des Lösemittels, da in der Regel niedriger siedende Verbindungen billiger und besser zu reinigen sind. Somit ergibt sich eine Reduktion der Zersetzungstemperatur von mehr als 90 K mit Verrin-

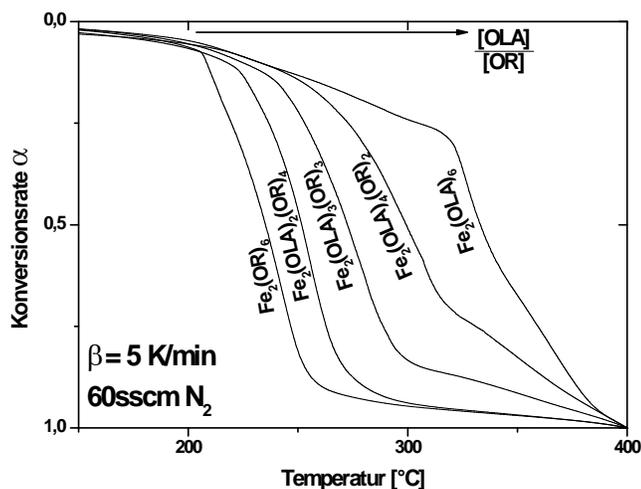


Abbildung 2.17: TG-Kurven zur Zersetzung der hergestellten Gemische in Abhängigkeit vom Alkoholatanteil. Aufgrund unterschiedlicher Endmassen wurde auf den Umsatzgrad α normiert.

gerung des Oleatanteils der Verbindung. Allerdings ist die reine Alkoholatverbindung bei 213°C nicht für die Synthese monodisperser Partikel geeignet, da die Alkoholatgruppen mit der während des Zersetzungsprozesses gebildeten Partikeloberfläche nur geringe Möglichkeiten der Wechselwirkung besitzten. Daraus resultiert eine schlechte Stabilisierung der Partikel.

Anhand von DSC-Messungen lässt sich die Wärmetönung der Reaktion bestimmen. Wie zunächst anhand der TG-Kurven gezeigt, verschieben sich ebenfalls die DSC Peaks mit steigendem Oleatanteil zu höheren Temperaturen (Abbildung 2.18). Dies ist auf die höhere Stabilität der Metall-Carboxylat-Bindung im Vergleich zu Metall-Alkoholat-Bindung zurückzuführen. Für alle untersuchten Vorstufen ist zu erwähnen, dass diese nur die anhand der eingestellten Lösungszusammensetzung hergestellten Stöchiometrien aufweisen. Eine strukturelle Untersuchung der Vorstufenzusammensetzung erfolgte nicht, weil durch Einbau einer Oleatgruppe ausschließlich zähflüssige Öle oder harzartige Festkörper erhalten werden konnten und NMR

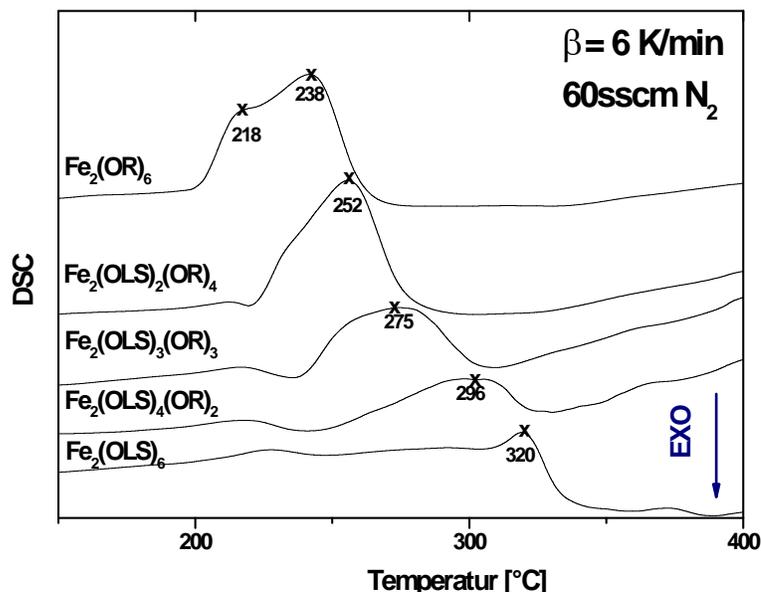


Abbildung 2.18: Auftragung der gemessenen DSC-Kurven für verschiedene Vorstufenstöchiometrien. Die Verschiebung der DSC-Peaks mit steigendem Ölsäureanteil (OLS) zu höheren Temperaturen ist zu beobachten. Alle Zersetzungen verlaufen als endothermer Prozess.

spektroskopische Messungen der Vorstufen in Lösung aufgrund des paramagnetischen Eisens nicht durchführbar waren. Zur Ermittlung der Vorstufenzusammensetzung wurden lediglich die mittels thermogravimetrischer Analyse berechneten Endmassen mit den theoretischen Werten verglichen. In Abhängigkeit von dem Oleat zu Alkoxidverhältnis ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zur Zersetzungstemperatur. Da wie bereits erwähnt keine strukturellen Daten zum Aufbau der Verbindungen vorliegen, sind die im folgenden verwendeten Angaben der Form $\text{Fe}_2(\text{OLS})_{6-y}(\text{OR})_y$ mit $y=1..6$ als Summenformel, jedoch nicht als Strukturformel zu verstehen. Für die Bildung heteroleptischer Komplexe spricht unter anderem die Verschiebung der Peaklage mit zunehmenden Oleat:Alkoholat - Verhältnis.

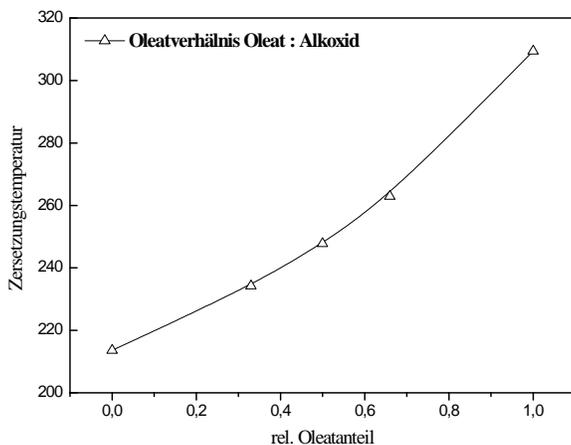


Abbildung 2.19: Auftragung der anhand von TG/DSC Daten berechneten Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit von der Ligandzusammensetzung. Die Daten wurden durch Ermittlung der Onset-Temperatur aus den TG-Kurven erhalten.

zulässt. Kritisch anzumerken ist allerdings, dass für die meisten Kurven ein Masseverlust vor Erreichen des eigentlichen Zersetzungspunktes zu beobachten ist. Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden:

- Die Zersetzungstemperatur unterschiedlicher Ölsäure/ $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ - Gemische lässt sich durch die Menge an Ölsäure beeinflussen.
- Es besteht ein fast linearer Zusammenhang zwischen Zersetzungstemperatur und Oleatanteil
- Alle Zersetzungen verlaufen endotherm, die DSC-Peaklage verschiebt sich entsprechend der Lösungszusammensetzung.

Würde bei der Zugabe unterschiedlicher Verhältnisse an Ölsäure ein Gemisch aus $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ und $\text{Fe}(\text{Oleat})_3$ entstehen, müssten die DSC-Peaks der beiden Reinstoffe in den Messkurven zu finden sein ohne dass eine Verschiebung der Peaklage zu beobachten sein dürfte.

Dies ist für die gemessenen Kurven nicht der Fall, womit davon ausgegangen werden kann, dass der überwiegende Teil der hergestellten Vorstufen in einer Form vorliegt, welche eine definierte Zersetzungstemperatur

Auf Basis dieser Daten wurden die Verbindungen zur Partikelsynthese eingesetzt und mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

TEM Untersuchungen bei unterschiedlichen Ölsäure/Alkoholat - Verhältnissen

Im folgenden Abschnitt wird die Partikelbildung für verschiedene Oleat/Alkoholat-Verhältnisse bei Zersetzung im hochsiedenden Lösemittel unter Anwesenheit freier Ölsäure diskutiert.

Als Lösemittel wurde Trioctylamin verwendet, welches einen Siedepunkt von 369°C besitzt. Zur Herstellung der Vorstufe wurde $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ in Trioctylamin gelöst und die entsprechenden Mengen an Ölsäure zugesetzt.

Tabelle 2.7: Gewählte Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von Ölsäure / Eisen(III)- tert-butoxid Gemischen. Als Stabilisator wurde 1mmol Ölsäure (OLA) beziehungsweise 0.5mmol Oleylamin im hochsiedenden Lösemittel vorgelegt.

$T_{\text{Dec.}}$ [°C]	Vorstufe [mmol]	Name	Zeit [min]	Zusammensetzung
340	3	A₁	60	$[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$
	3	A₂	60	$[\text{Fe}(\text{OLA})_2(\text{OtBu})_4]$
	3	A₃	60	$[\text{Fe}(\text{OLA})_3(\text{OtBu})_3]$
	3	A₄	60	$[\text{Fe}(\text{OLA})_4(\text{OtBu})_2]$
	3	A₅	60	$[\text{Fe}(\text{OLA})_3]_2$
320	3	B	60	$[\text{Fe}(\text{OLA})_4(\text{OtBu})_2]$
360	3	C	60	$[\text{Fe}(\text{OLA})_4(\text{OtBu})_2]$
OLA	Oleat	$\text{O}^t\text{Bu} = \text{tert-Butoxylat}$		

Die so erhaltenen Lösungen wurden unter Variation der Temperatur für 60min zersetzt. Details der einzelnen Proben sind Tabelle 2.7 zu entnehmen.

Für alle durchgeführten Versuche gilt zu erwähnen, dass neben dem in der Verbindung vorhandenen Oleat-Liganden zusätzlich freie Ölsäure und Oleylamin als Stabilisator zugesetzt wurden.

Dies diente zur zusätzlichen Stabilisierung nach Abschluss des Partikelwachstums zur Reduktion der Dispersität. Die einzelnen Verbindungen oder Gemische wurden bei den jeweils angegebenen Temperaturen eingespritzt um aufgrund der im Vergleich zum reinen Eisen(III)oleat geringeren Zersetzungstemperatur eine rasche Keimbildung zu ermöglichen und die Anzahl an unerwünschten Nebenreaktionen (zum Beispiel durch Protolyse der Alkoholatliganden durch freie Ölsäure) möglichst gering zu halten.

Erwartungsgemäß findet man für das reine Eisen-tert-butoxid, sowie die zweifach substituierten Gemische einen hohe Dispersität, welche durch die hohe Reaktivität der tert-Butoxid-Liganden erklärt werden kann. Diese zersetzen sich zwar schon bei geringer Temperatur und führen damit zu einer hohen Übersättigung der Lösung.

Durch unzureichende Stabilisierung wachsen jedoch die Keime ungleichmäßig und man beobachtete eine bimodale Partikelgrößenverteilung, wie sie besonders für die Proben A₁ und A₂ gefunden wird.

Alle hergestellten Partikelsysteme besitzen einen kristallinen Kern, weisen jedoch im Randbereich einen gewissen amorphen Anteil auf (vgl. hochauflösende TEM-Aufnahmen in Abbildung 2.21). Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen deutlich voneinander separierte Partikel mit Partikelgrößen zwischen 10 (A₃) und 18 nm.

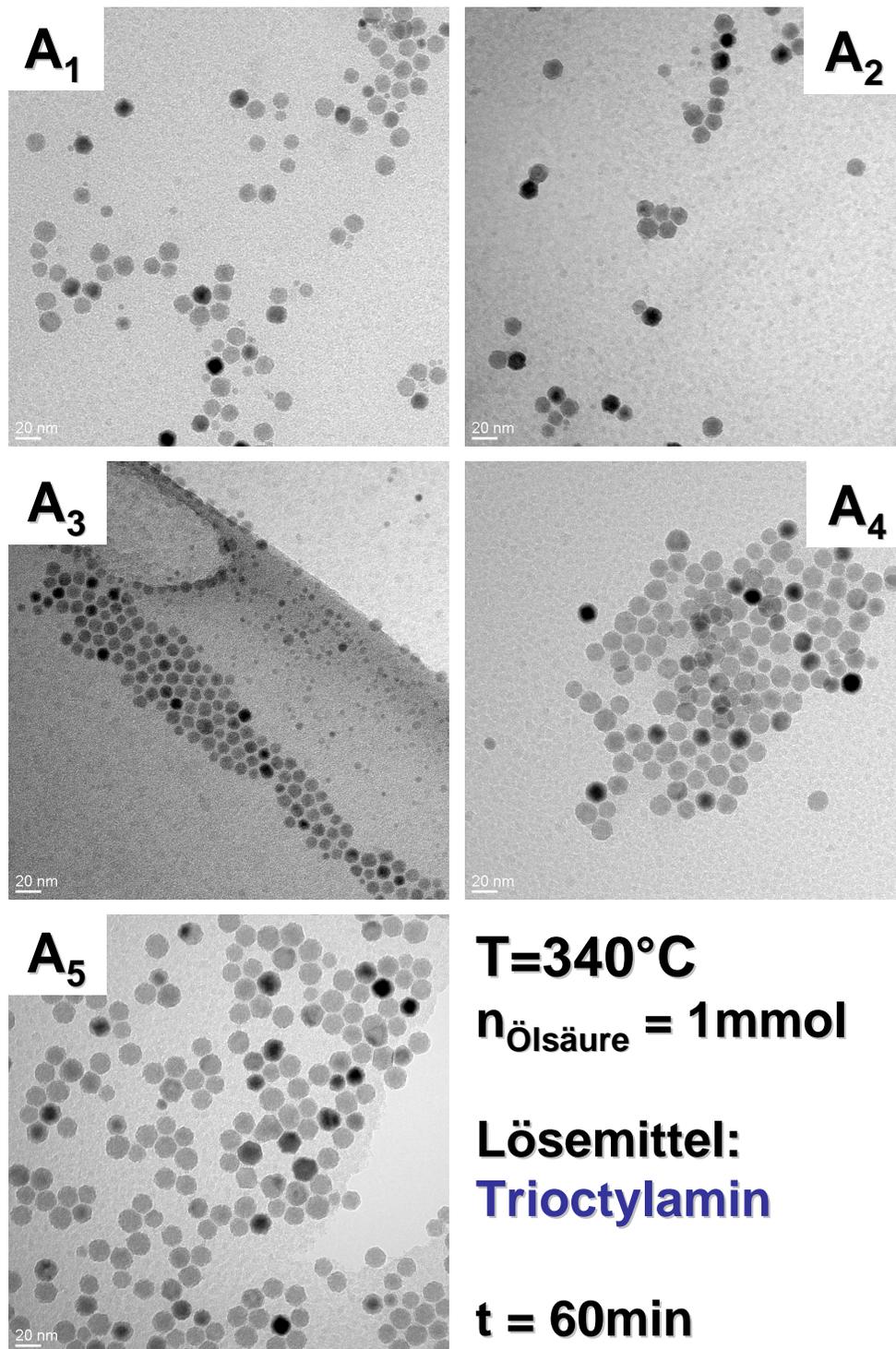


Abbildung 2.20: TEM-Aufnahmen der Proben A₁ bis A₅, welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer von 60 min und unterschiedlicher Vorstufenzusammensetzung zeigen.

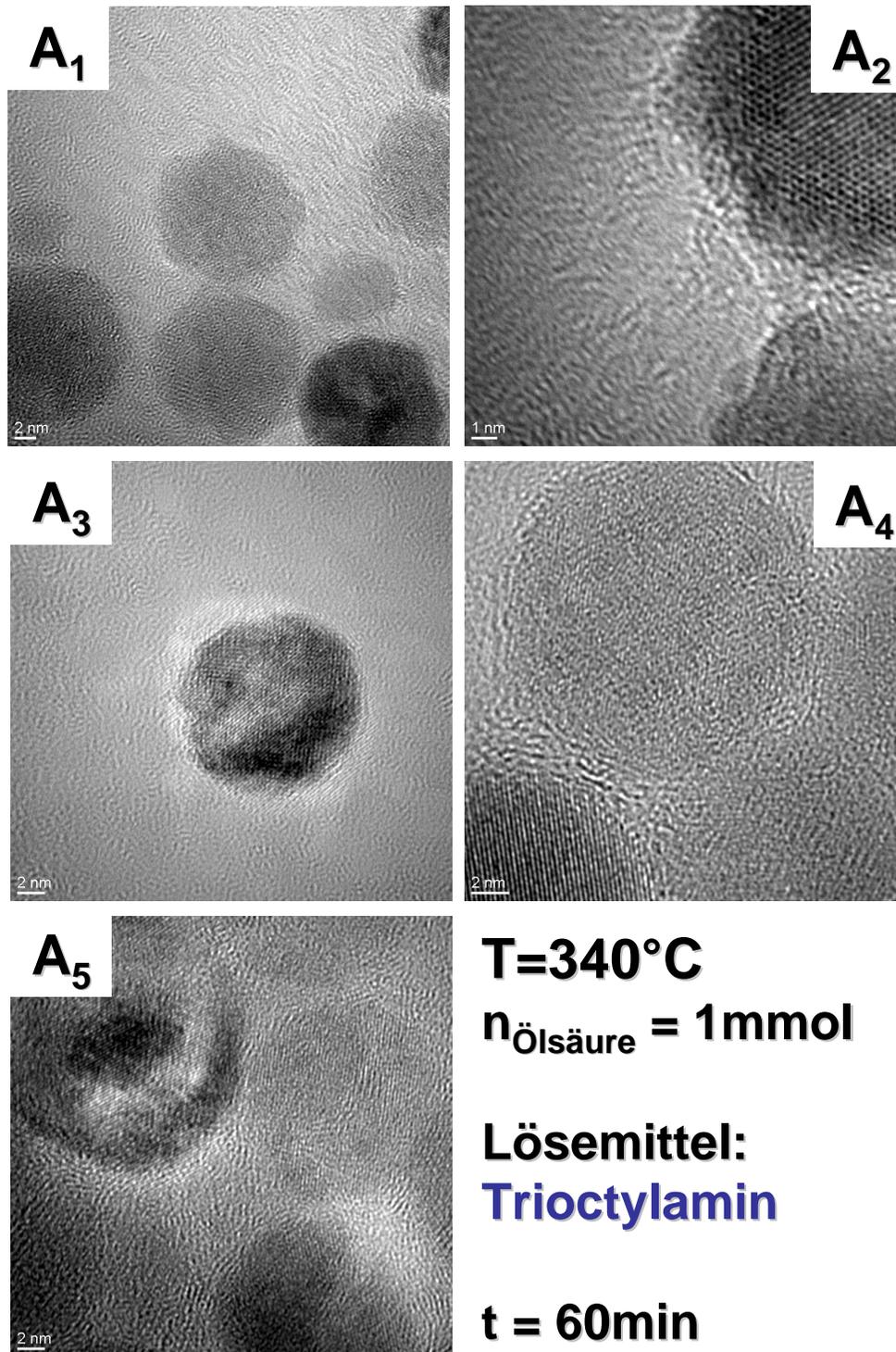


Abbildung 2.21: HRTEM-Aufnahmen der Proben A₁ bis A₅, welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer von 60 min und unterschiedlicher Vorstufenzusammensetzung zeigen. Die Partikel sind für jedes System kristallin mit steigendem amorphen Anteil im Randbereich.

Der Einfluss des Oleatanteils auf die Qualität der hergestellten Partikel zeigt sich deutlich in den Histogrammen.

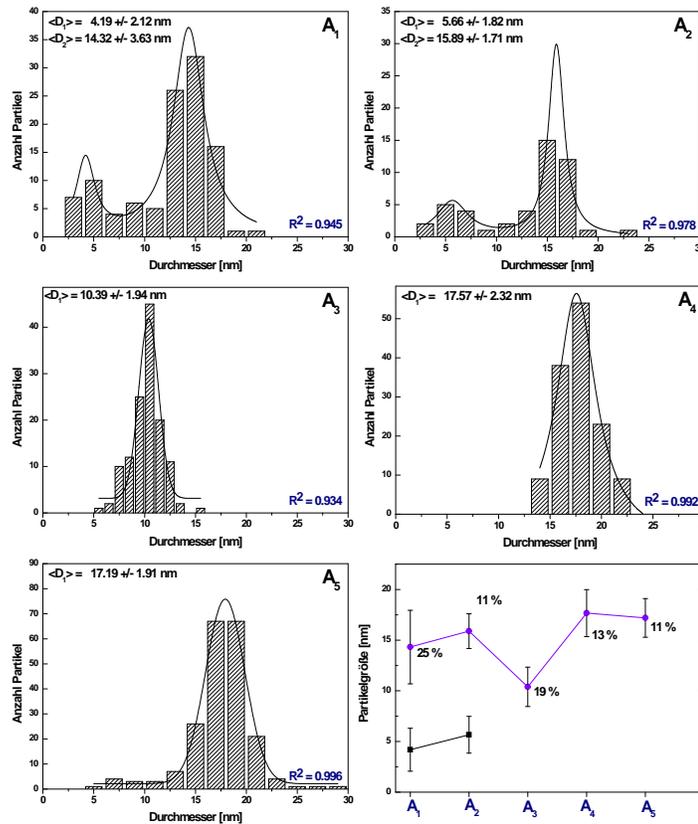


Abbildung 2.22: Histogramme erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für A₁, A₂, A₃, A₄ und A₅ ermittelt sich jeweils eine mittlere Partikelgröße von 14.32 nm, 15.89 nm, 10.39 nm, 17.67 nm und 17.19 nm. Durchgezogene Linien geben die besten Anpassungen an eine Gaussverteilungsfunktion wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt. Die Kurve zeigt die Auftragung der ermittelten Partikelgrößen für die Proben A₁-A₅, sowie die berechnete Dispersität der Partikelsysteme. Der Fehlerbalken gibt die Varianz der Partikelgrößenverteilung wieder.

Die Zusammensetzung der Vorstufe beeinflusst Dispersität und Teilchengröße. Für A₃ und A₅ können monomodale Partikel erhalten werden, welche im Falle des reinen Eisenoleats nur eine geringe Dispersität von 11 % besitzen.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die geringe mittlere Partikelgröße von ca. 10 nm für Probe A₃. Für die anderen Proben beobachtet man mit steigendem Oleatanteil ein leichtes Anwachsen der Primärpartikelgröße von 14.82 nm (A₁) über 15.89 nm (A₂) auf 17.18 nm (A₄) beziehungsweise 17.67 nm (A₅).

Im allgemeinern ändert die Partikelgröße sich nur sehr gering; die Dispersität der Partikel nimmt jedoch mit steigendem Anteil der sterisch anspruchsvolleren Oleatgruppen ab.

Die errechnete Dispersitäten sind in Abbildung 2.22 mit den entsprechenden Histogrammen für jede Probe gegen den Radius aufgetragen.

Der geringe Wert von 11 % für Probe A₂, sowie der relativ hohe Wert von 19% liegt in den zur Auswertung gewählten Referenzwerten begründet.

Zur Berechnung der Dispersität wurde für A₂ die Größe der hergestellten Primärpartikel gewählt, welche eine relativ schmale Größenverteilung zeigen. Kleinere Partikel werden in der Berechnung jedoch nicht berücksichtigt.

Die tatsächliche Dispersität ist daher höher und dürfte im Bereich von A₁ liegen. Die 19% für Probe A₃ erklären sich dadurch, dass die Dispersität ein Relativwert ist, welcher sich immer auf die Partikelgröße bezieht.

Eine Varianz von ± 1.82 nm wirkt sich hier also deutlich stärker aus, als bei größeren Partikeln. Die besten Ergebnisse lassen sich demnach mit der reinen Eisenoleatvorstufe (A₅), sowie dem [Fe(OLA)₄(OtBu)₂] (A₄) erzielen.

Neben der Zusammensetzung der Vorstufe besitzt die Temperatur für die Partikelsynthese durch thermische Zersetzung im hochsiedenden Lösemittel einen besonderen Einfluss. Aus diesem Grund wurde A_4 mit einer Zersetzungstemperatur von $T < 300^\circ\text{C}$ gewählt und bei konstanten Bedingungen bei Temperaturen von $T_1 = 320^\circ\text{C}$, $T_2 = 340^\circ\text{C}$ und $T_3 = 360^\circ\text{C}$ zersetzt (Abbildung 2.23)

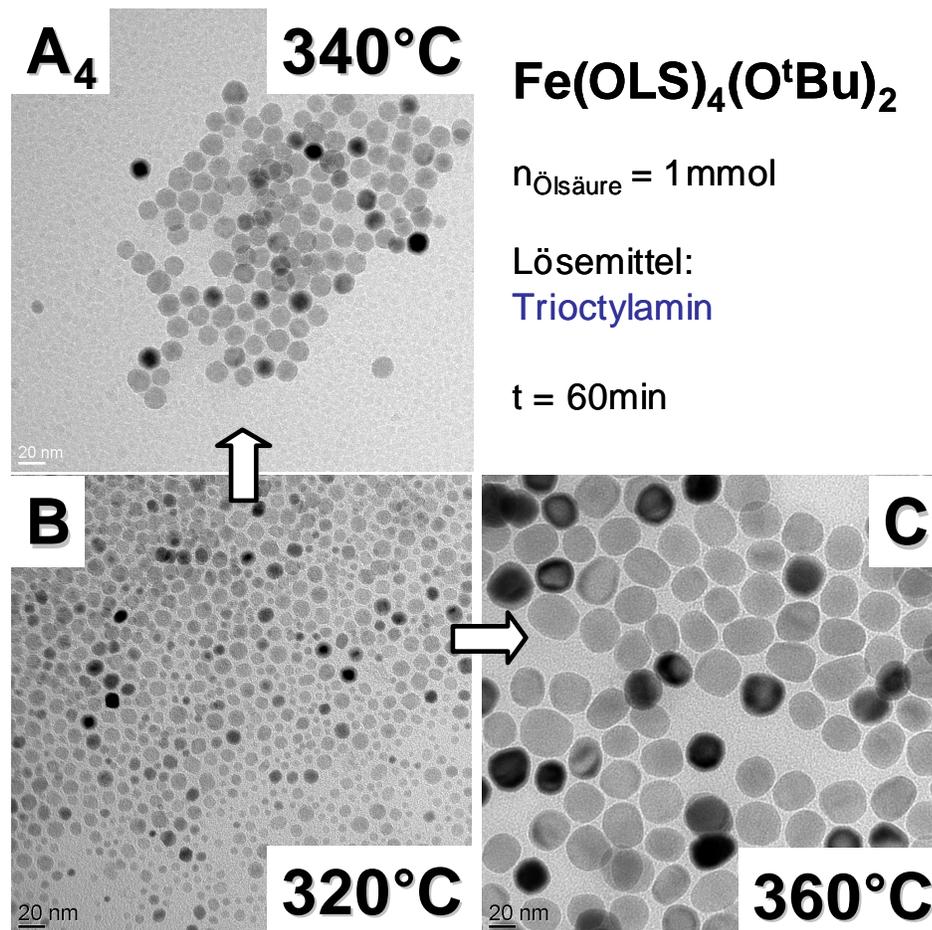


Abbildung 2.23: TEM-Aufnahmen der Proben A_4 (zum Vergleich) B und C, welche bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. Partikelhomogenität und -größe nehmen mit steigender Temperatur zu.

Die TEM - Aufnahmen zeigen eine Abnahme der Dispersität, sowie eine Zunahme der Partikelgröße mit steigender Temperatur.

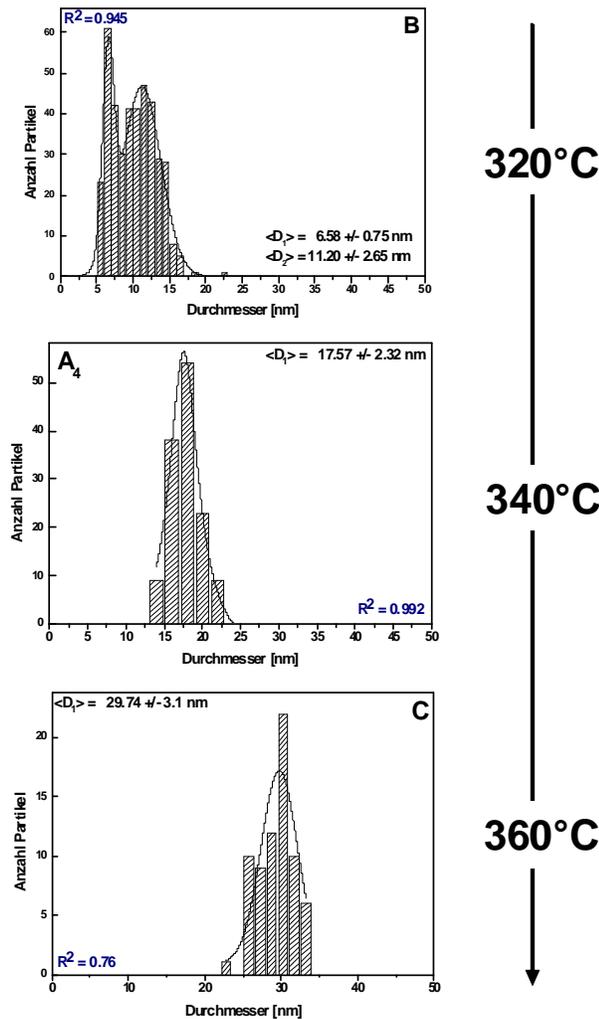


Abbildung 2.24: Histogramme erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für A₄, B und C ermittelt sich jeweils eine mittlere Partikelgröße von 11.20 nm, 17.57 nm und 28.47 nm. Durchgezogene Linien geben die besten Anpassungen an eine Gaussverteilungsfunktion wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt.

Die große Dispersität der bei 320°C hergestellten Partikel lässt vermuten, dass bei niedriger Temperatur die Zersetzung der Vorstufe über einen längeren Zeitraum verläuft und somit Keimbildung und -wachstum nicht getrennt voneinander stattfinden. Die bei 340°C und 360°C hergestellten Teilchen sind deutlich homogener, was für die Trennung der Keimbildung und des eigentlichen Partikelwachstums spricht.

Durch die stärkere Wärmebewegung der Teilchen bei höherer Temperatur steigt zudem die Wahrscheinlichkeit von Partikelagglomeration und des Partikelwachstums durch eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit und somit einem stärkeren Austausch zwischen Teilchen und unzersetztem Monomer, dessen Zersetzungsgeschwindigkeit ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt.

Die Auswertung der Histogramm Daten (Abbildung 2.24) ergibt einen Anstieg der mittleren Partikelgröße $\langle d \rangle$ von 11.20 nm bei $T=320^\circ C$ auf 17.57 nm bei $340^\circ C$ bis zu einer Größe von 29.74 nm bei $360^\circ C$. Die Größenzunahme folgt keinem linearen Verlauf und fällt bei Temperaturerhöhung von 340 auf $360^\circ C$ mit $\Delta d = 12.17$ nm deutlich größer aus, als bei Erhöhung von $320^\circ C$ auf $340^\circ C$ mit $\Delta d = 6.37$ nm. Gleichzeitig nimmt die Dispersität von 24% ($320^\circ C$) auf 13% ($340^\circ C$) und schließlich auf 10% bei $360^\circ C$ ab. Die Daten sind in Abbildung 2.25 graphisch wiedergegeben.

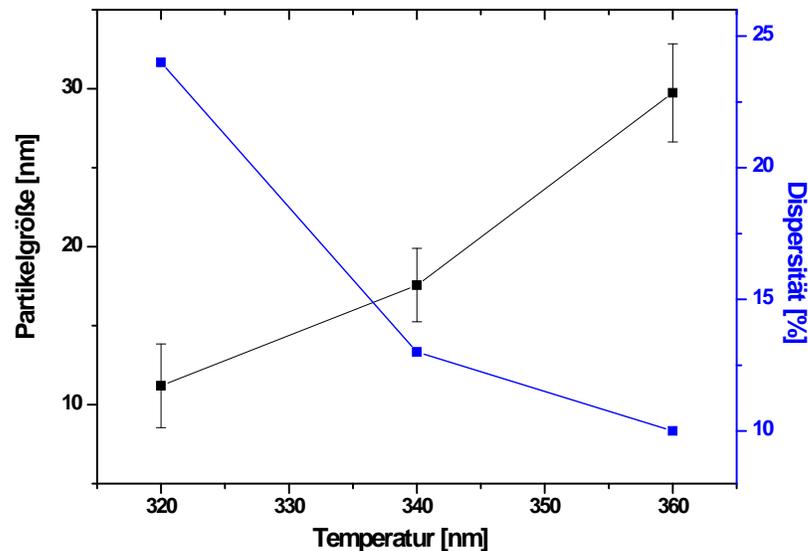


Abbildung 2.25: Auftragung von Partikelgröße (schwarze Kurve) und Dispersität (blaue Kurve) gegen die Temperatur. Mit steigender Temperatur beobachtet man eine Zunahme der Partikelgröße sowie eine Abnahme der Dispersität.

Bestimmung der Phase mittels XRD in Abhängigkeit von der Temperatur

Zur Bestimmung der vorliegenden Phase wurden Röntgendiffraktogramme der hergestellten Pulver bei Zersetzungstemperaturen zwischen 150°C und 340°C aufgenommen und aus diesen die Verspannung nach Williamson-Hall, sowie die Kristallitgröße nach Debye-Scherrer berechnet. Dabei wurde das reine Eisen(III)-Alkoxid gelöst und bei variabler Temperatur in das heiße Lösungsmittel/Stabilisatorgemisch aus Trioctylamin / Ölsäure / Oleylamin gespritzt. Die erhaltenen Partikel sind unpolar und können leicht mit Ethanol ausgefällt werden. Die Röntgendiffraktogramme der so hergestellten Proben sind in Abbildung 2.26 gezeigt.

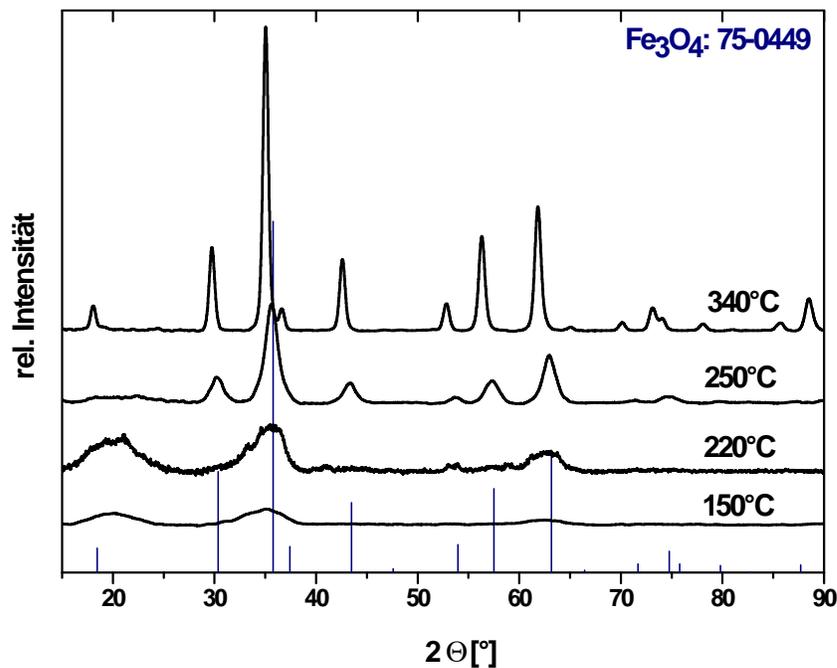


Abbildung 2.26: Röntgendiffraktogramme der Pulver, welche bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. Als kristalline Phase kann kubische Spinellphase identifiziert werden (Magnetit JCPDS-Karte: 75-449).

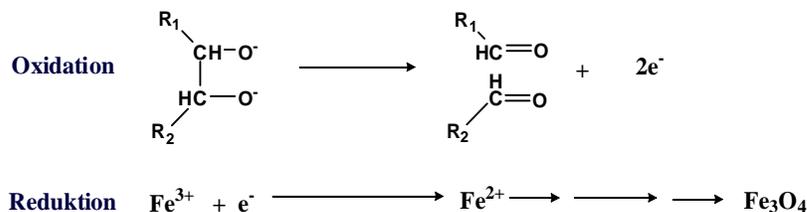
Wie anhand der Diffraktogramme zu erkennen nimmt die Kristallinität der hergestellten Pulver mit steigender Temperatur erwartungsgemäß zu, da mehr Energie für kristalline Ordnungsprozesse zur Verfügung steht. Bei 150°C lässt sich nur eine geringe kristalline Ordnung beobachten, das System liegt vorliegend amorph vor. Definierte nicht-agglomerierte Partikel können trotz der Zunahme der Kristallinität der erhaltenen Phase jedoch nur bei Temperaturen über 300°C erhalten werden. Für $T \leq 250^{\circ}\text{C}$ ist der amorphe Anteil des Gemischs (zum Beispiel der unzersetzten Vorstufe) so hoch, dass nur große Agglomerate und Aggregate mittels TEM identifiziert werden konnten. Die aus Reflexlage und Peakverbreiterung nach Williamson-Hall und Debye-Scherrer errechneten Kristallitgrößen, sowie die Verspannung sind in Abbildung 2.27 aufgetragen.

Bis 340°C beobachtet man ein Ansteigen der mittleren Kristallitgröße von 2.32 nm (150°C) auf 3.58 nm (220°C) und 6.20 nm bei 250°C , sowie eine relativ schnelles Kristallitwachstum bei einer Temperaturhöhung ΔT von 90K auf 15.05 nm bei einer Temperatur von 340°C . Vergleicht man für diese Temperatur die berechnete Kristallitgröße mit der durch TEM bestimmten Teilchengröße von 17 nm, so ergibt sich für die Kristallitgröße ein etwas geringerer Wert. Dieser erklärt sich dadurch, dass röntgenographische Methoden nur kristalline Anteile berücksichtigen jedoch nicht amorphe Anteile, welche wie die TEM Untersuchungen zeigen, bevorzugt an der Partikeloberfläche lokalisiert sind.

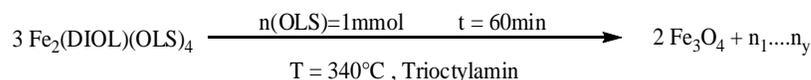
TEM Untersuchungen an Partikeln erhalten aus einem Ölsäure/Diol - Gemisch

Da die Dispersität Partikel der aus der Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{OLA})_x(\text{OtBu})_{x-6}]$ mit $x=[0;6]$ erhaltenen Partikel besonders für hohe Alkoholanteile relativ hoch ist, wurde im folgenden versucht, die Anzahl möglicher Parallelreaktionen, zum Beispiel

mit reduziert sich die Störanfälligkeit des Systems und damit die Wahrscheinlichkeit unerwünschter Keimbildung vor Erreichen der Zersetzungstemperatur.



Zudem können Diole bzw. Diolatliganden unter Spaltung zu Ketonen und Aldehyden reduzierend wirken, was die gezielte Herstellung von Magnetit als bevorzugte magnetische Phase begünstigt. Zur Herstellung wurde zunächst die entsprechende Verbindung durch Zugabe der entsprechenden Äquivalente 1,2-Dodecandiol beziehungsweise Ölsäure zu einer Lösung des $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ hergestellt und im folgenden bei 340°C in das Lösemittel eingespritzt.



Die TEM Aufnahmen der so hergestellten Pulver sind in Abbildung 2.28 gezeigt. Es werden nahezu monodisperse Systeme erhalten, welche sich über relativ große Flächen zweidimensional auf dem TEM Probenenträger anordnen. Die Partikel besitzen sphärische Morphologie und liegen deutlich voneinander separiert vor. Die statistische Auswertung der Partikelgröße ist im Histogramm in Abbildung 2.29 gezeigt. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt $20.09 \text{ nm} \pm 1.86 \text{ nm}$ mit einer Dispersität von ca. 9%

Darüber hinaus zeigen die Partikel wie alle betrachteten Systeme aufgrund der hohen Temperatur von 320°C eine ausgeprägte Kristallinität, welche sich in der Aufnahme eines einzelnen Partikels in Bild c gut erkennen lässt.

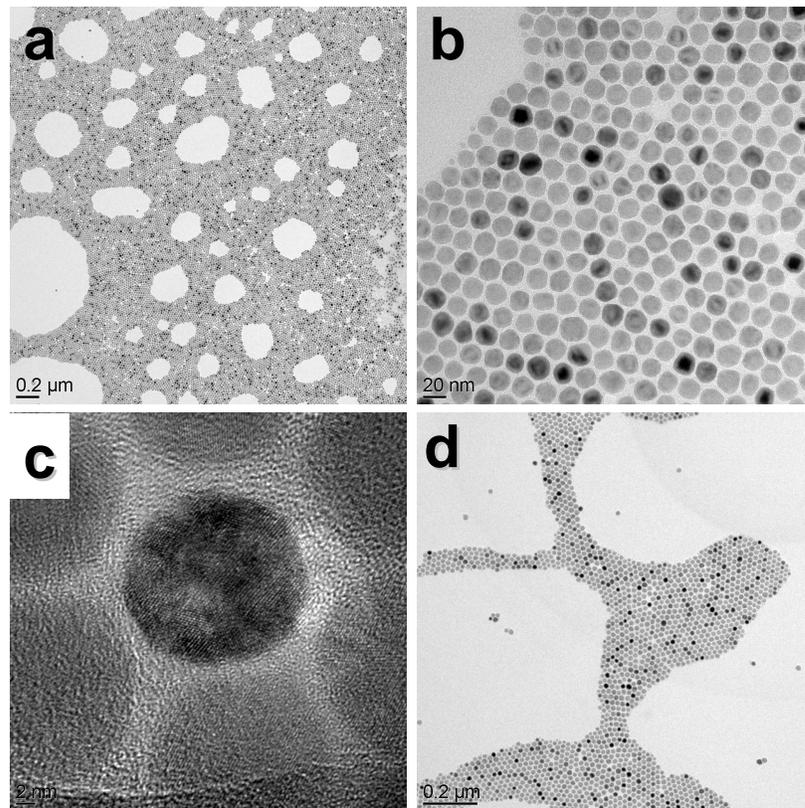


Abbildung 2.28: TEM-Aufnahmen und HRTEM-Aufnahmen aus der Zersetzung der Vorstufe $[\text{Fe}(\text{OLA})_4(\text{DIOL})]$ welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer von 60 min und unterschiedlicher Vorstufenzusammensetzung zeigen. (OLA = Ölsäure, Diol = 1,2-Dodecandiol)

Im allgemeinen kann festgestellt werden, dass durch Austausch zweier tert-Butoxid Gruppen durch ein langkettiges Diol eine deutliche Verbesserung der Partikelqualität erzielt werden kann. Da die sonstigen Synthesebedingungen konstant gehalten wurden, ist mit guter Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass die geringere Dispersität vornehmlich durch die Diolgruppe bedingt wird. Es scheint eine deutliche Trennung zwischen Keimbildung und -wachstum vorzuliegen. Kleinere Keime, welche auf eine lange Keimbildungsdauer hinweisen würden, werden nicht beobachtet.

Die Diolgruppe kann dabei wie bereits eingangs bemerkt zwei Funktionen erfüllen. Zum einen werden mögliche Nebenreaktionen wie eine vorzeitige Protolyse durch

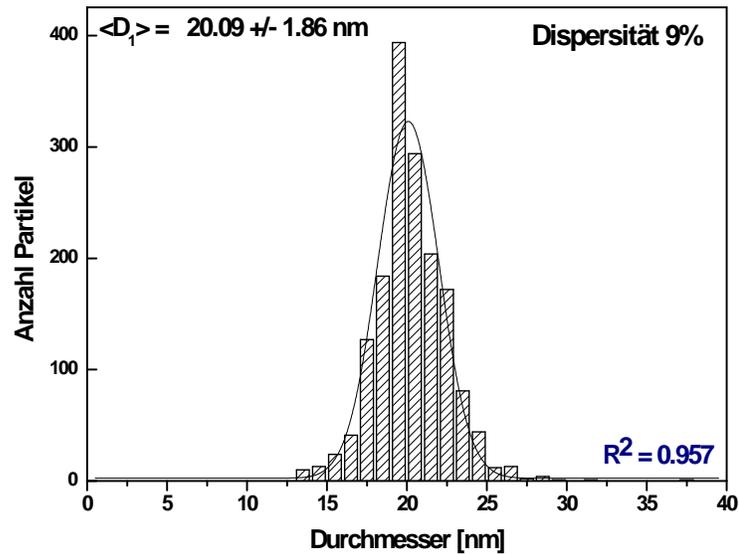


Abbildung 2.29: Histogramm der Partikelgrößenverteilung für Zersetzung der Diol substituierten Vorstufe. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt 20.09 ± 1.86 nm bei einer Dispersität von 9%.

die in Lösung vorhandene Ölsäure minimiert, da die Alkoholatfunktion des Diols durch die sterisch anspruchsvolle Alkylgruppe besser abgeschirmt wird. Zum anderen können Diole relativ einfach bei hohen Temperaturen zum Aldehyd reduziert werden, was gleichzeitig für eine Reduktion des vorhandenen Fe^{3+} zu Fe^{2+} spricht.

Zusammenfassung

Nach Herstellung der $[\text{Fe}(\text{OtBu})_3]_2$ / OLA Gemische wurden diese mittels gekoppelter DSC / TG untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich für unterschiedliche Gemischzusammensetzungen eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur ergibt. Somit ist durch Einstellung der Vorstufenzusammensetzung eine gezielte Steuerung der Zersetzungstemperatur in einem Bereich von ca. 90 K möglich. Im folgenden wurde nun eine Partikelsynthese ausgehend von den verschiedenen Vorstufenzusammensetzungen etabliert und die erhaltene Partikelmorphologie, -größe und Phase mittels TEM und Pulverröntgendiffraktometrie bestimmt. Es konnten Partikel mit mittleren Größen zwischen 10 und 30 nm durch Variation von Vorstufenzusammensetzung und Zersetzungstemperatur hergestellt werden. Die Dispersität der Systeme lag im Bereich zwischen 25 und 11 %. Abschließend wurde eine 1,2-Dodecandiol / Ölsäure Vorstufe hergestellt, welche bei 340°C die Herstellung nahezu monodisperser Partikel ermöglicht.

2.3 Magnetische Untersuchung zur Herstellung von *FeOOH*-Nanopartikeln

In diesem Abschnitt wird die Herstellung von Ferrihydrat-Nanopartikeln aufbauend auf $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ diskutiert. Durch partielle Hydrolyse von $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ mit unterschiedlichen Mengen an Wasser sollen polynukleare Eisen-oxo-Cluster hergestellt werden, welche aufgrund ihrer geringen Größe üblicherweise mittels Transmissionselektronenmikroskopie nicht untersucht werden können, um die Phasenbildung aufbauend vom Molekül zum Material darzustellen (Abbildung 2.30). Zur Herstellung der Proben wurde eine definierte Menge an Alkoxid eingewogen und in frisch destilliertem Styrol gelöst, gerührt und mit unterschiedlichen Mengen an Wasser versetzt. Polymerisation und Phasenbildung wurden daraufhin bei 80°C für 30 min durchgeführt.²¹⁸

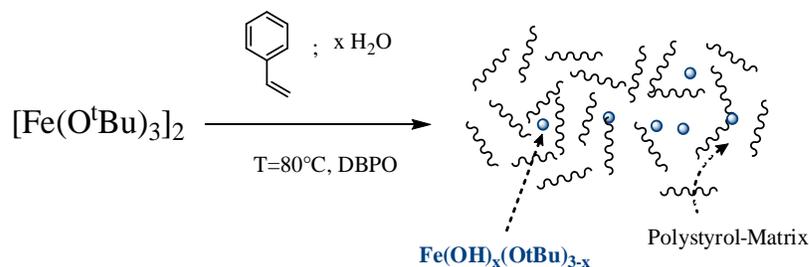


Abbildung 2.30: Prinzip zur Einbettung magnetischen Materials in Polystyrol

Die polymere Probe wird danach zur weiteren Untersuchung verwendet. Die Benennung der Proben erfolgt nach dem molaren Wasser:Precursor-Verhältnis. Da $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ drei hydrolysierbare Alkoholatgruppen enthält, benötigt man zur vollständigen Hydrolyse der Verbindung 3mol-Äquivalente Wasser. Die Benennung der Proben richtet sich nach dem Hydrolysegrad nach dem Schema $\text{Px}.0$, wobei x die Menge an zugesetzten Moläquivalenten angibt. Hierbei wurden vier Proben angesetzt:

P0.0, P0.8, P2.0 und P3.0 mit erwarteten Hydrolysegraden von 0% (Reinsubstanz), 26%, 66% und 100%. In Abbildung 2.31 sieht man die ZFC (*Zero Field Cooling*) bzw. FC-Kurven (*Field Cooling*) der Proben P0.0 (a), P0.8 (b), P2.0 (c) und P3.0 (d) gemessen bei einer Feldstärke von $H=80$ Oe. Anhand der dargestellten $M(T)$ -Kurven kann man klar den Übergang zwischen paramagnetischem und superparamagnetischem Verhalten erkennen. P0.0 und P0.8 zeigen paramagnetisches Grundverhalten. Nach dem *Curie-Gesetz*

$$\frac{M}{H} = C \cdot \frac{1}{T}$$

verhält sich die Magnetisierung umgekehrt proportional zur Temperatur.

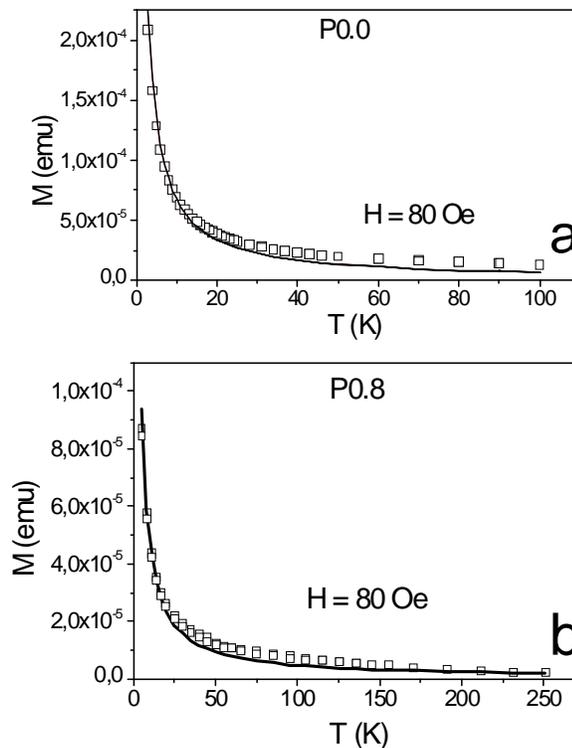


Abbildung 2.31: Zero Field Cooling (ZFC) und Field Cooling (FC) Kurven der Proben (a) P0.0 und (b) P0.8, gemessen bei $H=80$ Oe. Vierecke geben die gemessenen Werte an, während die durchgezogene Linie den Zusammenhang nach Curie darstellt.

Mit fortschreitendem Hydrolysegrad findet man für P2.0 eine Mischform zwischen paramagnetischen und superparamagnetischen Verhalten. Die Messwerte lassen sich nur noch teilweise mit dem Curie-Gesetz interpretieren. Besonders die ZFC-Kurve weist bei etwa 20 K eine Schulter auf, welche als Vorstufe der für superparamagnetische Materialien beobachteten *Blocking-Temperatur* T_B aufgefasst werden kann. Oberhalb der Blocking-Temperatur eines superparamagnetischen Materials ordnen sich die magnetischen Momente zwar in Feldrichtung aus, relaxieren jedoch nach Abschalten des Feldes bei ausreichend hoher Temperatur statistisch verteilt in alle Raumrichtungen. Bei $T=T_B$ wird die latente Magnetisierung eingefroren und man beobachtet eine Restmagnetisierung.

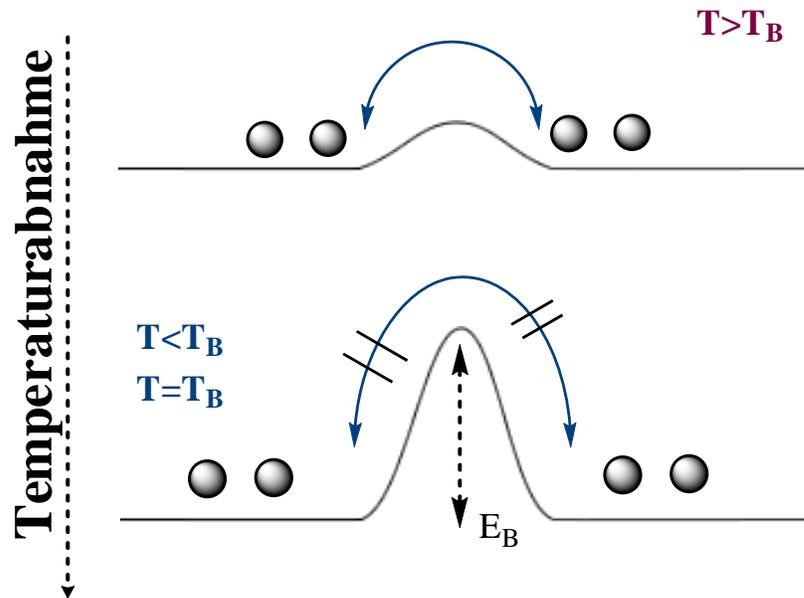


Abbildung 2.32: Blocking-Temperatur und Energiebarriere im superparamagnetischen Festkörper

Der Befund für P2.0 stellt einen Zwischenzustand dar. Die Phasenbildung ist noch nicht ganz abgeschlossen, wobei der Hauptteil aus paramagnetischer Phase besteht. Für P3.0 findet man nach Hydrolyse aller Alkoholatgruppen dagegen eine scharf definierte Blocking-Temperatur bei ca. 17K. Der Wechsel von der unverknüpften (P0.0)

molekularen Vorstufe zu niedermolekularen Oligomeren (P0.8) über amorphes Material (P2.0) hin zum nanokristallinen Endprodukt (P3.0) ist dabei gut zu erkennen.

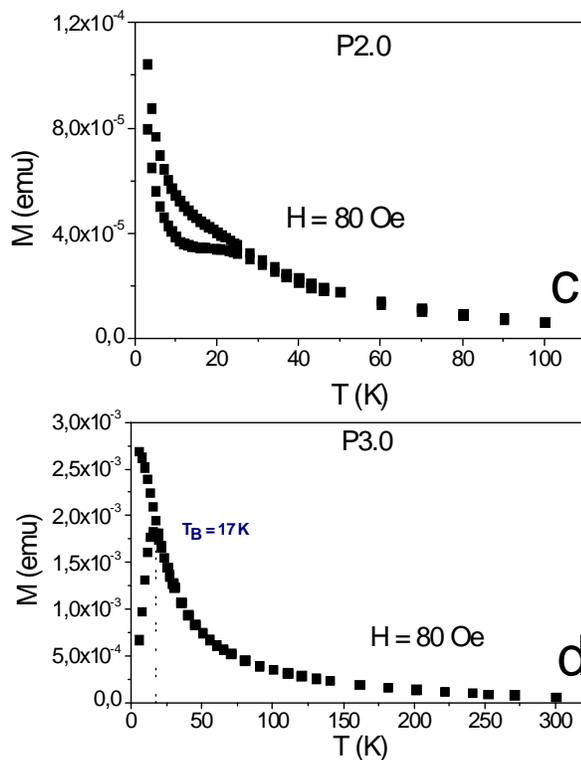


Abbildung 2.33: Zero Field Cooling (ZFC) und Field Cooling (FC) Kurven der Proben (a) P2.0 und (b) P3.0, gemessen bei $H=80$ Oe. Vierecke geben die gemessenen Werte an.

Um die Magnetisierung der hergestellten Proben zu untersuchen und Aussagen zur Magnetisierung zu treffen, wurden Magnetisierungskurven in Abhängigkeit der angelegten Feldstärke bei $T = 5$ K aufgenommen. Die Temperatur wurde dabei so gewählt, dass diese geringer ist als die Blocking-Temperatur der superparamagnetischen Probe P3.0 ($T_B=17$ K). Die $M(H)$ Kurven der Proben P0.0, P0.8, P2.0 und P3.0 sind in Abbildung 2.34 und 2.35 gezeigt. Abbildung 2.34 zeigt dabei eine Übersichtsaufnahme über den gesamten Messbereich, während zur besseren Übersicht der Bereich bei niedrigem Feld zusätzlich in Abbildung 2.35 extrahiert wurde.

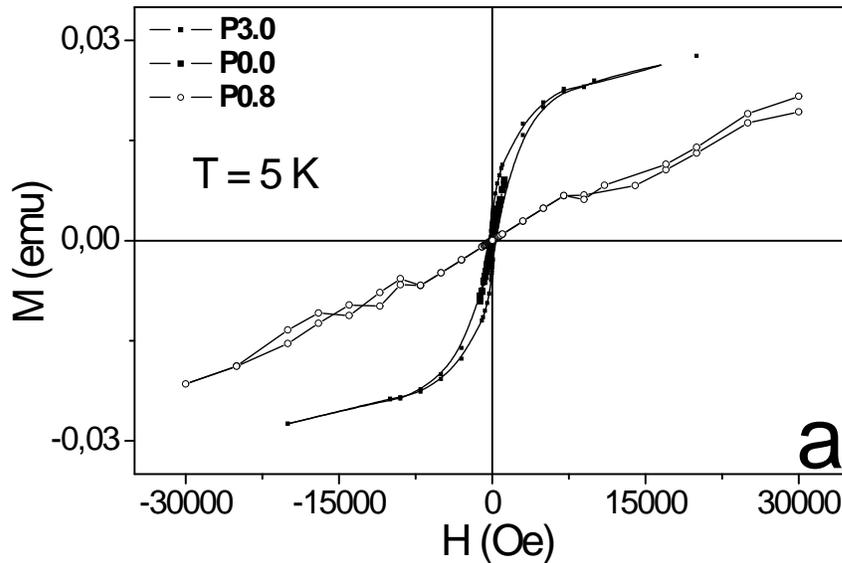


Abbildung 2.34: Magnetisierung der Proben P0.0, P0.8 und P3.0 als Funktion des angelegten Feldes H bei $T=5\text{K}$

Für paramagnetische Systeme ist bei $T=\text{const.}$ und niedrigem Feld nach dem Curie-Gesetz ein linearer Zusammenhang zwischen Magnetisierung und angelegtem Feld zu erwarten. Dies wird auch für die Proben P0.0 und P0.8 beobachtet. Eine typische Hystereskurve erhält man erwartungsgemäß für P3.0 bei $T < T_B$ mit einer Koerzitivfeldstärke von $H_C = 480\text{ Oe}$. Der bestimmte Wert liegt dabei im Toleranzbereich, welcher sowohl für nanokristallines Magnetit als auch für Ferrihydrit mit Clustergrößen von $(\text{FeOOH})_n$ mit $n > 8$ zu erwarten ist. Eine Sättigung konnte auch für große Felder bis 30 kOe nicht beobachtet werden. Extrapoliert man den Kurvenverlauf für Probe P3.0 gegen $H \rightarrow \infty$, bzw. $\frac{1}{H} \rightarrow 0$, so entspricht die Magnetisierung von P3.0 bei 30 kOe etwa $0.72\text{ }M_S$. Mit M_S bezeichnet man die Sättigungsmagnetisierung bei unendlichem Feld. Das heißt: Die Probe ist bei dieser Feldstärke zu 72% magnetisiert. Die Tatsache, dass die Probe selbst bei hohem Feld keine Sättigungsmagnetisierung erreicht, ist typisch für Systeme mit einem hohen Grad an

Spin-Unordnung oder spin-disorder. Dieses Phänomen tritt häufig bei grenzflächenbestimmten Materialien mit hohem Oberfläche/Volumen-Verhältniss auf, da diese Systeme oft einen hohen Grad an Oberflächendefekten aufweisen. Die Proben P0.0 und P0.8 als niedermolekulare Systeme sind daher selbst bei hohem Feld von 70 kOe nicht vollständig magnetisierbar.

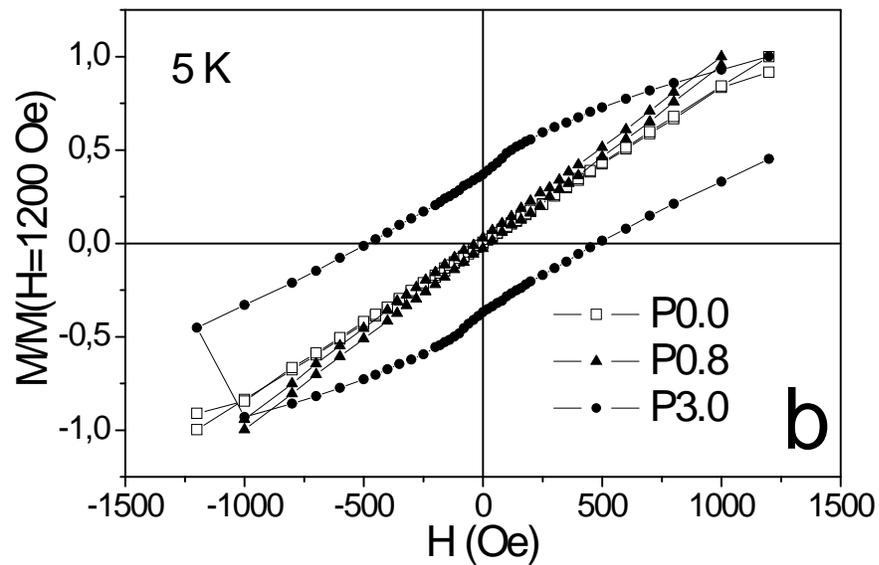


Abbildung 2.35: Ausschnitt der $M(H)$ Kurven der Proben P0.0, P0.8 und P3.0 als Funktion des angelegten Feldes H bei $T=5 \text{ K}$

Ergebnisse der Mössbauermessungen

Abbildung 2.36 zeigt die Mössbauerspektren der Proben P0.0 (a), P0.8 (b), P2.0 (c) und P3.0 (d) aufgenommen sowohl bei Raumtemperatur (linke Seite), als auch bei 4.2 K (rechte Seite). Die Temperatur von 4.2 K wurde analog den $M(H)$ -Kurven so gewählt um das System bei $T < T_B$ (für Probe P3.0) beobachten zu können.

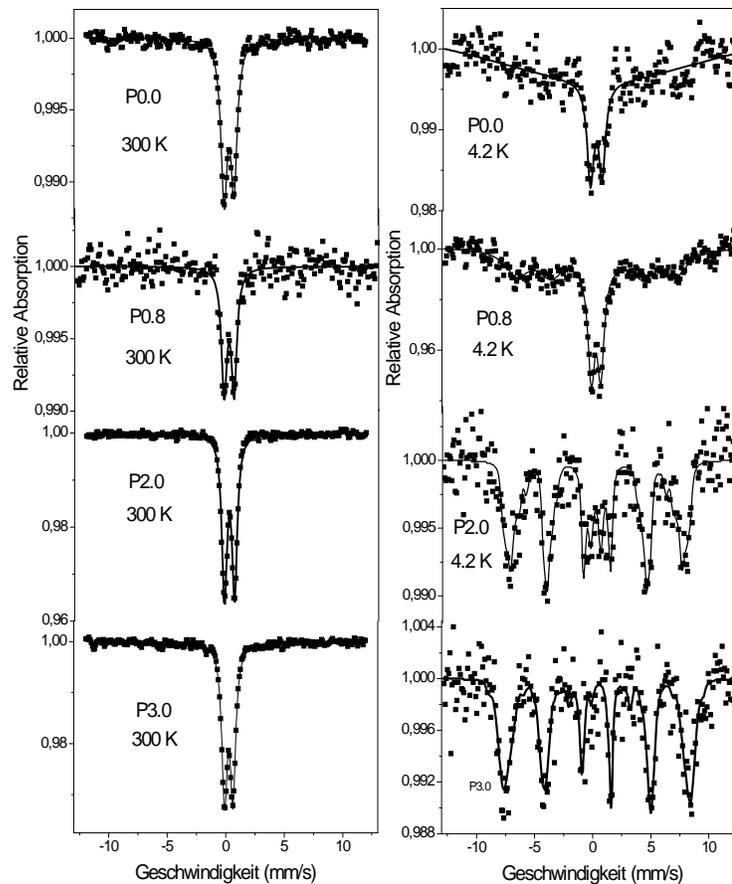


Abbildung 2.36: Mössbauer-Spektren der Proben P0.0 (a), P0.8 (b), P2.0 (c) und P3.0 (d) bei Raumtemperatur (links) oder 4.2 K (rechts). Punkte repräsentieren die Messwerte, durchgezogene Linien die angepassten Kurven

Bei Raumtemperatur können für alle Proben lediglich Dupletts mit einem Quadrupolsplitting zwischen 0.40-0.44 mm/s und einer Isomerverschiebung von 0.35-0.38 mm/s gemessen werden. Dies korreliert gut mit den bisherigen Beobachtungen, da eine magnetische Kopplung für alle Proben auch bei Raumtemperatur nicht gefunden werden konnte. Das Duplett lässt sich dabei sowohl paramagnetischen, als auch superparamagnetischen Materialien zuordnen, da diese für das gemessene System oberhalb T_B das gleiche Verhalten zeigen.

Ein abweichendes Verhalten wird dagegen für die bei 4.2 K gemessenen Proben beobachtet. Probe P0.0 enthält ausschließlich die unzersetzte paramagnetische Vorstufe, das Mössbauerspektrum liefert daher analog der Raumtemperaturmessung ein Duplett. Da die Anpassung aufgrund des breiten Untergrundes Schwierigkeiten bereitete, wurde zusätzlich ein Singulett mit großer Linienbreite zur Anpassung der Messwerte verwendet. Die Probe P0.8 weist als Hauptphase ein Duplett auf, welches von einem Sextett als Nebenphase überlagert ist. Hierzu können als Hyperfeinfeldparameter eine Isomerenverschiebung von 0.48 mm/s und ein Hyperfeinfeld von 42.5 T ermittelt werden. Eine klare Zuordnung der geordneten magnetischen Phase ist in diesem Fall schwierig, da das überlagernde Spektrum nur eine geringe Intensität aufweist und relativ schwach ausgeprägt ist.

Allerdings kann man die gemessenen Werte zumindest als Hinweis interpretieren, dass im gemessenen System zwar eine magnetische Phase vorliegt, welche jedoch mangels struktureller Ordnung keiner kristallinen Magnetit-, Hämatit- oder Eisenhydroxidphase zugeordnet werden kann. Dafür spricht auch der geringe berechnete Wert von 42.5 T für das Hyperfeinfeld. In Probe P2.0 ist das Sextett mit 85% anteilig deutlich stärker ausgeprägt, als das entsprechende Duplett. Dies korreliert mit der Zunahme geordneter magnetischer Phase bei fortschreitender Hydrolyse.

Tabelle 2.8: Auswertung der Mössbauerspektren der Proben P0.0 bis P3.0

Probe	$T/$ K	$B_{\text{eff}}/$ T	$IS/$ $\frac{mm}{s}$	Q_S $\frac{mm}{s}$	A %
P0.0	4.2		0.37	0.5	80
			0.67		20
P0.8	4.2	42.5	0.36	0.42	100
			0.46		40
P2.0	4.2	46.0	0.48	-0.03	60
			0.32		100
P3.0	4.2	48.5	0.45	-0.04	100
			0.35		100
	300		0.48	-0.05	85
	300		0.45	0.43	100
	300		0.36	0.36	100

Dadurch, dass es sich bei dem hergestellten Kompositmaterial um ein verdünntes magnetisches System handelt, wird zudem der Austausch zwischen den einzelnen magnetischen Domänen in der polymeren Matrix verhindert.

Der gemittelte Wert für die Hyperfeinfeldaufspaltung beziehungsweise das Hyperfeinfeld B_{eff} steigt verglichen mit P0.8 auf 46.0 T an, was ebenfalls für eine Zunahme der magnetischen Ordnung der Fe-Phase innerhalb der Probe spricht. Die magnetische Ordnung korreliert dabei in der Regel mit der Kristallinität der Probe, da eine kooperative Wechselwirkung der d-Elektronen der in der Probe vorhandenen Eisen-Kationen vorhanden sein muss.

Letzendlich setzt sich dieser Trend auch für Probe P3.0 fort. Man identifiziert hier ausschließlich ein Sextett mit einem mittleren B_{eff} -Wert von 48.5. Die Befunde der Mössbauerspektroskopie ergänzen die bisherigen Beobachtungen und sind in Tabelle 2.8 zusammengefasst.

Um zusätzlich eine Aussage über die röntgenographische Phase machen zu können wurde ein Röntgendiffraktogramm der Probe P3.0 aufgenommen. Die Zuordnung der Reflexe stimmt mit der kristallinen Ferrihydrits überein. Der Polymeruntergrund bedingt einen breiten Buckel bei $2\theta = 20^\circ$. Die Größe der kristallinen Domäne kann nach Scherrer mit 5nm ermittelt werden. Dazu wurde der Untergrund subtrahiert und jeder Peak einzeln mit einer Pseudo-Voigt-Funktion angepasst (Abbildung 2.37).

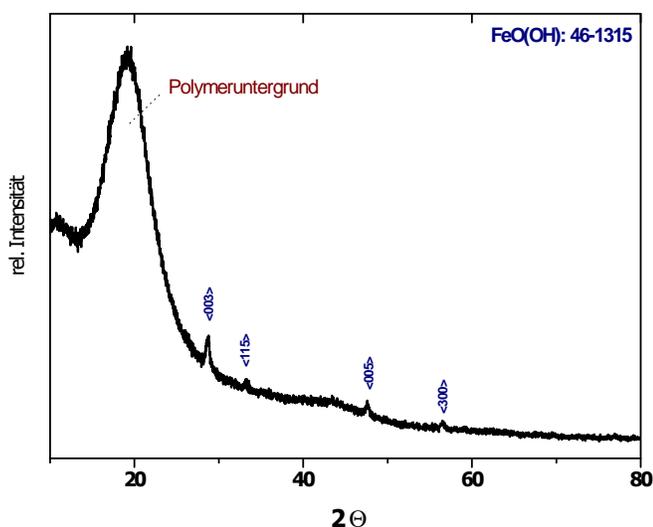


Abbildung 2.37: XRD-Profil von Probe P3.0: Die Reflexe sind blau indiziert und stimmen mit dem Reflexprofil des Ferrihydrits (JCPDS: 46-1315) überein

Zusammenfassung Im behandelten Kapitel wurde die magnetische Phasenbildung ausgehend vom bimolekularen Alkoxid $[Fe(O^tBu)_3]_2$ untersucht. Durch Einbettung und Hydrolyse mit unterschiedlichen Mengen Wasser konnte der Übergang vom rein paramagnetischen Alkoxid zum kristallinen Ferrihydrit gezeigt werden. Magnetisierungsmessungen bei konstanter Temperatur und konstantem Feld zeigen die Ausbildung magnetischer Domänen geringer Größe. Die Ergebnisse werden durch Mössbauerspektroskopie und XRD-Resultate gestützt.

2.4 Untersuchungen zur Herstellung von Cobaltferrit aus $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$

In diesem Kapitel wird die Herstellung von CoFe_2O_4 Nanopartikeln durch thermische Zersetzung einer heterobimetallischen Vorstufe $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ beschrieben und mit über das dual-source Konzept erhaltenen Nanopartikeln verglichen. Die erhaltenen Pulver wurden mittels Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektrospektroskopie untersucht. Die Zersetzung der einzelnen Vorstufen wurde mittels DSC/TG – Messungen untersucht und diskutiert.

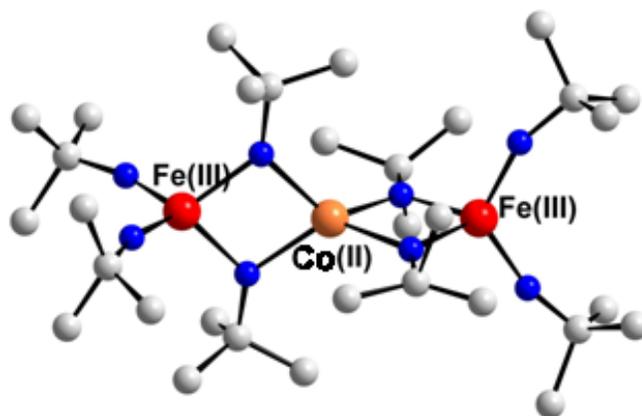


Abbildung 2.38: Molekülstruktur²¹⁹ von $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$

2.4.1 Single-Source vs. Multi-Source Systeme

Um nicht-aggregierte Nanopartikel zu erhalten wurde die in der Liteartur beschriebene Methode von Sun und Mitarbeitern modifiziert.²²⁰ Üblicherweise wird dem Lösemittel Ölsäure als geeigneter Stabilisator zugesetzt. Um die Hydrolyse der im Precursor vorhandenen Alkoholatgruppen während der Synthese zu verhindern, wurde die Methode zur Herstellung der Partikel derart modifiziert, dass

$\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ nicht in der Lösung vorgelegt, sondern separat nach Erhitzen des Lösemittels zum Rückfluss hinzugespritzt wird. Nach Hinzufügen der Precursorverbindung erfolgt heftige Reaktion unter Entwicklung gasförmiger Zersetzungsprodukte, allerdings konnte eine Phasenbildung nur für Docosan beobachtet werden. Wird Octadecen anstatt Docosan als niedriger siedendes Lösemittel verwendet, so erhält man auch für Behandlungszeiten von mehr als 240 min nur amorphe nicht isolierbare Produkte. Gleichzeitig konnten ebenfalls für geringe Precursorkonzentrationen keine Partikel isoliert werden. Es ist zu vermuten, dass hierbei die Temperatur zur Zersetzung der Vorstufe nicht ausreicht und aus der Vorstufe statt dessen die schwerer zu zersetzenden Metalloleate gebildet werden.

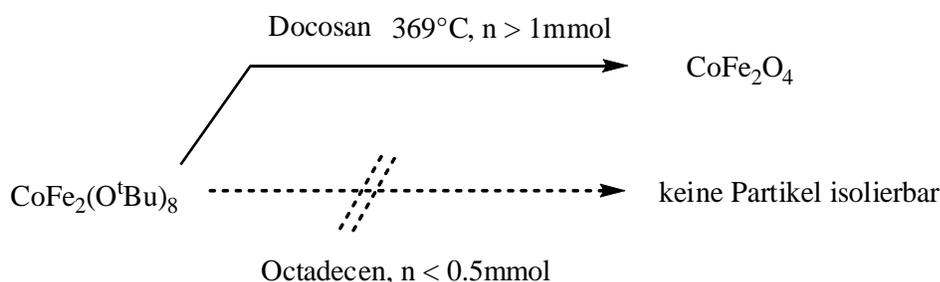


Abbildung 2.39: Reaktionsführung bei Verwendung einer bimetallischen Vorstufe.

Neben der Zersetzung über die single-source-Methode sollte vergleichsweise die Herstellung von CoFe_2O_4 durch Verwendung zweier Quellen untersucht werden. Hierbei wurden als gut zugängliche Ausgangsverbindungen $\text{Co}(\text{acac})_2$ (acac = Acetylacetonat) und $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ gewählt. Die Reaktionsbedingungen wurden gleich gewählt um einen Vergleich der beiden Syntheseverfahren zu ermöglichen.



Abbildung 2.40: Reaktionsführung bei Verwendung zweier monometallischer Vorstufen.

Den über beide Methoden erhaltenen Pulvern wurden je nach Reaktionsführung die Probenamen ss-CoFe (single-source Vorstufe) bzw. ms-CoFe (multi-source Methode) zugeordnet. Im folgenden wird auf die Charakterisierung der Proben eingegangen.

In Abbildung 2.41 ist eine TEM-Aufnahme der Probe ss-CoFe wiedergegeben. Der Beugungskontrast der Probe zeigt kristalline Partikel, welche eine spärliche Morphologie aufweisen. Die Partikelgröße wurde mittels statischer Bildauswertung mittels der Software ImageJ durchgeführt, wobei eine mittlere Partikelgröße von $d = 5.6$ nm ermittelt werden konnte. Die Kristallite zeigen nur eine geringe Agglomeration bei gleichzeitig relativ großer Dispersität (vgl. Histogramm in Abbildung 2.41).

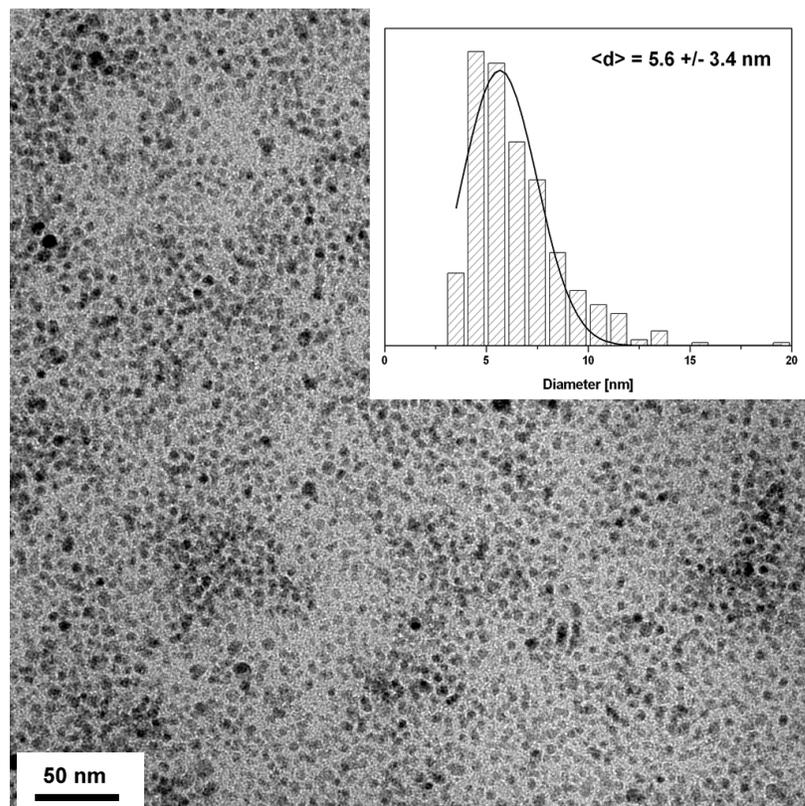


Abbildung 2.41: TEM-Aufnahme und Histogramm von über die Single-Source-Vorstufe hergestellten CoFe_2O_4 Nanopartikeln

Die hergestellten Dispersionen sind über mehrere Wochen stabil, was für eine starke Stabilisierung der Oberfläche mit Ölsäure spricht. Die große Dispersität spricht allerdings dafür, dass während der Partikelsynthese der Nukleations- und Wachstumsprozeß nicht vollständig voneinander getrennt werden konnten. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die konkurrierende Zersetzung der Vorstufe nach dem Einspritzen durch die zur Stabilisierung vorhandene Ölsäure. Durch Protonierung und Ligandaustausch am $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ entstehen metall-organische Fragmente, welche unter Umständen einen anderen Zersetzungspunkt besitzen, wodurch sich während des Prozesses der Nukleations- und Partikelwachstumszeitraum überschneiden kann. Um eine Überschneidung zu minimieren wurde Docosan als nicht-reaktives Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt gewählt.

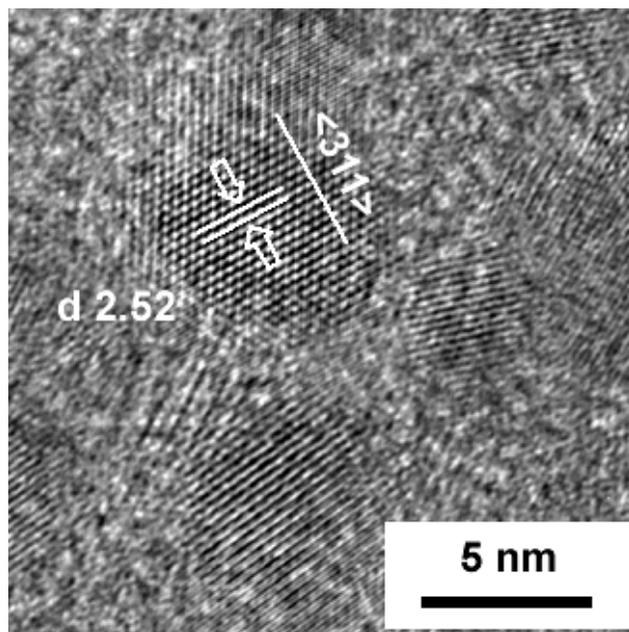


Abbildung 2.42: Hochauflösende TEM - Aufnahme von über die Single-Source-Vorstufe hergestellten CoFe_2O_4 Nanopartikeln

Dass sich eine Hydro- bzw. Protolyse der Vorstufe jedoch nicht ganz ausschließen lässt, erhält man mehr oder weniger disperse Partikel, welche jedoch eine hohe

Kristallinität aufweisen, wie anhand hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt werden konnte. Für ss-CoFe sind erkennbar feinkristalline Partikel zu identifizieren mit Netzebenenabständen von 252 pm, denen die $\langle 311 \rangle$ Netzebene des CoFe_2O_4 Spinells zugeordnet werden konnte (Daten entnommen aus JCPDS Datenbank Nr. 77-0426). Zur Bestätigung der mittels Transmissionselektronenspektroskopie bestimmten Kristallitphasen und -größen wurden das erhaltene Pulver ebenfalls per Röntgendiffraktometrie untersucht um Aussagen über die vorliegende Phase treffen zu können. Die aus der Auswertung gewonnenen Daten können mit den TEM Ergebnissen in Relation gesetzt werden. In Abbildung 2.43 ist das Röntgendiffraktogramm von ss-CoFe gezeigt.

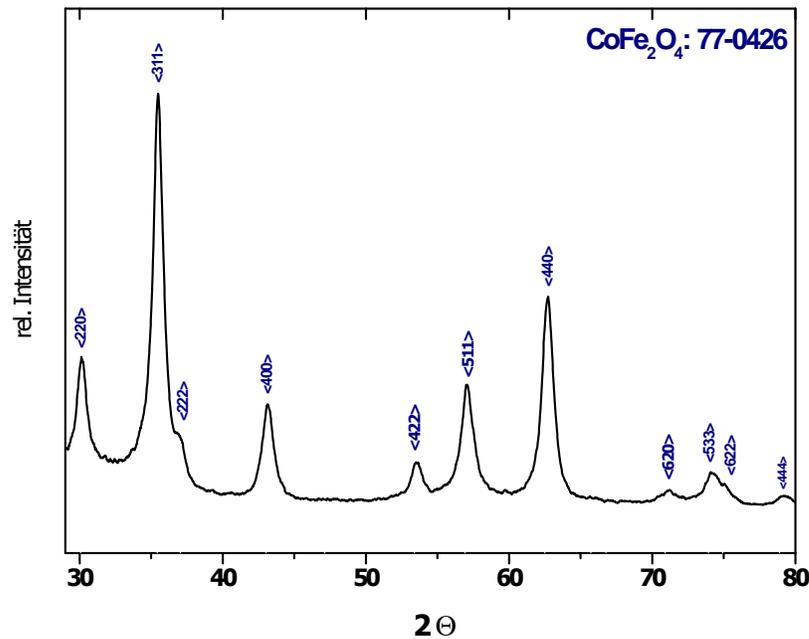


Abbildung 2.43: XRD - Aufnahme von über Single-Source-Precursor hergestellten Nanopartikeln

Ein Abgleich des gemessenen Diffraktogramms mit der JCPDS Datenbank ermöglicht die Identifizierung des Pulvers als phasenreines Cobaltferrit. Darüber hinaus konnten keine weiteren kristallinen Nebenphasen, wie zum Beispiel CoO identifiziert werden. Das Auftreten von Nebenphasen wäre in diesem Fall ein Hinweis auf die inhomogene Zersetzung der Vorstufe und die vorzeitige Dissoziation in getrennte Metallfragmente. Die Linienverbreiterung, welche im Diffraktogramm zu erkennen ist, kann zur Berechnung der mittleren Kristallitgröße nach Debye-Scherrer genutzt werden.

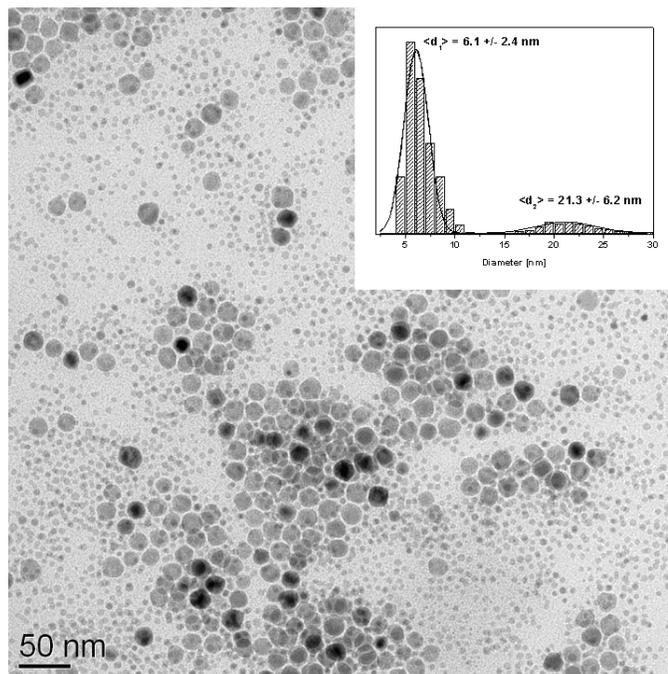


Abbildung 2.44: TEM-Aufnahme und Histogramm von über die Multi-Source-Vorstufe hergestellten CoFe_2O_4 Nanopartikeln

Auf eine Bestimmung der Verspannung nach Williamson-Hall wurde aufgrund der über HRTEM erhaltenen Ergebnisse verzichtet. Zur Berechnung der Kristallitgröße wurde die Linienverbreiterung der Peaks $\langle 400 \rangle$, $\langle 511 \rangle$ und $\langle 440 \rangle$ durch Lorentz-Anpassung bestimmt. Der gemittelte erhaltene Wert von 7.6 nm steht in guter Relation zu der mittels TEM ermittelten Partikelgröße von $5.6 \text{ nm} \pm 3.4 \text{ nm}$. Zum Vergleich sind nun die TEM-Resultate der durch Zersetzung eines Gemischses aus $\text{Co}(\text{acac})_2$ und $\text{Fe}(\text{acac})_3$ gezeigt. Hierfür wird eine bimodale Verteilung erhalten.

Es können große Partikel neben einer großen Anzahl kleinerer Partikel identifiziert werden, was auf einen heterogenes Zersetzungsverhalten der beiden unterschiedlichen Vorstufen schließen lässt. Hierzu wurden daher DSC / TG Untersuchungen durchgeführt, welche Aufschluss bezüglich des Zersetzungsverhaltens der Edukte $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$, sowie eines Gemischs aus $\text{Co}(\text{acac})_2$ und $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ergeben sollten. Um die in der Vorstufe vorhandene ideale Elementzusammensetzung ohne Phasensegregation in das Endmaterial zu überführen ist ein einzelner Zersetzungsschritt der Vorstufe notwendig, da eine heterogene Zersetzung in der Bildung von Nebenphasen resultieren würde.

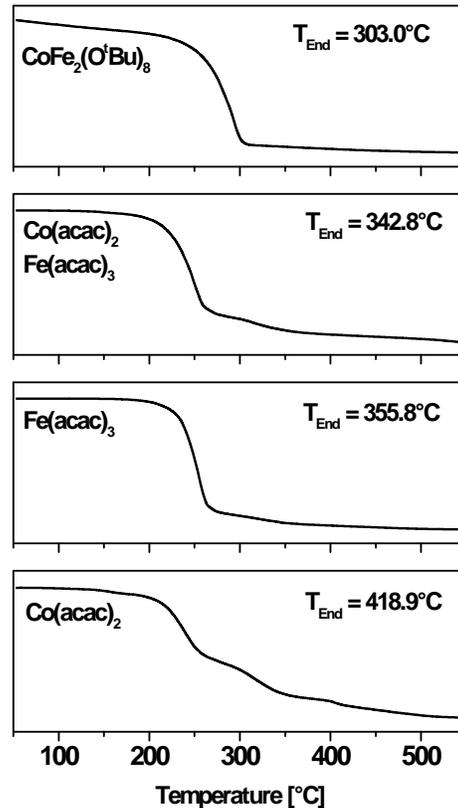


Abbildung 2.45: TG-Kurven der mono- und bimetallichen Vorstufen sowie einer Mischung der Vorstufen gemessen unter Argon bei einem Fluss von 40 sscm und einer Heizrate von 5 K/min.

Die gemessenen Daten (Abbildung 2.45 und 2.46) legen eine heterogene Zersetzung der monometallischen Vorstufen nahe, wobei $\text{Co}(\text{acac})_2$ bei Zersetzung unter Stickstoff die höchste Zersetzungstemperatur und eine lange Phasenbildung zeigt. Die Onset-Temperaturen der monometallischen Vorstufen und des Gemisches sind gegenüber der bimetallichen Single-Source Vorstufe mit 216°C für $\text{Co}(\text{acac})_2$, 232°C für $\text{Fe}(\text{acac})_3$ und 224°C für die Mischung deutlich reduziert, allerdings weisen diese

um 40 bis 115 K deutlich höhere Endtemperaturen T_{End} auf. Für $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ findet man dagegen ein einstufiges Zersetzungsverhalten mit einer Onset-Temperatur von 260°C und eine nahezu vollständige Zersetzung bis zu einer Temperatur von ca. 303°C . Die Zersetzungen sind in allen Fällen endotherm, wie die gemessenen DSC-Kurven zeigen.

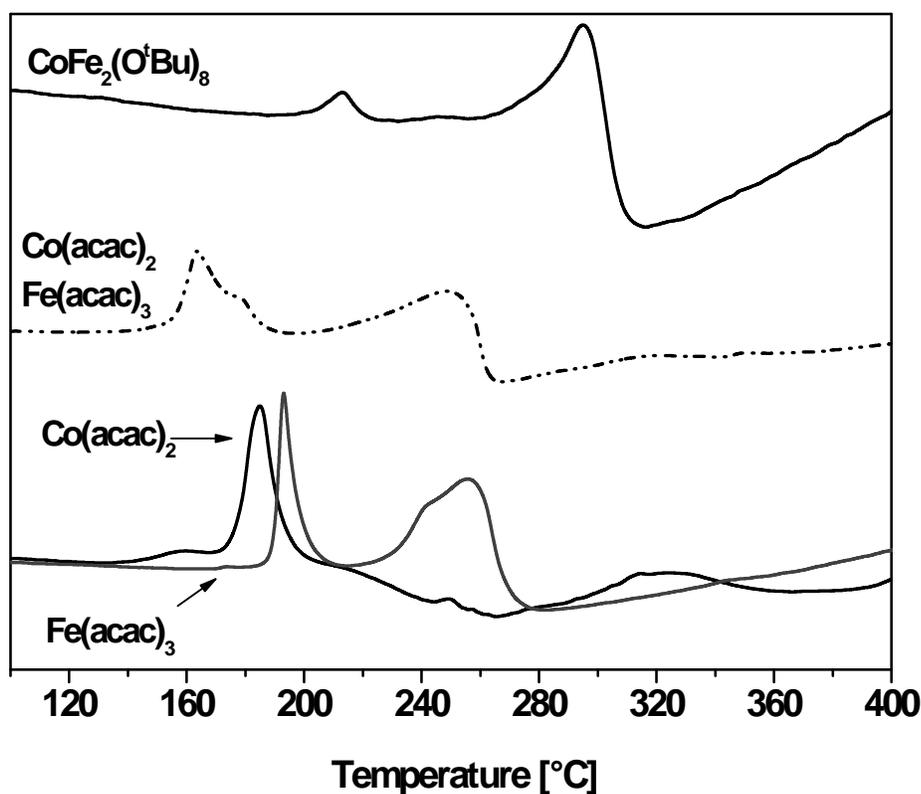


Abbildung 2.46: DSC-Kurven der mono- und bimetallichen Vorstufen sowie einer Mischung der Vorstufen gemessen unter Ar bei einem Fluss von 40 sscm und einer Heizrate von 5 K/min.

Die Kurven zeigen für alle Verbindungen im Bereich zwischen 160 und 220 °C zunächst einen relativ scharfen endothermen Peak, welcher den Schmelzpunkt der

Vorstufen anzeigt. Im weiteren Verlauf können die einzelnen Zersetzungspeaks indiziert werden. Diese bestätigen das anhand der thermogravimetrischen Untersuchungen beobachtete Zersetzungsverhalten, welche eine Reduktion der Onset-Temperatur für das Einkomponentensystem anzeigen. Die Zersetzung erfolgt jedoch innerhalb eines größeren Temperaturbereichs und die Zersetzungspeaks der Einzelkomponenten überlagern sich, woraus die mittels TEM festgestellte bimodale Größenverteilung resultiert.

2.4.2 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Bildung phasenreiner CoFe_2O_4 - Partikel durch Zersetzung der definierten Vorstufe $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$ diskutiert. Es konnten Partikel mit einer Größe von ca. 6nm Größe hergestellt werden, die jedoch verglichen mit Oleat-haltigen Vorstufen eine größere Dispersität besitzen. Die erhaltenen Phasen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, das Reflexprofil konnte phasenreinem CoFe_2O_4 zugeordnet werden. Die Bildung von Nebenphasen wurde nicht beobachtet. Für ein Gemisch zweier Vorstufen wurde eine bimodale Partikelgrößenverteilung erhalten und anhand von DSC / TG Messungen aufgrund eines unterschiedlichen Zersetzungsverhaltens der Einzelkomponenten erklärt. Im allgemeinen muss die Synthese jedoch weiter optimiert werden um speziell die Dispersität der hergestellten Partikel noch deutlich zu reduzieren. Dies könnte zum Beispiel durch Einführung zusätzlicher Diol - und Oleatgruppen in die Ausgangsverbindung realisiert werden. Hierdurch könnten eine homogenere Keimbildung und Partikelstabilisierung erreicht werden.

Kapitel **3**

Synthese von Nanopartikeln aus
Metallcarboxylaten

3.1 Monometallische Systeme aus $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

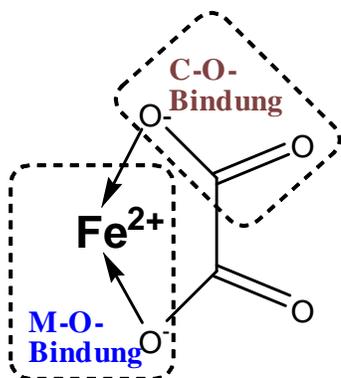
Metalloxalate stellen in der Materialsynthese eine wichtige Verbindungsklasse dar. Aus ihnen können mittels thermischer Methoden eine Reihe nanokristalliner Materialien gewonnen werden.^{221–226}

Eisenoxalat dihydrat $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt eine Struktur identisch mit der des Minerals Humboldtin und kann in zwei polymorphen Formen gefunden werden^{227–230}. Die thermische Zersetzung von Eisenoxalat wurde bereits in vielen Veröffentlichungen diskutiert. Dabei wird aus dem Festkörpermaterial in Abhängigkeit von der Zersetzungsatmosphäre Maghemit²³¹ oder Hämatit als kristalline Phase erhalten. In der Regel erhält man bei Zersetzung an Luft Hämatit als Produkt, wohingegen unter inerten Bedingungen Maghemit identifiziert wird. Wird in einem geschlossenen System und unter Sauerstoffausschluss gearbeitet, so berichten Hermanek et al. bei einer Temperatur von ca. 360°C von der Bildung nanokristalliner Magnetitpartikel, welche mittels Mössbauerspektroskopie identifiziert wurden. Oberhalb von 400°C wird zusätzlich die Bildung von alpha-Eisen und der nur bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabilen Wüstit (FeO) Phase nachgewiesen. Eisenoxalate stellen daher eine einfache Vorstufe dar, um verschiedene Eisenoxide durch Variation von Temperatur und Zersetzungsatmosphäre herzustellen.

Dieses Kapitel behandelt die Herstellung von Eisenoxid-Nanopartikeln durch thermische Zersetzung von $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und FeC_2O_4 im hochsiedenden Lösemittel. Das Zersetzungsverhalten beider Systeme, sowohl des bivalenten als auch des trivalenten Eisenoxalats, wurde untersucht und die erhaltenen Pulver mittels Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

Übergangsmetalloxalate gehören seit Jahren zu den wichtigsten Vorstufen zur Synthese oxidischer Festkörper. Die häufige Verwendung dieser Vorstufen beruht da-

bei vornehmlich auf der guten Zersetzbarkeit des Oxalat-Anions. Für Oxalatverbindungen bivalenter Übergangsmetalle der ersten Periode findet man je nach Metall ein differierendes thermisches Zersetzungsverhalten.



Während CoC_2O_4 und NiC_2O_4 direkt bis zum Metall reduziert werden, erhält man mit Zersetzung des Bulkmaterials für $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ und ZnC_2O_4 dagegen Oxide. Für einfaches FeC_2O_4 wird in Sauerstoffatmosphäre das Oxid erhalten, während unter Stickstoffatmosphäre je nach Reaktionsführung das Fe, Fe_xO , Fe_3O_4 bzw. ein Gemisch der einzelnen Phasen erhalten werden kann. In einem bivalenten Oxalat der Form $\text{M}^{2+}(\text{OOC-COO}^-)$ wird der kovalente Bindungsanteil der M-O-Bindung

maßgeblich durch die Elektronegativität des Metalls bestimmt. Die thermische Zersetzung der Substanz erfolgt entweder durch Spaltung der M-O-Bindung des salzartigen Komplexes oder durch Spaltung der C-O-Bindung.

Im Falle der Spaltung über die C-O-Bindung erhält man das Oxid, da das zweiwertige Ion kein weiteres Sauerstoffanion binden kann. In der Folge wird daher die M-O-Bindung am zweiten Liganden unter Bildung von CO und CO_2 gespalten. Im Falle edlerer Metallionen wie Silber erfolgt die direkte Bildung des Metalls durch Zersetzung der C-C Bindung des Liganden unter Abstraktion von Kohlendioxid.

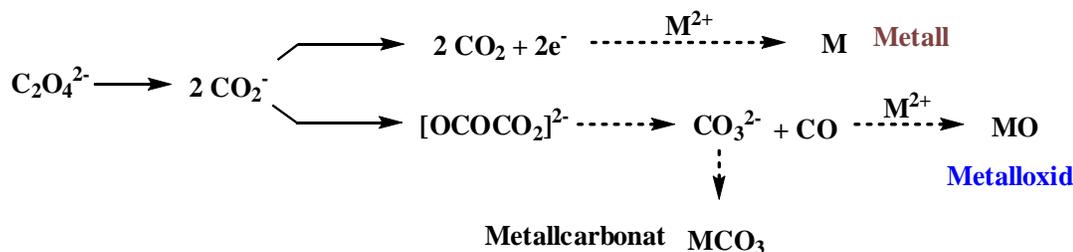
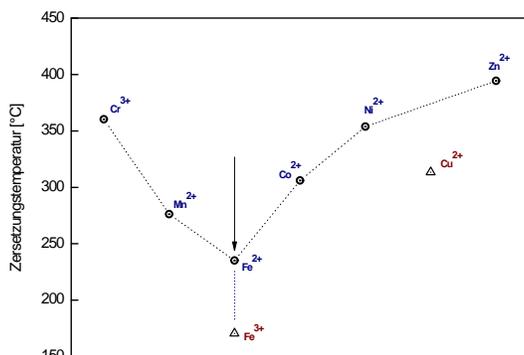


Abbildung 3.1: Zersetzungsrouen zur Phasenbildung aus Metalloxalaten



Zersetzungstemperaturen einiger Metalloxalate an Luft.²³²

gewählt, da diese wie in Abbildung 3.1 gezeigt an Luft eine sehr geringe Zersetzungstemperaturen besitzen. Die experimentell bestimmte Onset-Temperatur für Fe(III)-Oxalat stellt selbst für die Oxalate eine Ausnahme dar.

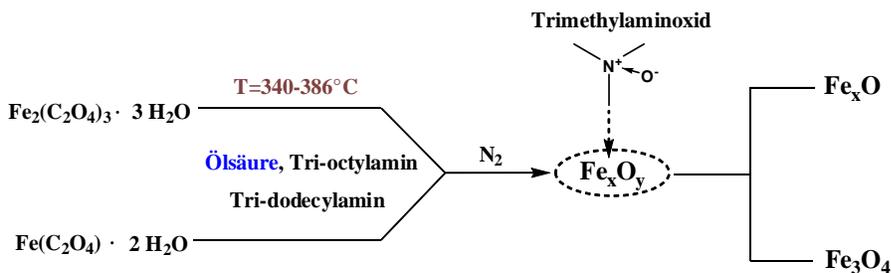


Abbildung 3.2: Syntheseweg zur Herstellung oxidischer Nanopartikel aus Eisenoxalaten.

Die Synthese unterschiedlicher Eisenoxide wurde nach folgendem Schema durchgeführt: Das Oxalat wird zusammen mit dem hochsiedenden Lösemittel und dem Stabilisator eingewogen und bei Temperaturen zwischen 340 - 386°C zersetzt. Um die oxidische Phase zu variieren wurde die Zersetzung sowohl unter Schutzgas, als auch unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.

Als zusätzliches organisches Oxidationsmittel wurde zudem Trimethylaminoxid in-situ, beziehungsweise zur Nachoxidation, zugesetzt.

Zur Variation der Partikelgröße wurde zunächst die Temperatur variiert. Dabei wurden Zersetzungstemperaturen von 340°C, 365°C und 380°C gewählt. Als Lösemittel diente in allen Fällen Tri-n-dodecyl-amin, welches einen sehr hohen Siedepunkt von über 390°C besitzt. In diesem System ist der Siedepunkt des Stabilisators Ölsäure der temperaturlimitierende Faktor. Beim Überschreiten des Siedepunkts kann keine ausreichende Stabilisierung der Partikel mehr sichergestellt werden und die Agglomeration der Partikel erhöht sich. Einen Überblick hierzu gibt Tabelle 3.1

Tabelle 3.1: Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von 0.5mmol Fe(III)-Oxalat

Temperatur °C	Lösemittel <i>ml</i>	Zeit min	Ölsäure <i>mmol</i>	Oleylamin <i>mmol</i>
340	10	120	1	0.5
			2	1
			6	3
365	10	120	1	0.5
			2	1
380	10	120	1	0.5
			2	1

Für die geringste Temperatur werden polydisperse Systeme erhalten (siehe Abbildung 3.3). Eine eindeutige Morphologie der hergestellten Partikel kann nicht festgestellt werden. Das Pulver enthält sowohl sphärische, elongierte, sowie polyedrische Strukturen. Dies spricht für einen unvollständigen Zersetzungsprozess bei niedriger Temperatur, welcher eine langsame Kinetik bedingt. Je länger Keimbildung und Nukleation gemeinsam ablaufen, desto polydispenser sind die erhaltenen Pulver. Die Partikelgröße der elongierten Strukturen liegt nach manueller Auswertung bei ca. 10-20 nm mit einem Aspektverhältnis zwischen 1:10 und 1:4. Die Größe der polyedrischen und sphärischen Kristallite variiert zwischen 25 und 50 nm. Aufgrund der

für thermische Zersetzungsmethoden sehr schlechten Qualität der Partikel wurden neben TEM Untersuchungen keine weiteren Experimente durchgeführt.

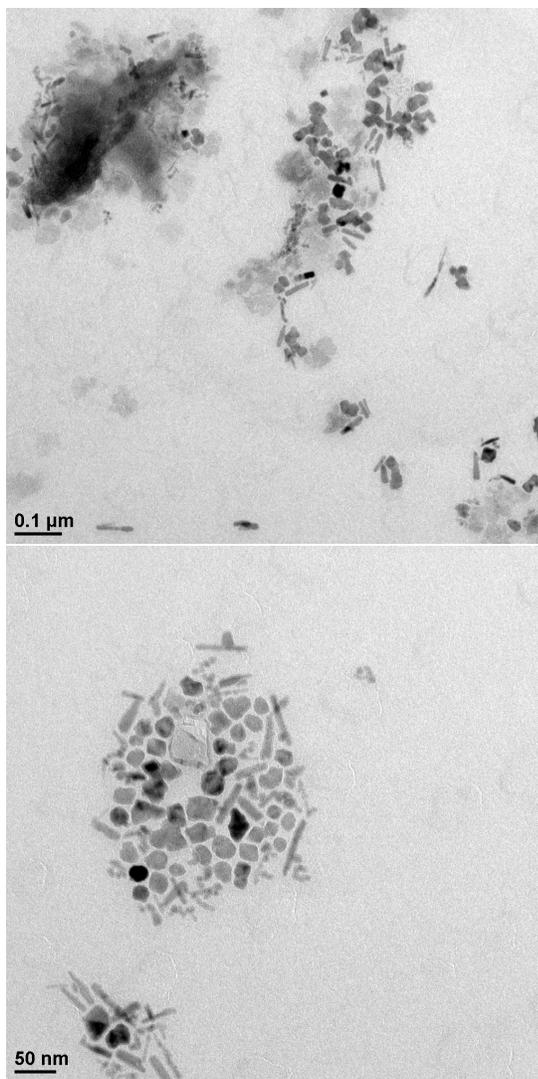


Abbildung 3.3: TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 613 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen Auflösungen. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol

In Abbildung 3.3 sind nur die Ergebnisse für eine Stabilisatorkonzentration von 1mmol Ölsäure / 0.5 mmol Oleylamin wiedergegeben. Höhere Stabilisatorkonzentrationen führen zu einer Hemmung der Reaktion. Ein 4 bis 12-facher Überschuss an

Ölsäure führt selbst bei langen Reaktionszeiten von mehr als 6h nicht zur Bildung kristalliner Partikel. Vielmehr wird ein amorpher Rückstand erhalten wie in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Von einer weitergehenden Charakterisierung des Rückstandes wurde abgesehen.

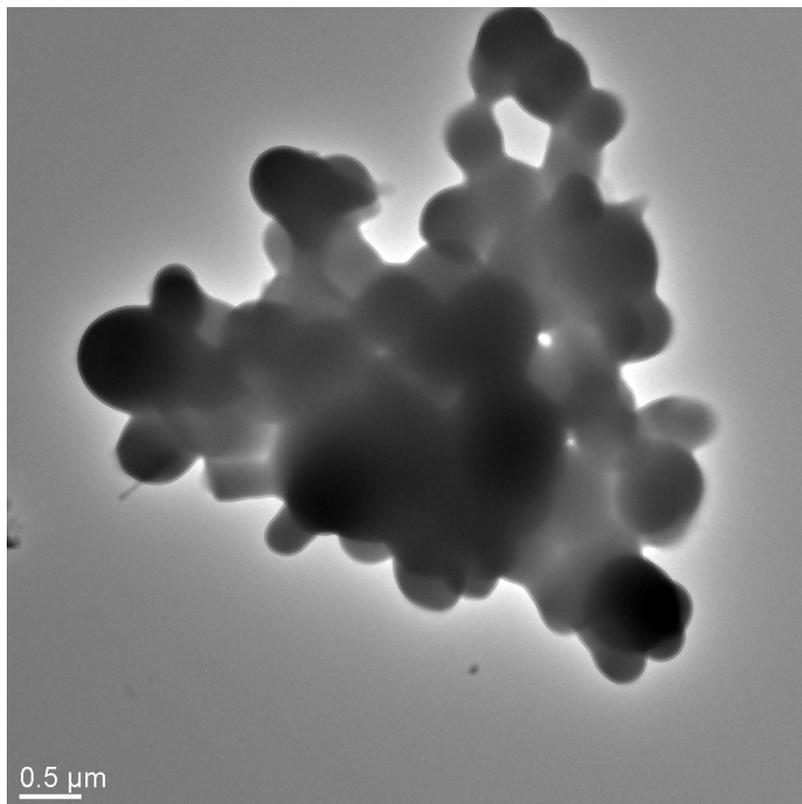
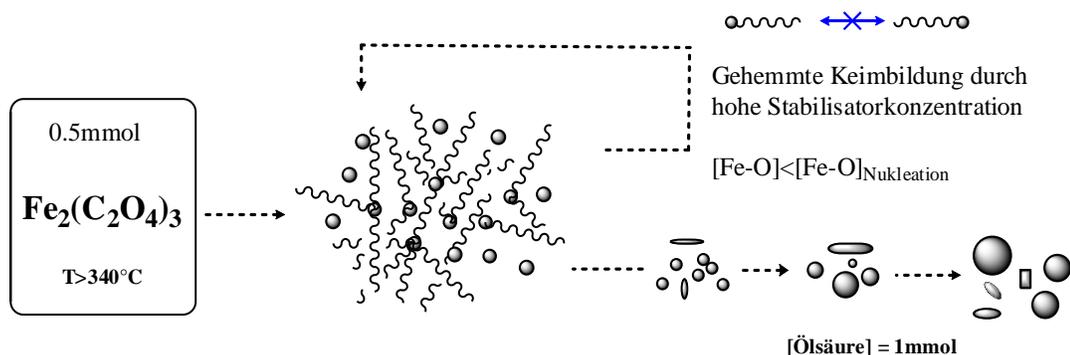


Abbildung 3.4: amorpher Rückstand erhalten bei hohen Stabilisatorüberschüssen

Dieses Verhalten ist insofern ungewöhnlich als es für ähnliche Systeme, wie zum Beispiel Eisen(III)-Oleat, nicht beobachtet werden kann. Da eine vollständige Zersetzung von Eisenoxalat erst ab Temperaturen von mehr als 350°C im Bulk-Material beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ *nicht in nennenswertem Umfang* durch Ligandaustausch mit Ölsäure oder Oleatliganden reaktive Zwischenprodukte bildet. Eisenoleate zersetzen sich schon bei Temperaturen von 340°C unter Bildung oxidischer Phasen, womit dieser Reaktionsweg ausgeschlossen

werden kann. Unklar ist allerdings die bei geringer Stabilisatorkonzentration doch in geringem Umfang stattfindende Partikelbildung. Unter Bezug auf die in der Einleitung angeführten Arbeiten von Neel ist zu vermuten, dass die während der Zersetzungreaktion in geringem Maße gebildeten Keime durch den hohen Anteil an Stabilisator so stark stabilisiert werden, dass die kritische Keimbildungskonzentration nicht überschritten wird und somit für größere Stabilisatorkonzentrationen im 4- bis 12-fachen Überschuss keine Partikelreifung eintreten kann. Bei zweifachem Überschuss wird dagegen polydisperse Partikelbildung beobachtet. Die kritische Keimbildungskonzentration wird hier zwar überschritten, allerdings erfolgt die Zersetzung so langsam, dass sich Keimbildung und -wachstum so stark überschneiden, dass die Bildung homogener Partikel nicht mehr möglich ist.



Das Wachstum der Partikel ist demnach kinetisch kontrolliert, wobei die geringe Nachlieferung an Monomer die Ostwald-Reifung der polydispersen Keime verursacht. Um nun monodisperse Systeme zu erhalten, wurde die Zersetzungstemperatur auf 365°C erhöht. Hierdurch soll erreicht werden, dass eine definierte Keimbildung durch die höhere Zersetzungsrate der Vorstufe realisiert werden kann. Nach der Bildung einer großen Anzahl Keime erfolgt Partikelwachstum durch stetige Nachlieferung von Monomer aus der Zersetzung der Verbindung.

Die darauf folgende Synthese bei 365°C liefert nun wie in Abbildung 3.5 gezeigt deutlich abweichende Ergebnisse.

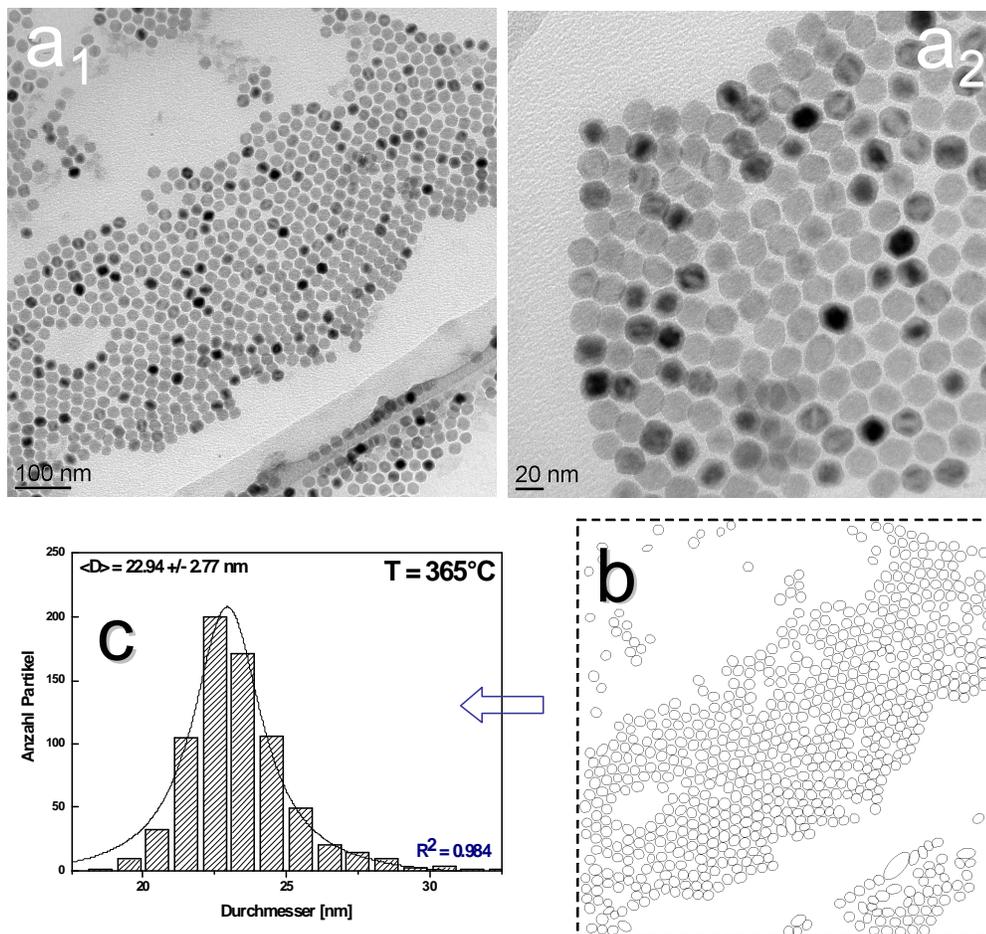


Abbildung 3.5: TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 638 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen (a:1-2) Auflösungen. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol. (b) Nach Softwareauswertung erhaltenes Binärbild zur statistischen Auswertung und (c) Histogramm mit Lorentz-Fit. Die Primärpartikelgröße liegt bei 23 nm.

Durch statistische Auswertung der TEM-Aufnahmen ermittelt sich eine Partikelgröße von 22.94 ± 2.77 nm. Die Partikel zeigen eine geringe Dispersität und ordnen sich zu zweidimensionalen Monolagen an. Dieser Selbstanordnungsprozess wird nur bei gering dispersen Systemen beobachtet, da die periodische Anordnung zu mehr-

dimensionalen Überstrukturen nur bei einheitlicher Bausteingröße erfolgen kann. In Abbildung 3.5 (b) und (c) ist beispielhaft die mit der Software ImageJ durchgeführte Partikelgrößenbewertung gezeigt. Die vorliegende Aufnahme wird dabei in ein Binärbild umgewandelt, welches eine Zählung der Partikel ermöglicht. Das Histogramm zeigt deutlich die geringe Dispersität der hergestellten Partikel. Darüber hinaus weisen die deutlich schwarz hinterlegten Partikel in den TEM - Aufnahmen auf die hohe Kristallinität der Partikel hin. Der unterschiedliche Phasenkontrast ist bedingt durch die vollständige Beugung des Elektronenstrahls an den Kristallitflächen der schwarz hinterlegten Teilchen, wodurch ein kontraststärkeres Bild auf dem Schirm wiedergegeben wird. Hochauflösende TEM-Aufnahmen bestätigen die große Kristallinität der Partikel. Die Auswertung der Abstände in a_2 über 20 Netzebenen liefert einen mittleren Netzebenenabstand von 4.8 Å für den im Inlet gezeigten Partikel,

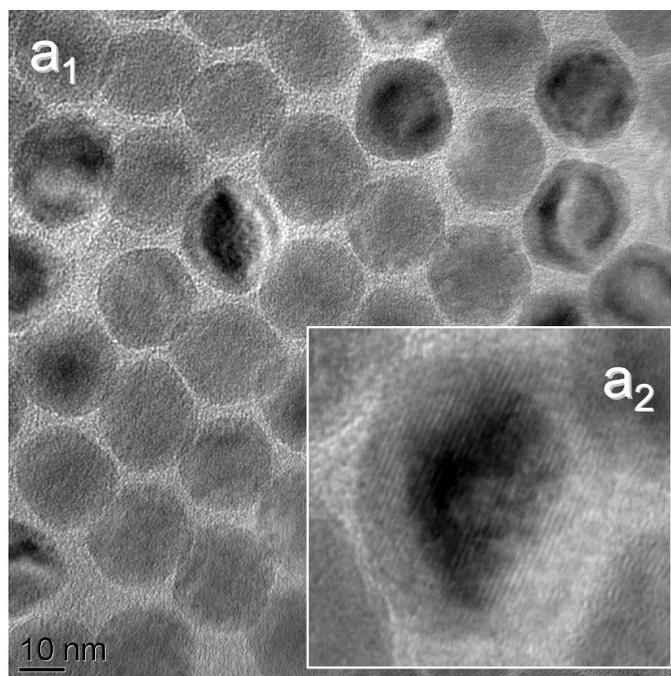


Abbildung 3.6: Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 638 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Das Inset a_2 zeigt die Netzebenen eines einzelnen Partikels mit $d = 480$ pm

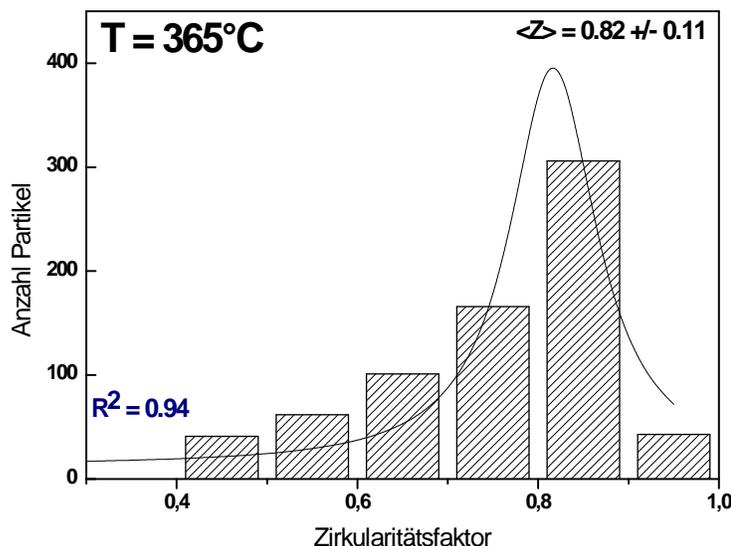


Abbildung 3.7: Histogramm mit Lorentzfit zur Bestimmung des Zirkularitätsfaktors der bei 638 K hergestellten Partikel

der mit der Gitterkonstante des $\langle 111 \rangle$ -Reflexes des Magnetits mit 4.84 \AA (JCPDS-Karte Nr. 89-0691) korreliert (Abbildung 3.6).

Eine geringere Übereinstimmung ergibt sich für den $\langle 003 \rangle$ -Reflex des Wüstits, welcher einen Netzebenenabstand von 4.96 \AA besitzt. Allerdings wird die Gitterkonstante im Wüstit vornehmlich durch den Anteil an Sauerstoff im Gitter bestimmt. Ein großes Sauerstoffdefizit bedingt eine kleinere Gitterkonstante. Somit kann anhand dieser Daten nur eine qualitative Aussage über die Phase der Partikel gemacht werden. Ein Maß zur Bestimmung der Morphologie der Partikel stellt der sogenannte Zirkularitätsfaktor dar. Dieser ist ein dimensionsloser Wert zwischen 0 und 1, wobei der Wert 1 für einen perfekt runden Partikel angenommen wird. Abbildung 3.7 zeigt ein nach graphischer Auswertung erhaltenes Histogramm.

Man ermittelt einen Zirkularitätswert von 0.82 ± 0.11 . Die relativ große Abweichung vom Idealwert findet sich in der Morphologie einiger Kristallite wieder, die eine hexagonale Struktur mit abgerundeten Kanten zeigen (Abbildungen 3.8 a bis c)

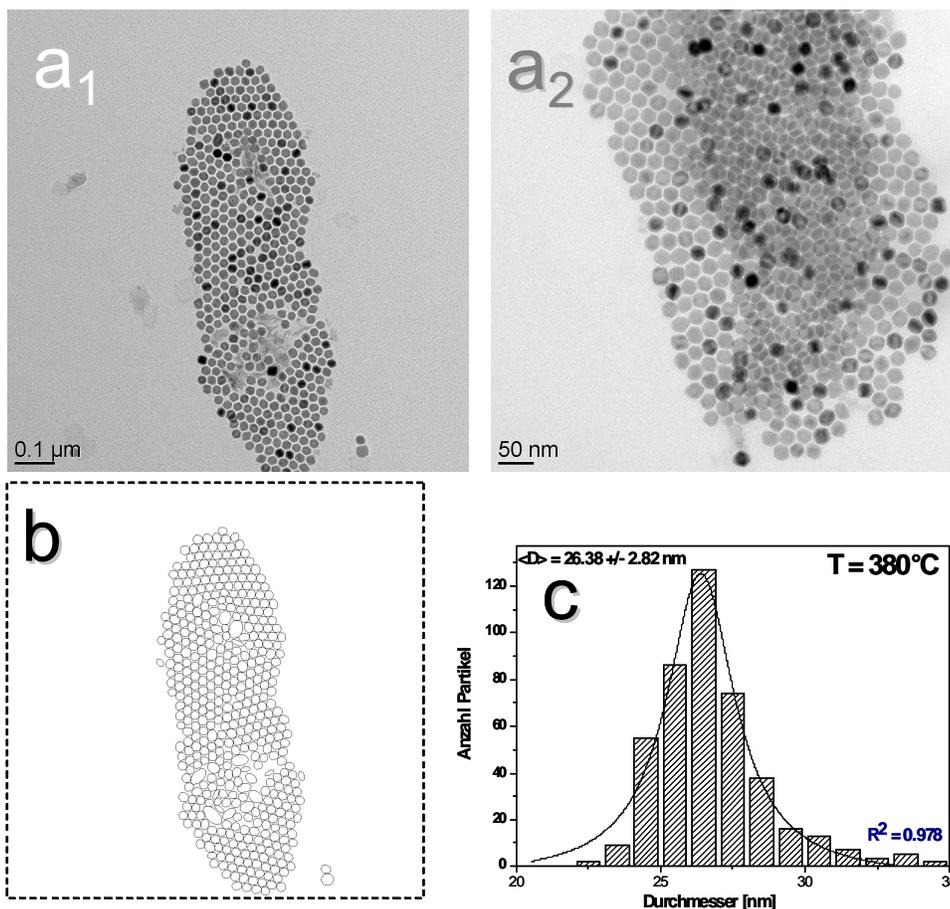


Abbildung 3.8: TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen (a_{1-2}) Auflösungen. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol. (b) Nach Softwareauswertung erhaltenes Binärbild zur statistischen Auswertung und (c) Histogramm mit Lorentz-Fit. Die Primärpartikelgröße liegt bei 26.4 nm.

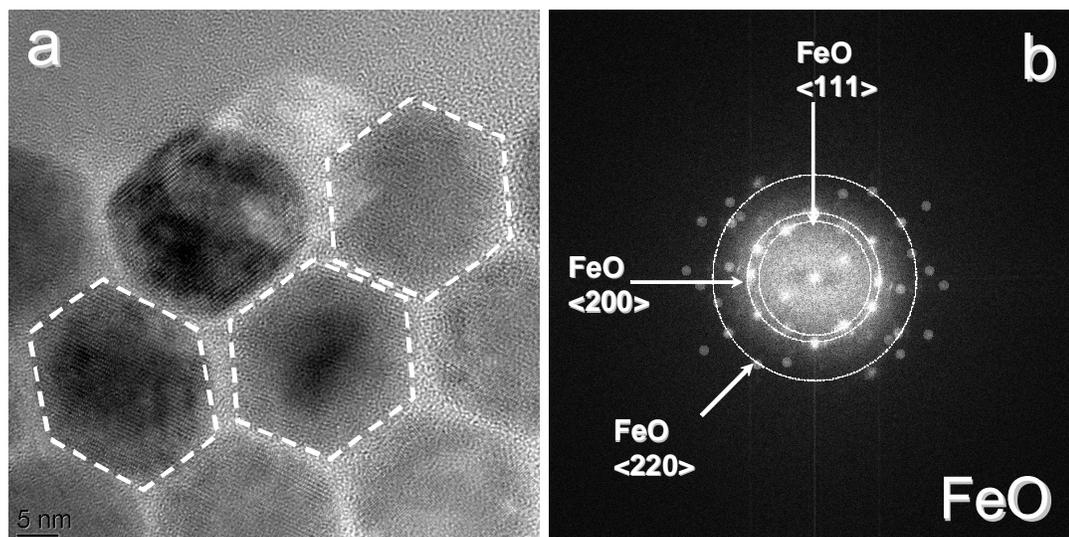


Abbildung 3.9: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. (b) In Hochauflösung aufgenommenes Beugungsbild eines FeO-Kristallits mit Indizierung der intensivsten Reflexe. Außenliegende schwache Reflexe sind zur Verdeutlichung hervorgehoben.

Verglichen mit der bei 340°C durchgeführten Synthese zeigt sich für die bei 365°C erhaltenen Partikel eine deutliche Verbesserung der Partikelqualität, woraus geschlossen werden kann, dass durch Erhöhung der Temperatur eine höhere Keimbildungsrate erreicht wird. Inwiefern nun eine weitere Erhöhung der Zersetzungstemperatur auf 380°C die Homogenität der hergestellten Partikel verbessert, soll im folgenden anhand TEM-Auswertung gezeigt werden. Verglichen mit der bei 365°C hergestellten Probe ist die ermittelte Partikelgröße bei 380°C mit 26.5 nm leicht gestiegen. Gleichzeitig sind Partikelmorphologie und Partikelgrößenverteilung etwas homogener. In Abbildung 3.8 lässt sich die Selbstorganisation der Partikel zu 2D- und 3D-Überstrukturen erkennen. Die Form der Kristallite weicht von der sphärischen Morphologie ab. Man erkennt hexagonale Strukturen, die innerhalb einer Schicht hexagonal angeordnet sind, wobei die Nanopartikel über die Kanten miteinander verknüpft sind.

In Abbildung 3.9 ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme gezeigt, welche deutlich die hexagonale Morphologie der Partikel zeigt. Auch die hexagonale Packung der Partikel ist zu erkennen. Der durch Auswertung der TEM-Aufnahmen ermittelte Zirkularitätsfaktor der Partikel zeigt mit 0.91 ± 0.04 , dass die Partikelhomogenität sich mit der Temperaturerhöhung verbessert hat (vgl. Abbildung 3.10).

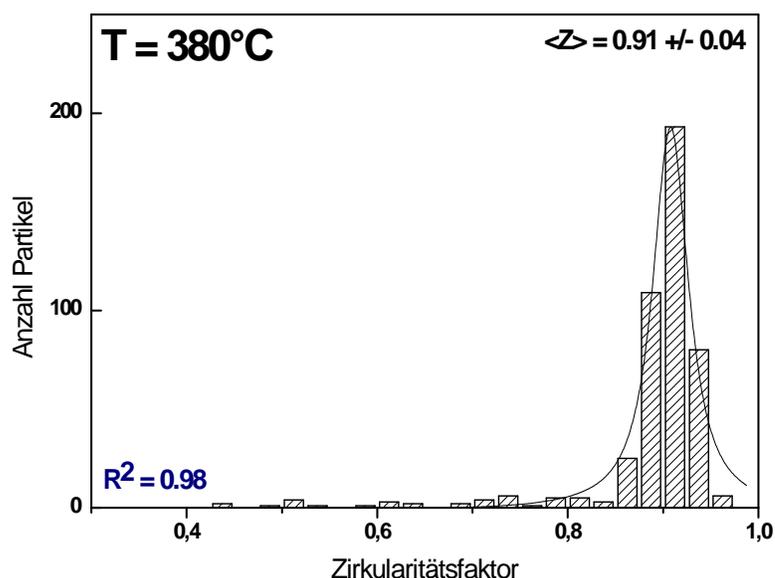


Abbildung 3.10: Histogramm mit Lorentzfit zur Bestimmung des Zirkularitätsfaktors der bei 653 K hergestellten Partikel

Um Anhaltspunkte bezüglich Phase und Kristallinität des Pulvers zu erhalten wurde von den Partikeln ein Beugungsbild angefertigt, welches in Abbildung 3.9 (b) gezeigt ist. Durch Vermessung der Beugungsreflexe und Vergleich mit den Literaturdaten für Magnetit und Maghemit lässt sich die erhaltene Phase eindeutig dem Wüstit zuordnen. Da neben den definierten Reflexen keine weiteren diffusen Ringe gefunden werden, ist die Bildung einer Magnetit - Nebenphase während des Hochtemperaturprozesses weitgehend auszuschließen. Allerdings könnte der $\langle 111 \rangle$ -Reflex für

Wüstit möglicherweise dem $\langle 311 \rangle$ -Reflex des Magnetit zugeordnet werden. Allerdings zeigen die Partikel während der Aufarbeitung ein stark paramagnetisches Verhalten und lassen sich mit einem Neodym-Magneten aus stabilisierter Lösung separieren und anschließend wieder redispergieren. Es ist daher davon auszugehen, dass zumindest ein Teil der Partikel im Pulver in der thermodynamisch bevorzugten Magnetit-Phase vorliegt. Weiterhin wurden für die hergestellten Proben Pulverdiffraktogramme angefertigt um, anders als mit TEM-Beugungsaufnahmen möglich, einen größeren Teil der Probe zu erfassen.

XRD-Messungen (Abbildung 3.11) zeigen, dass es sich bis zu einer Temperatur von 360°C um Magnetitpartikel als bevorzugte Phase handelt, welche jedoch möglicherweise eine Wüstitphase überlagern. Eine Wüstitphase an der Oberfläche ist nicht auszuschließen, da es sich bei beiden Eisenoxid-Modifikationen um kubische Systeme handelt und bei 360°C der breite Magnetitreflex bei $\langle 311 \rangle$ einen eventuellen $\langle 111 \rangle$ -Reflex des Wüstits überlagert. Ab einer Temperatur von 360°C erhält man monodisperse Systeme mit nach *Debye-Scherrer* ermittelten Kristallitgrößen von 20 nm, welche ab einer Größe von 24 nm auch bei Temperaturen von 380°C konstant bleiben. Aufgrund der Breite der Reflexe und dem verrauschten Untergrund sind diese Werte jedoch nur näherungsweise zu verwenden. Zur Ermittlung wurden jeweils die zwei stärksten Reflexe verwendet, das Spektrum nach Savitzky-Golay geglättet (Glättungsfaktor 20) und mit einer Pseudo-Voigt-Funktion zur Bestimmung von Halbwertsbreite und Reflexlage angepasst. Aufgrund der durch TEM-Analyse festgestellten hohen Kristallinität der Partikel wurde auf eine Verspannungsanalyse nach Williamson-Hall verzichtet.

Die XRD-Befunde bestätigen somit die Ergebnisse aus den Elektronenbeugungsversuchen, welche zeigen, dass es sich bei den hergestellten Partikeln um Magnetit bzw. bei 380°C um Wüstit-Phase handelt. In jedem Fall waren die Partikel ma-

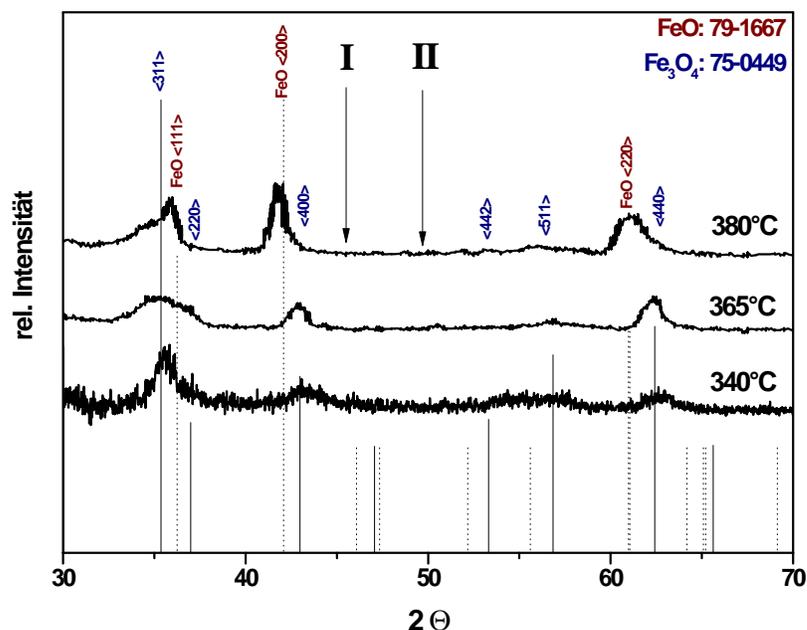


Abbildung 3.11: XRD-Profile der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Pulver. Zunächst wird Magnetitphase erhalten, bei hoher Temperatur allerdings Wüstit. (blau) Indizierung der Reflexe für Magnetit nach JCPDS-Karte: 75-0449 (rot) Indizierung der Reflexe für Wüstit nach JCPDS-Karte: 79-1667. Die römischen Ziffern (I) und (II) geben die Lage des Hauptpeaks für kubische (JCPDS-Karte: 06-0696) und hexagonale (JCPDS-Karte: 34-0529) metallische Eisenphase an.

gnetisch und ließen sich sehr gut aufreinigen und speparieren. Anders als für die Oleatroute beschrieben erhält man auch bei hoher Temperatur keine reinen Eisenpartikel, allerdings weist die hexagonalte Struktur der bei $T > 340^\circ\text{C}$ hergestellten Partikel zunächst auf die primäre Bildung von Eisenoxid hin. Mittels Bestimmung der Gitterkonstante kann die Stöchiometrie des bei 380°C erhaltenen Wüstits Fe_xO bestimmt werden. Nach Arbeiten von *McCammon und Liu* besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante nicht-stöchiometrisch zusammengesetzten Wüsits und dessen Eisengehalt.²³³

Bevor die Berechnung der Gitterkonstante erfolgen kann, ist jedoch zunächst eine genaue Phasenanalyse sinnvoll, welche mit Hilfe der XRD-Analysensoftware X'pert Highscore der Firma Philips durchgeführt wurde. Anhand von Reflexlage und Intensität kann ein Profil für mögliche enthaltene Phasen berechnet und die Wahrscheinlichkeit, welche Phase enthalten ist, mittels eines Score-Schemas angegeben werden, wobei 100 eine 100% Übereinstimmung von Reflexlage und -intensität mit der Referenzdatenbank darstellt.

Eine solche Auswertung ist für die bei 380°C hergestellte Probe in Abbildung 3.12 gezeigt und wird im Folgenden diskutiert.

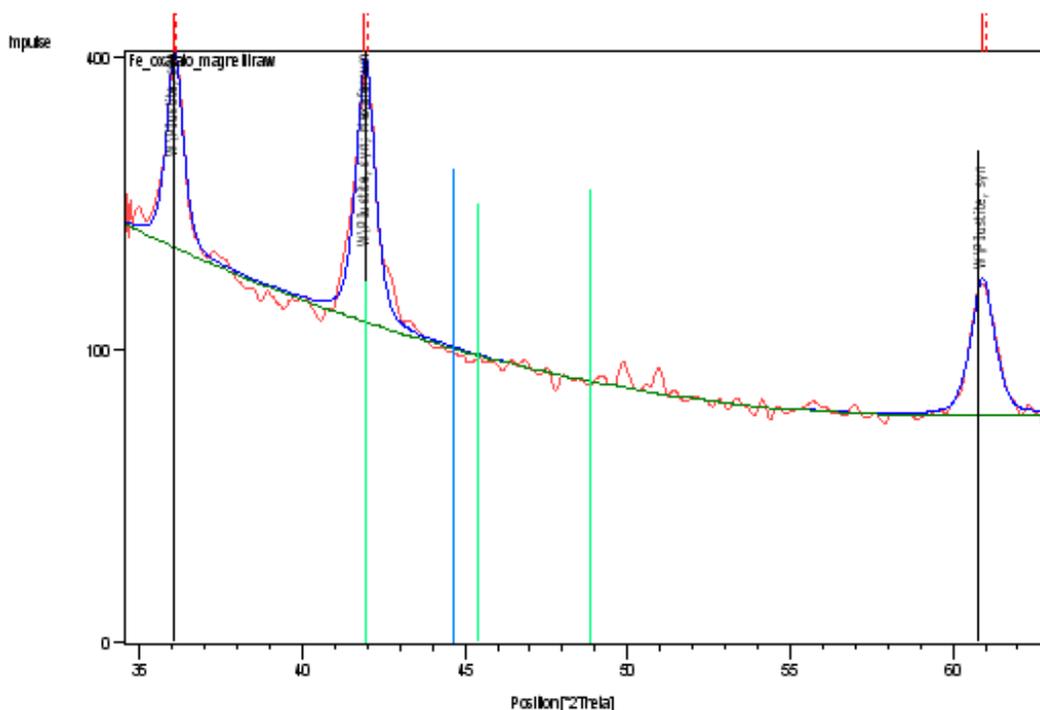


Abbildung 3.12: Profilanalyse eines Röntgendiffraktogramms mittels der Software X'Pert Highscore der Firma Siemens. In rot sind die geglätteten Daten gezeigt während grün die Basislinie anzeigt. Das berechnete Profil ist blau hinterlegt. Als Phase wurde Wüstit mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% bestimmt, während der Score für eine in der JCPDS-Datenbank vorhandene Eisenphase bei $<1\%$ lag.

Die gemessenen und zur Auswertung mit einer Polynomfunktion 5. Grades geglätteten Daten sind in der Abbildung rot wiedergegeben, die Basislinie ist grün eingezeichnet. Das berechnete Profil ist blau hinterlegt, wobei die berechnete Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von Wüstitphase mit einem Score von 95 als erwiesen anzusehen ist.

Darüber hinaus wurden zum Abgleich zusätzlich verschiedene metallische Eisenphasen in das Modell eingeführt. Die beiden ermittelten Phasen sind kubisches Eisen (JCPDS-Karte: 06-0696) und Hexaferrum (JCPDS:34-0529).

Obwohl $\langle 100 \rangle$ - Reflex der hexagonalen Eisenphase laut Datenbank bei $2\theta = 42.6^\circ$ nicht vollständig auszuschließen ist, ergibt die Analyse für das Vorhandensein einer der beiden metallischen Eisenphasen eine Wahrscheinlichkeit von $<1\%$. Dies ist vor allem dadurch bedingt, dass die beiden weitaus stärkeren Hauptreflexe $\langle 002 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ bei 46° bzw. 49.5° im gemessenen Diffraktogramm nicht vorkommen.

Die Referenzdaten für Kubisches Eisen (blaue Balken in Abbildung 3.12) zeigen in der Literatur beschriebenen $\langle 110 \rangle$ - Hauptreflex an, welcher im Röntgendiffraktogramm nicht zugeordnet werden kann.

Einzig für die kubische Spinellphase lässt sich ein signifikanter Score von 14 berechnen, so dass das Vorhandensein geringer Mengen an Magnetitphase nicht auszuschließen ist. Anhand von Reflexlage und Halbwertsbreite der Reflexe lässt sich nun die Gitterkonstante bestimmen, anhand derer die Stöchiometrie des Eisenoxids bestimmt werden kann.

Zur Ermittlung der Gitterkonstante wird zunächst die Peaklage der drei stärksten Reflexe mittels Kurvenanpassung bestimmt. Aus den erhaltenen 2θ -Werten erhält man nach der Bragg-Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

nach Umstellen den Netzebenenabstand d mit

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta}$$

welcher zur Ermittlung der Millerschen Indizes aus der JCPDS-Karte 79-1667 für Wüstit verwendet wird. Für kubische Systeme gibt es nur eine Gitterkonstante a , daher gilt folgender Zusammenhang:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

und somit für a :

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Die durch Einsetzen erhaltenen Werte für a wurden nach der empirischen Formel nach Nelson-Riley korrigiert. Dabei werden die erhaltenen Werte gegen $\cos\theta\cot\theta$ aufgetragen und linear angepasst. Korrigierte Werte für die $\langle 311 \rangle$, $\langle 400 \rangle$ und $\langle 440 \rangle$ -Reflexe des Magnetits wurden mit $a = 8.191 \text{ \AA}$ für $T=365^\circ\text{C}$ und $a = 8.223 \text{ \AA}$ für $T = 380^\circ\text{C}$ aus den Achsenabschnitten der Regressionsgeraden entnommen.. Für Wüstit findet man eine Gitterkonstante a von 4.262 \AA .

Die Stöchiometrie des Wüstits erhält man nun aus dem empirisch ermittelten

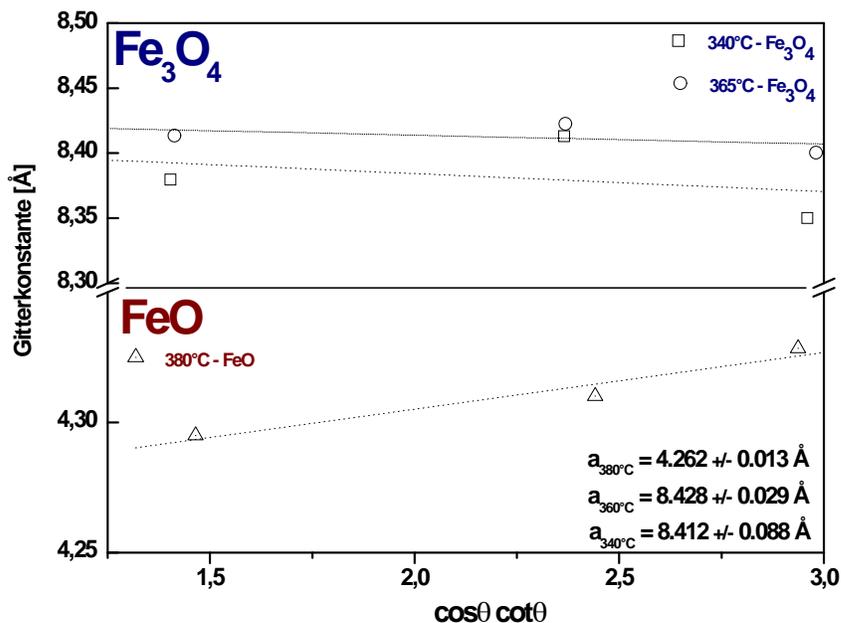


Abbildung 3.13: Nelson-Riley-Plot der aus den XRD-Profilen für verschiedene Temperaturen ermittelten Gitterkonstanten.

linearen Zusammenhang nach *McCammon und Liu*,²³³ die eine Reihe experimentell bestimmter Fe_xO -Werte in Relation zur Zusammensetzung aufgetragen haben. Daraus ermittelt sich eine Regressionsgerade $f(a)$ der Form:

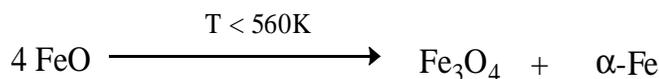
$$a = 3.856 + 0.478x$$

Durch Umstellen nach x und Einsetzen der Gitterkonstante erhält man für die stöchiometrische Zusammensetzung der Wüstitpartikel:

$$x = \frac{a - 3.856}{0.478}, \text{ mit } a = 4.262$$

und somit mit $x = 0.84$ eine Summenformel von $Fe_{0.84}O$.

Der Eisengehalt des Systems korreliert damit mit dem $Fe : O$ -Verhältnis des Magnetit von 0.84 : 1. Das hohe Sauerstoffdefizit der Eisenoxidphase erschwert somit die genaue Identifizierung der Phase. Aufgrund des vorhandenen Magnetismus der hergestellten Pulver und der geringen Variation der Gitterkonstante $\Delta a(Fe_3O_4 - Fe_{0.84}O) = 1.12 \%$ ist davon auszugehen, dass zumindest ein Teil der Kristallite Magnetitphase enthält. Für Nanopartikel beobachtet man häufig eine Zunahme der Defekte in Oberflächennähe. Da Wüstit unterhalb 560 K thermodynamisch nicht stabil ist, scheint eine kinetische Stabilisierung der Phase durch die hohe Oberflächenenergie nicht unwahrscheinlich. Im Röntgendiffraktogramm können zudem keine Peaks identifiziert werden, welche charakteristisch für das $\alpha - Fe$ sind. Dieses entsteht formal durch Disproportionierung instabiler Wüstit-Phase in Magnetit und $\alpha - Fe$ nach:



Die Tatsache, dass keine $\alpha - Fe$ Reflexe im XRD-Profil identifiziert werden können, kann demnach zwei Gründe haben. Zum einen die bereits erwähnte kinetische Stabilisierung der Wüstit-Phase in Oberflächennähe, zum anderen die sofortige Oxidation der reaktiven Eisenkristallite beim Kontakt mit Luftsauerstoff.²³⁴ Durch die Stabilisierung der Partikel mit Ölsäure erscheint die Oxidation der Partikel an Luft zumindest unwahrscheinlich, zumal diese für Ölsäure-stabilisierte reine Eisen-NP nicht beobachtet wird. In Abbildung 3.14 sind hochauflösende TEM-Aufnahmen eines einzelnen Partikels gezeigt.

Der Kern des Partikels besitzt eine große kristalline Ordnung, die jedoch zur Oberfläche hin abnimmt. Man ermittelt für den äußeren Bereich einen Netzebenenabstand von 4.25 Å, der dem $\langle 012 \rangle$ - Reflex des Wüstits zugeordnet werden kann,

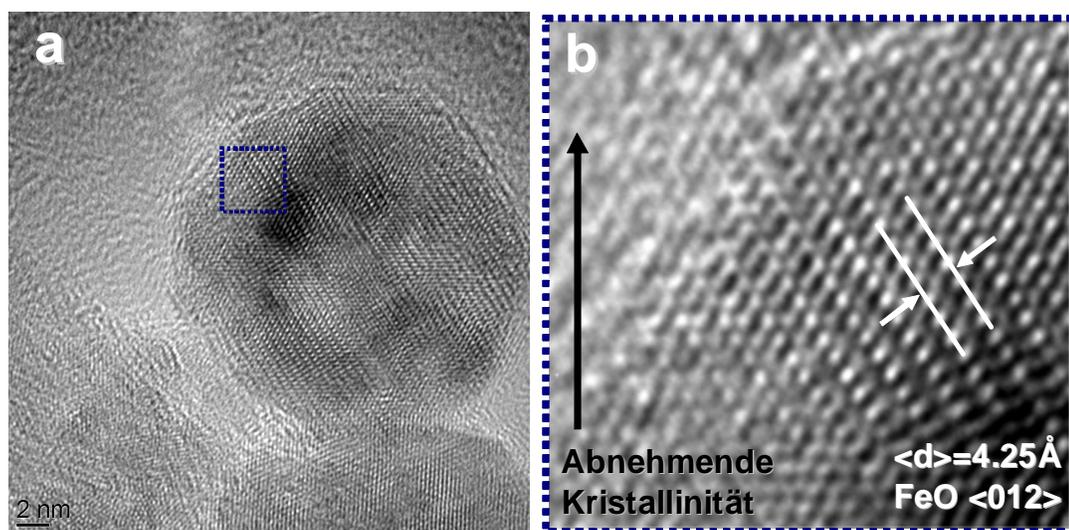


Abbildung 3.14: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahme der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. (b) Ausschnitt von Aufnahme a (blau hervorgehoben) an der Partikelgrenze.

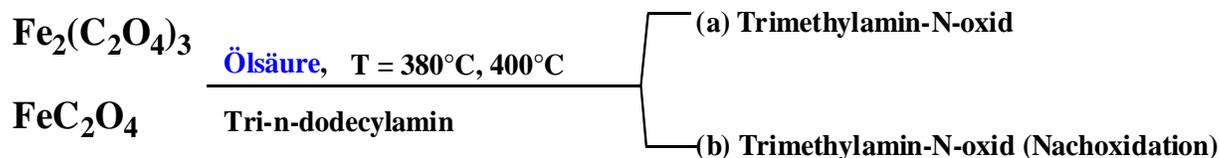
womit die Annahme einer kinetischen Stabilisierung der Wüstitphase gestützt werden kann. Die durch Einsetzen der ermittelten Reflexlagen erhaltenen Werte für die verschiedenen Temperaturbereiche und Phasen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst..

Tabelle 3.2: Zusammenfassung der nach TEM- und XRD-Analyse erhaltenen Daten

T_{Decomp} $^{\circ}\text{C}$	Lösemittel <i>ml</i>	<i>t</i> min	Phase	$D_{\text{Kristallit}}$ <i>nm</i>	Dispersität	a [\AA] (<i>Lit.Wert</i>)
340	10	120	Fe_3O_4	10-50	polydispers	8.412 (8.396)
365	10	120	Fe_3O_4	22.8	monodispers	8.428 (8.396)
380	10	120	FeO	26.5	monodispers	4.262 (4.307)

Im Folgenden wurde nun untersucht inwiefern durch Zusatz eines milden Oxidationsmittels Partikelphase, -größe und -morphologie beeinflusst werden können. Dazu

wurden Proben hergestellt, welche bei 380°C durch Zugabe von Trimethylamin-N-oxid vor und nach der Partikelsynthese hergestellt wurden. Darüber hinaus wurden die Partikelsynthese bei Temperaturen von mehr als 400°C durchgeführt und die erhaltenen Produkte mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.



In Tabelle 3.3 sind die durchgeführten Synthesen angegeben. Variiert wurden Temperatur, Art und Menge des Oxidationsmittels sowie die Oxidationsstufe des verwendeten Oxalates. Statt $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ wurde in Versuch C das zweiwertige $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ eingesetzt. Zersetzungen für $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ liefern erst bei 380°C charakterisierbare kristalline Pulver, da die Zersetzungstemperatur des zweiwertigen Eisenoxalats um ca. 80 K höher liegt, als die des dreiwertigen Eisenoxalats.

Tabelle 3.3: Gewählte Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Oxalaten unter Anwesenheit eines Oxidationsmittels. Als Stabilisator wurde 1mmol Ölsäure (OLS) beziehungsweise 1-Undecensäure (UDS) und 0.5mmol Oleylamin zugesetzt

T_{Decomp} [°C]	TMAO [mmol]	$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ [mmol]	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ [mmol]	Name	Zeit [min]	Stabilisator
380	0.166	0.5		B₁	60	OLS
	0.166	0.5		B₂	60	OLS
	1.5	0.5		B₃	60	OLS
380	0.333		0.5	C₁	15	OLS
	0.333		0.5	C₁	40	OLS
	0.333		0.5	C₁	90	OLS
400	0.166	0.5		F		OLS

Zunächst soll auf die Ergebnisse aus der Verwendung von Trimethylamin-N-oxid als Oxidationsmittel⁸⁸ eingegangen werden.

Zur Herstellung von Probe B₁ und B₂ wurde jeweils die Menge an Aminoxid eingewogen, die nötig ist, um $\frac{1}{3}$ aller Fe²⁺ zu oxidieren um die Stöchiometrie des Magnetits zu erreichen.

Dabei wird von einer vollständigen Bildung von Wüstit-Phase bei hoher Temperatur ausgegangen, wie im vorherigen Kapitel beschrieben.

Das Oxidationsmittel wurde entweder in der Reaktionsmischung vorgelegt (B₁) oder der Lösung nach 30min Zersetzung des $Fe_2(C_2O_4)_3$ bei 380°C und herunterkühlen auf 250°C im Anschluss zugesetzt (B₂). Legt man das Oxidationsmittel in Lösung vor, so beobachtet man eine vollständige Auflösung des Eisenoxalats bis zu einer Temperatur von 200°C.

Dabei bildet sich eine blass-gelbe Lösung, deren Farbe bei ca. 360°C in ein tiefes schwarz umschlägt und die Bildung nanoskaligen Eisenoxids anzeigt. Vermutlich bildet sich während des Erhitzens bis 250°C ein nicht näher charakterisiertes Intermediat, aus dem die eigentliche Bildung des Eisenoxids stattfindet.

Eine vollständige Bildung von Fe(III)-Oleat kann ausgeschlossen werden, da bei der Bildung des reinen Oleats die Lösung von farblos in tiefrot umschlagen würde, was der experimentell gemachten Beobachtung widerspricht. Vielmehr kann von der Bildung gemischter Zwischenstufen ausgegangen werden, welche sich im folgenden zum Eisenoxid zersetzen.

Die mittels in-situ- oder Nachoxidation hergestellten Pulver wurden aufgereinigt und die erhaltene Phase mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt.

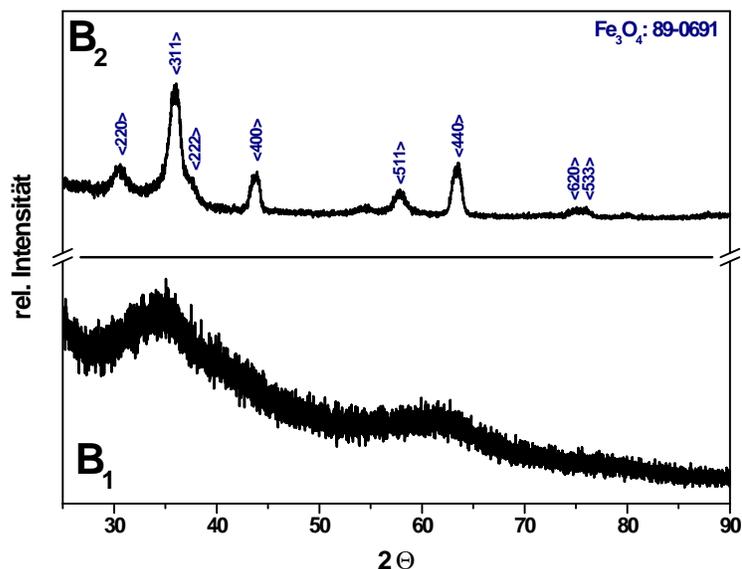


Abbildung 3.15: XRD-Profile der durch in-situ- (B1) bzw. Nachoxidation (B2) erhaltenen Pulver. Für B2 wurde Magnetit anhand von Peakintensität und Peaklage identifiziert (blau). Indizierung der Reflexe für Magnetit nach JCPDS-Karte: 89-0691. Zur Datenverarbeitung wurden die Reflexe nach Savitzky-Golay geglättet und mit einer Lorentzfunktion angepasst.

Man erhält deutlich voneinander abgegrenzte XRD-Profile, welche für die beiden Methoden einen geänderten Phasen- und Partikelbildungsmechanismus nahelegen. Für das durch Nachoxidation hergestellte Pulver B₂ kann Magnetit als einzige kristalline Phase identifiziert werden. Aufgrund der geringen Reflexanisotropie ist eine Überlagerung durch Reflexe des Wüstits nicht wahrscheinlich. Die Bestimmung der Gitterkonstante erfolgt analog der nicht-oxidierten Proben durch empirische Korrektur nach Nelson-Riley (Abbildung 3.16) durch Auftragung der für einzelne Reflexe ermittelten Werte gegen $\cos\theta\cot\theta$.

Bemerkenswert ist die Verringerung der Gitterkonstanten der gemessenen Probe

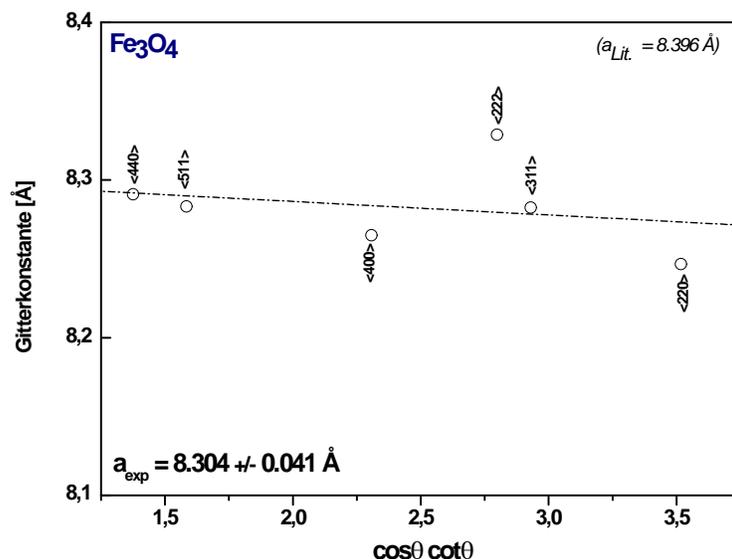


Abbildung 3.16: Nelson-Riley-Plot zur Bestimmung der Gitterkonstante für Probe B2. (Kreise: Aus der Reflexlage ermittelte Werte zur Gitterkonstante Linie: Lineare Anpassung.)

B₂. In der Regel werden für Nanopartikel größere Gitterkonstanten gemessen, da die große Defektanzahl in Oberflächennähe eine Aufweitung des Gitters bewirkt. Hier muss darauf hingewiesen werden, dass selbst geringe Abweichungen in der Peaklage zu signifikanten Änderungen der Gitterkonstante führen können. Daraus ergibt sich für das in Abbildung 3.163.15 gezeigte Pulverdiffraktogramm durch nanokristallinen Charakter der Probe ein größeres Fehlerintervall. Für die Kristallitgröße nach Scherrer errechnet sich nach Auswertung der <220>, <400>, <511> und <440>-Reflexe ein Mittelwert von $d = 17.3\text{nm}$.

Die Probe B₁ weist nur eine geringe Kristallinität auf. Das Röntgendiffraktogramm besitzt zwei Buckel bei ca 36° und 63°, welche den <311>- und <440>-Reflexen des Magnetits zugeordnet werden können. Aufgrund der Breite der Reflexe ist eine genaue Auswertung jedoch schwierig und eine Überlagerung durch andere

Phasen nicht auszuschließen. Eine Anpassung des Profils mit einer Schar von Pseudo-Voigt- oder Lorentz-Funktionen liefert aufgrund der geringen kristallinen Ordnung daher keine verlässlichen Werte.

3.1.1 Morphologie und Struktur

Neben der röntgenographischen Analyse der Proben B₁ und B₂ wurden diese mittels Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert.

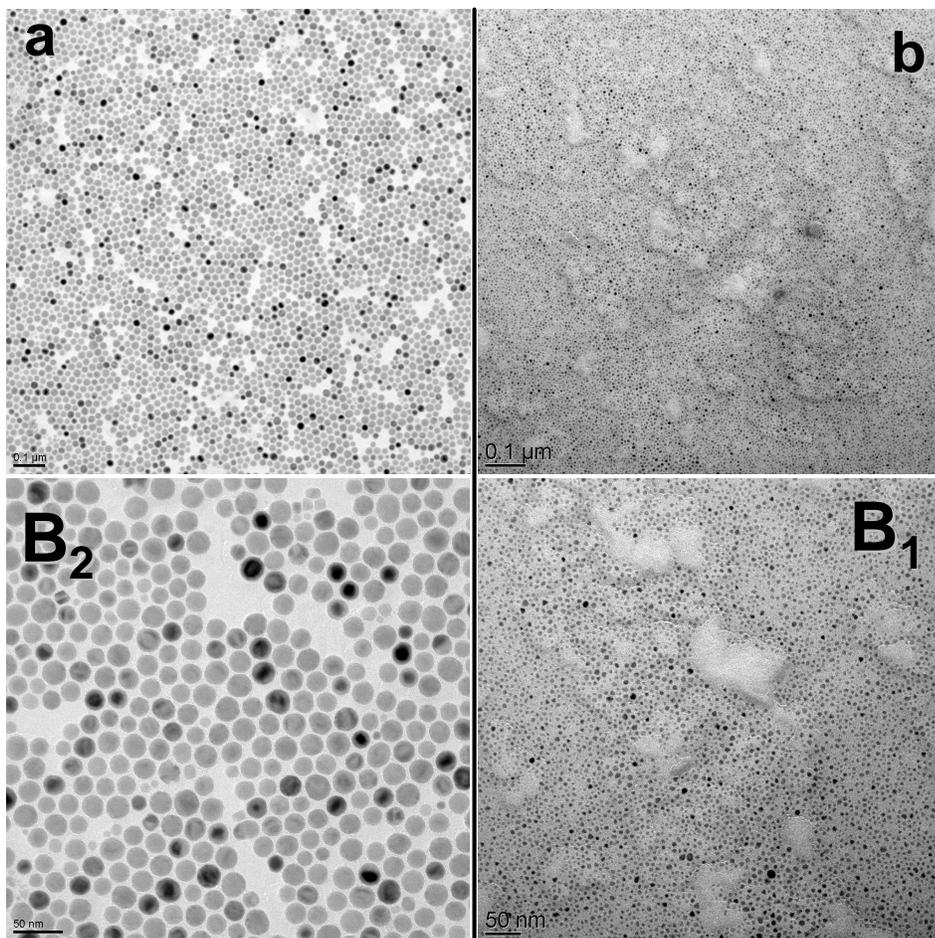


Abbildung 3.17: TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 380°C erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol. Zusatz von Trimethylamin-N-Oxid (a,B₂) nach bzw. (b,B₁)vor Herstellung der Partikel.

Wie anhand der Röntgenographischen Daten zu vermuten unterscheiden sich die beiden Proben signifikant. Abbildung 3.17 zeigt jeweils eine Übersichtsaufnahme und einen kleineren Ausschnitt der beiden Proben. Für in-situ oxidierte Proben finden sich nur sehr kleine Kristallite, die zudem eine gewisse Dispersität aufweisen, während man für die nachoxidierten Proben sehr schön durchkristallisierte Partikel findet, welche sich auf dem TEM-Netz zweidimensional anordnen.

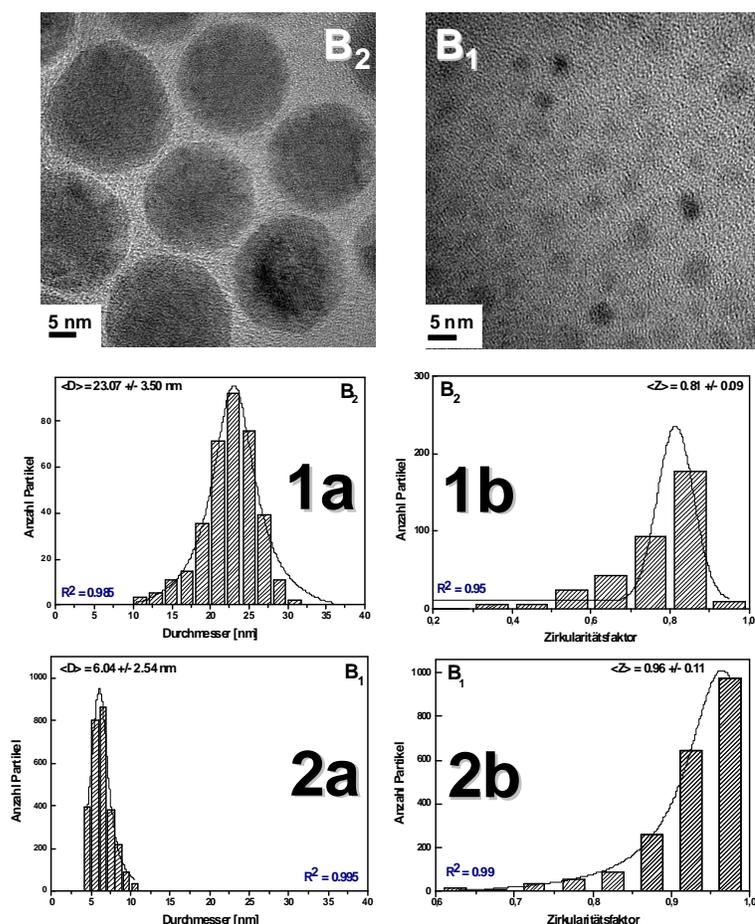


Abbildung 3.18: Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 380°C erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol. Zusatz von Trimethylamin-N-Oxid (B2) nach bzw. (B1) vor Herstellung der Partikel. Histogramme und Zirkularität für B2 und B1 in 1a-b, bzw. 2a-b gezeigt.

Für beide Proben wurde eine statistische Auswertung der Partikelgrößenverteilung durchgeführt. Die erhaltenen Histogramme sind in Abbildung 3.18 wiedergegeben. Für die in-situ oxidierte Probe errechnet sich eine mittlere Partikelgröße von 6.04 ± 2.54 nm und somit eine Standardabweichung des Mittelwerts von 42%. Die Partikelgrößenverteilung ist dementsprechend breit.

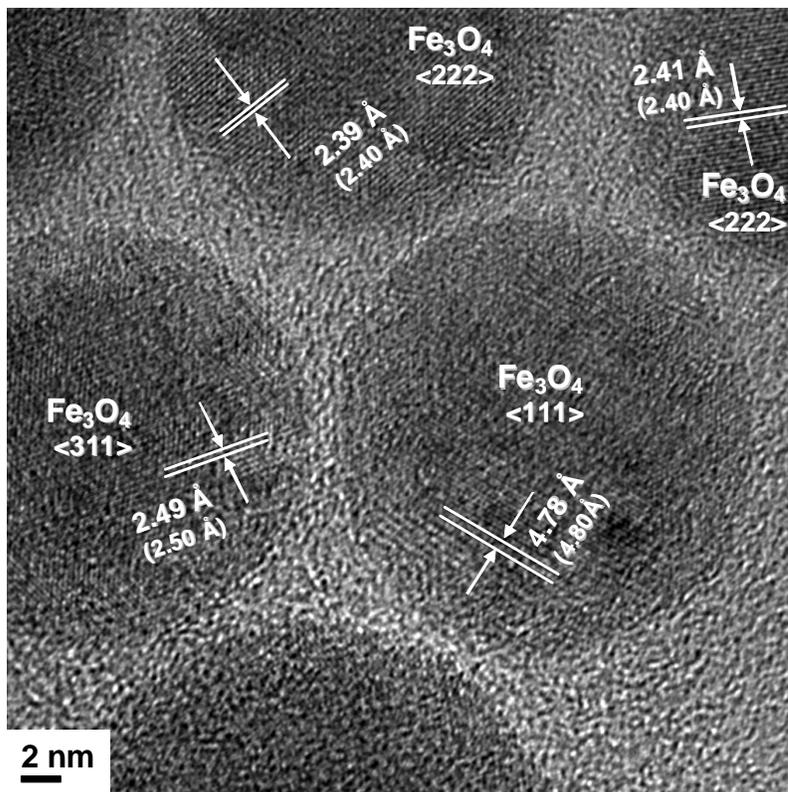


Abbildung 3.19: Hochauflösende TEM-Aufnahme der nachoxidierten Probe B2. Die Indizierung der Netzebenenabstände anhand JCPDS-Karte 89-0691 (Magnetit) sind in der Abbildung eingefügt. Literaturwerte in Klammern unterhalb des ausgemessenen Wertes

Die Partikel besitzen eine sphärische Morphologie und sind nicht agglomeriert, was für eine gute Stabilisierung der Partikel während des Herstellungsprozesses spricht. Aufgrund der geringen Größe der Kristallite zeigen diese jedoch nur einen geringen Beugungscontrast. Hochauflösende TEM-Aufnahmen sind aufgrund der organischen

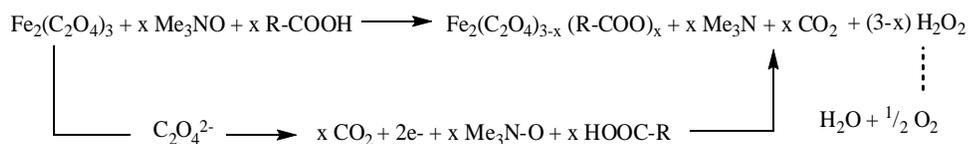
Hülle der Partikel jedoch nur in bestimmtem Umfang möglich. Bessere Ergebnisse erhält man wiederum für Probe B₂, welche verglichen mit der ohne Oxidationsmittel hergestellten Partikelsynthese eine etwas breitere Partikelgrößenverteilung besitzt. Die mittlere Partikelgröße beträgt 23.07 ± 3.60 nm, woraus sich eine Standardabweichung vom Mittelwert von 15.6 % ergibt. Dies liegt in der Nähe der häufig für monodisperse Systeme festgelegten Grenze von 10 % für die Standardabweichung der Partikelgröße vom Mittelwert. Aufgrund des ausgeprägten Beugungskontrastes konnten für B₂ höher aufgelöste TEM-Aufnahmen erhalten werden. Anhand dieser konnten für eine Reihe von Partikeln die Netzebenenabstände ausgemessen und bestimmt werden. Analog zu den röntgenographischen Ergebnissen können die ermittelten Abstände den $\langle 222 \rangle$, $\langle 311 \rangle$ und $\langle 111 \rangle$ -Reflexen des Magnetits zugeordnet werden (Abbildung 3.19).

Die für beide Proben gemachten Beobachtungen weisen auf unterschiedliche Phasenbildungsmechanismen hin. Der Einsatz von TMAO resultiert in kleineren Partikeln, die eine starke Größenvarianz besitzen. Hierzu gibt es eine Vielzahl von Erklärungsmöglichkeiten. Zum einen kann Oxalat bei höheren Temperaturen zu CO₂ oxidiert werden, wenn zusätzlich TMAO als Oxidationsmittel angeboten wird. Trimethylamin-N-oxid wird in der metallorganischen Chemie meist als Decarbonylierungsagens verwendet.²³⁵ In Verbindung mit einem zusätzlichen Liganden *L* können so eine Reihe organischer Liganden an Eisenkomplexen im folgenden für den CO-Liganden gezeigt (beschrieben in der Arbeit von *Shvo und Hazum*²³⁶) ausgetauscht werden:

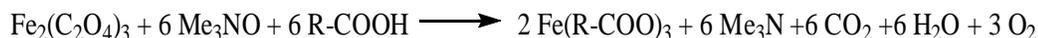


Im Kontext zu der in diesem Kapitel beschriebenen Herstellungsmethode sind nun folgende Reaktionsverläufe möglich. Zum einen kann Trimethylamin-N-Oxid als

Elektronenakzeptor bei Anwesenheit von Ölsäure das Oxalatanion direkt zu zwei Moläquivalenten CO₂ oxidieren. Unter dieser Annahme ergibt sich formal folgender Mechanismus:



Die Menge an Intermediat ist hierbei abhängig von der molaren Menge an Ölsäure sowie der Menge an Trimethylamin-N-oxid. Für das im Versuch verwendete 3:1:6-Verhältnis von Eisenoxalat : TMAO : Ölsäure ergibt sich für die Zwischenstufe eine Summenformel von Fe₄(C₂O₄)₃(OOC-R)₆. Hierzu muss erwähnt werden, dass diese Summenformel nur formal gilt, darüber hinaus sind in Lösung dreifach- bzw. einfach-substituierte Zwischenprodukte möglich. Die Bildung dieser Intermediate erscheint wahrscheinlich, da das Eisenoxalat mit erhöhter Temperatur in Lösung geht und die dabei gebildete Verbindung hydrophobe Anteile besitzen muss um im unpolaren Lösemittel eine ausreichende Löslichkeit zu besitzen. Hieraus würde sich die Dispersität der für B₂ hergestellten Pulver erklären, da unterschiedliche heteroleptische Intermediate in ihrer Zersetzungstemperatur differieren und sich somit Keimbildung und Partikelwachstum überschneiden würden. Im folgenden wurde daher die eingesetzte Menge an TMAO variiert, so dass diese der Menge des in der Reaktionsmischung vorhandenen Oxalats entspricht. An Ölsäure wurde eine äquivalente Menge zugesetzt. Unter Annahme des obigen Mechanismus würde nach vollständiger Oxidation des Oxalats in Lösung quantitativ reines Eisen(III)-oleat erhalten werden, welches bei erhöhter Temperatur in der Folge zu Eisenoxid zersetzt wird.



TEM- Ergebnisse bei äquimolaren Mengen TMAO/OLS

Für die Probe B3 wurde ein Verhältnis von 1:1 für die Mengen an Ölsäure und Trimethylaminoxid realisiert. Für die Menge an $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ wurde die doppelte Stoffmenge an TMAO eingestellt um eine vollständige Oxidation der Oxalatliganden zu gewährleisten. An den bei gleicher Behandlungszeit und -temperatur hergestellten Pulvern wurden TEM-Messungen durchgeführt. Diese zeigen im Vergleich zu geringen TMAO Konzentrationen wie in B₂ eine deutliche Verringerung der Dispersität der erhaltenen Partikel, welche sich auf dem Träger zu 2D- und 3D- Überstrukturen anordnen.

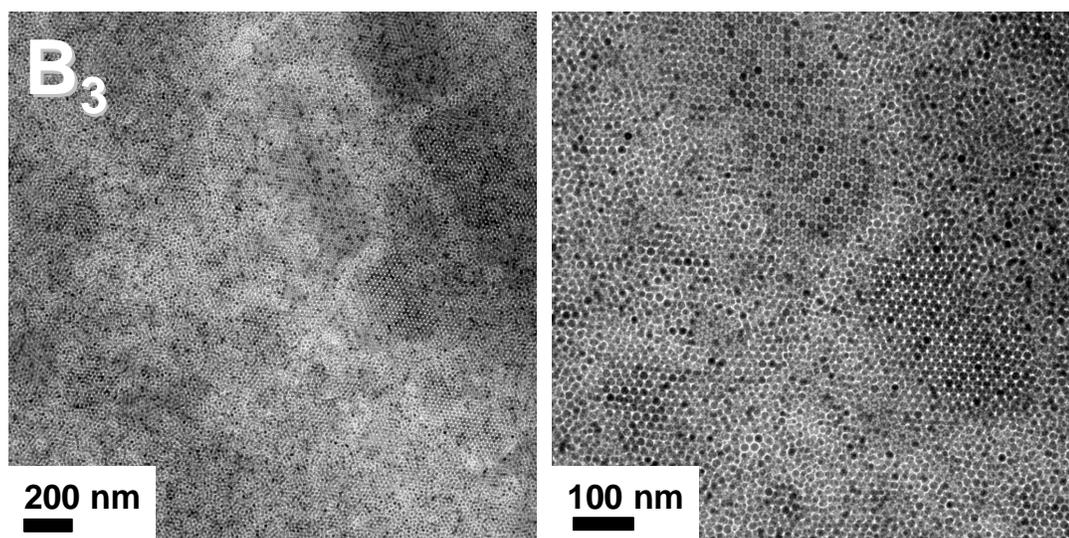


Abbildung 3.20: TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1.5 mmol. Zusatz von 1.5 mmol Trimethylamin-N-Oxid vor Herstellung der Partikel (analog zu B₂). Die Partikel sind zu 2D- und 3D- Überstrukturen angeordnet.

Man sieht deutlich den Einfluss einer größeren Menge an Oxidationsmittel (1.5mmol) auf die Partikelqualität. Während für B₂ relativ kleine Partikel annähernd sphärischer Morphologie erhalten werden konnten, findet man für Probe B₃ deutlich größere nahezu ideal sphärische Partikel mit einer sehr geringen Größenabweichung.

Da alle übrigen Parameter konstant gehalten wurden, kann dieser Befund wahrscheinlich auf den Einfluss des Oxidationsmittels zurück geführt werden. Die intermediäre Bildung einer reaktiven Zwischenstufe mit einheitlicher Zersetzungstemperatur ist daher anzunehmen. Höher aufgelöste TEM - Aufnahmen der Partikel sind in Abbildung 3.21 gezeigt. In Bild a ist die Ausbildung einer zweiten Monolage deutlich zu erkennen. Die Partikel besetzen dabei die bei dichtester Packung entstandenen Lücken. In Bild b erkennt man den Aufbau einer Monolage der hergestellten Partikel. Diese sind hexagonal gepackt, das heißt jeder Partikel besitzt sechs nächste Nachbarn. Die Koordination von vier Partikeln ist in der Abbildung weiss hinterlegt.

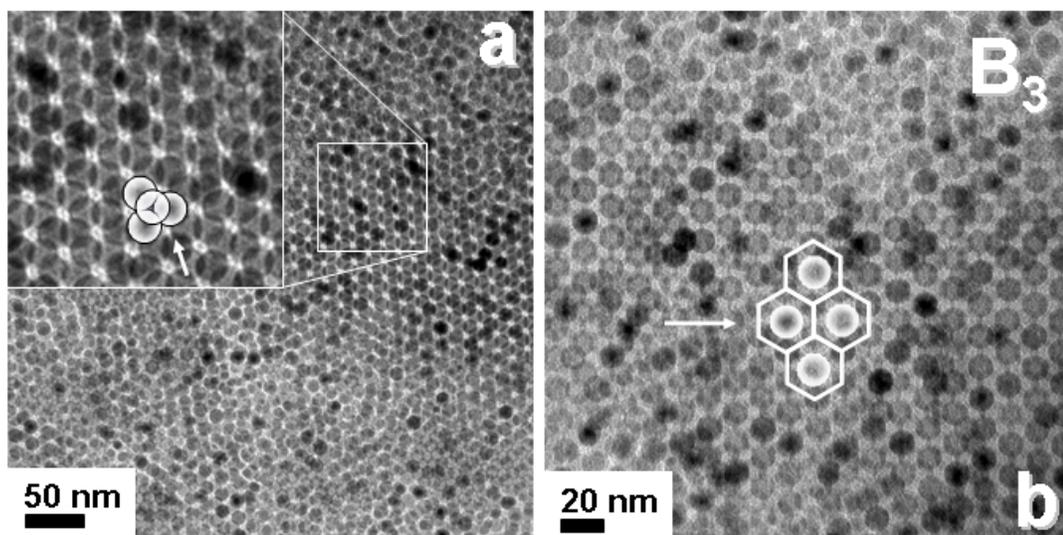


Abbildung 3.21: Selbstanordnung der bei TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Bild (a) zeigt im Inset die Ausbildung einer zweiten Monolage durch Besetzung der bei hexagonaler 2D Anordnung erhaltenen Lücken. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des weiss hinterlegten Ausschnitts. In Bild (b) ist die Ausbildung einer Monolage gezeigt. Die Koordinationssphäre von 4 Partikeln ist weiss hervorgehoben. Zur besseren Lesbarkeit wurden die Originalbalken entfernt und neu eingefügt.

Da die Partikel über den gesamten Probenträger konzentriert sind, gestaltete sich eine automatisierte Auswertung der Partikelgröße schwierig. Um trotzdem eine

Aussage über die mittlere Partikelgröße treffen zu können, wurden ca. 300 Partikel an verschiedenen Stellen der Probe manuell ausgemessen. Das so erhaltene Histogramm und die angepasst Log-Normalverteilungsfunktion sind in Abbildung 3.22 gezeigt.

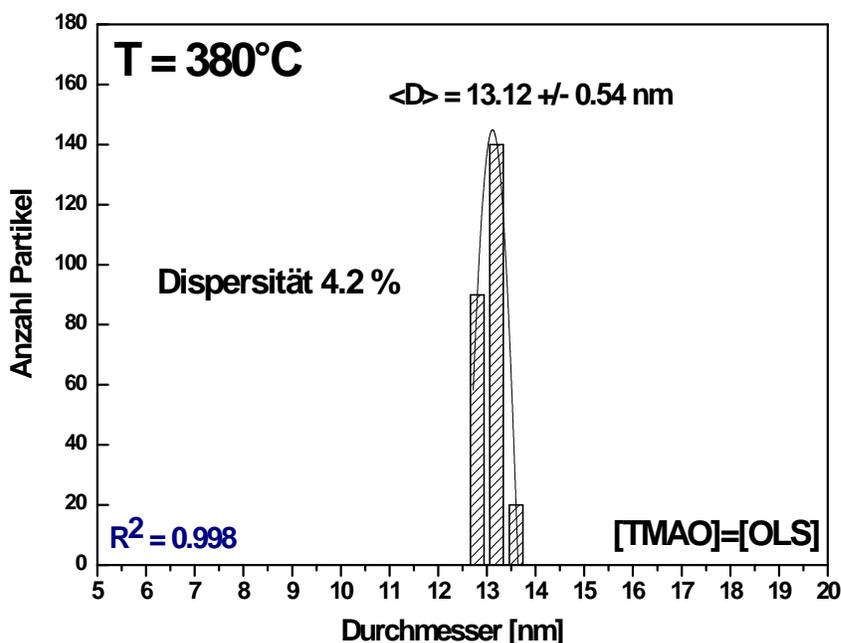


Abbildung 3.22: Histogramm der manuell ausgewerteten Daten zu Probe B₃. Die mittlere Partikelgröße beträgt 13.12 nm bei einer Dispersität der Probe von 4.2%.

Anhand des Histogramms lässt sich gut die geringe Dispersität der erhaltenen Partikel erkennen. Diese beträgt für den ausgewerteten Bereich ca. 4.2 %, liegt also im Bereich monodisperser Teilchensysteme. Vergleicht man die Teilchengröße von B₂(0.166 mmol TMAO) mit $\langle d \rangle = 6.04 \pm 2.54 \text{ nm}$ mit der berechneten Teilchengröße von $\langle d \rangle = 13.12 \text{ nm} \pm 0.54 \text{ nm}$, so stellt man eine Erhöhung der Partikelgröße in Verbindung mit einer deutlichen Reduktion der Dispersität mit Zunahme der Menge an Oxidationsmittel fest. Phase und Kristallinität der Eisenoxidpartikel wurden mittels Elektronenbeugung und hochauflösender TEM-Mikroskopie bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.23 gezeigt.

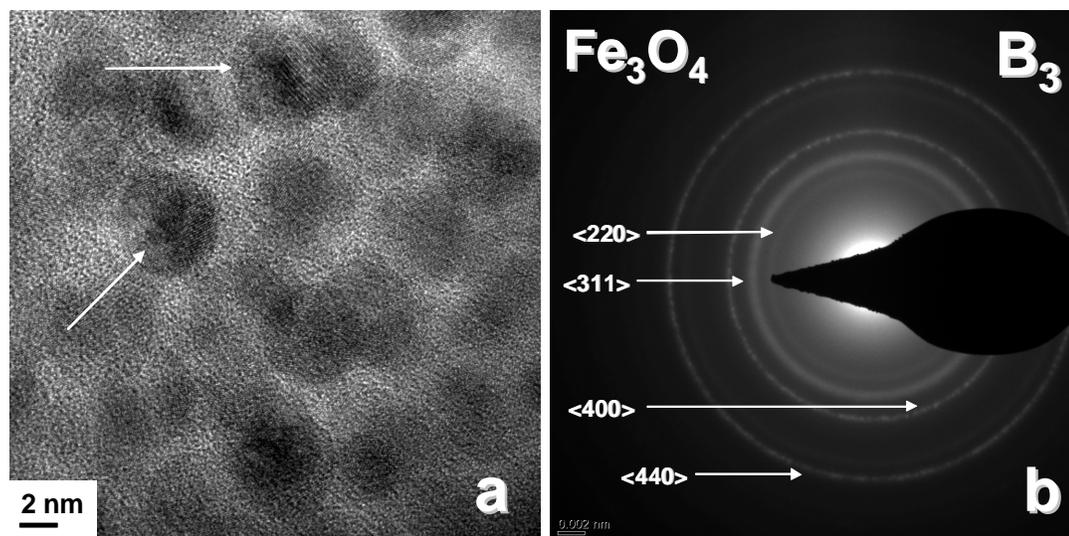


Abbildung 3.23: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel bei einem Überschuss an TMAO als Oxidationsmittel (B_3). (b) Beugungsbild der Probe. Durch Ausmessen und Berechnung der Netzebenenabstände konnte Spinellphase (Magnetit JCPDS-Karte Nr. 19-0629) als kristalline Phase zugeordnet werden. Eine Unterscheidung zwischen Magnetit und Maghemit ist anhand des Beugungsbildes nicht möglich. Entsprechende Reflexe sind anhand ihrer Millerschen Indices weiss hervorgehoben.

Das gemessene Beugungsbild kann mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Maghemit bzw. Magnetit zugeordnet werden. Die ohne Oxidationsmittel beobachtete Bildung von Wüstit als Haupt- bzw. Nebenphase kann ausgeschlossen werden, da keine charakteristischen Reflexe im Beugungsbild zugeordnet werden konnten. Dies ist jedoch zu erwarten, da bei einem Überschuss an TMAO eine Reduktion des vorhandenen Fe^{2+} zu Fe^{3+} nicht wahrscheinlich ist. Zur genaueren Ermittlung der magnetischen Phase sind Mössbauer - Untersuchungen an den synthetisierten Proben nötig, welche die Unterscheidung magnetischer Fe^{2+} (Fe_3O_4) und Fe^{3+} (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Untergitter innerhalb einer Probe möglich machen.

TEM - Untersuchungen an durch Zersetzung von FeC_2O_4 erhaltenen Nanopartikeln

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse, welche eine Reduktion der Zersetzungstemperatur und homogener Partikel bei Einsatz von TMAO als Oxidationsmittel zeigen, wurde nun das zweiwertige FeC_2O_4 als Vorstufe eingesetzt. Durch den höheren Zersetzungspunkt konnten ohne zusätzlichen Reaktand nur disperse Systeme beziehungsweise keine Partikelbildung beobachtet werden. Inwiefern sich bei einer fixen Zersetzungstemperatur und Lösungszusammensetzung Größe, Morphologie und Phase der Teilchen ändern, wird im folgenden diskutiert. Motivation zur Verwendung einer zweiwertigen Eisenvorstufe war zum einen der geringe Preis der Verbindung, welche sich in hohen Ausbeuten aus Oxalsäure und Eisen(II) sulfat selbst herstellen lässt und zum anderen die Möglichkeit der nachträglichen (partiellen) Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} um Magnetitphase herzustellen. Aus diesem Grund wurde für die Versuche jeweils die Menge an TMAO vorgelegt, welche zur Oxidation von $\frac{2}{3}$ aller zweiwertigen Eisenkationen in Lösung benötigt wird. Die genauen Versuchsbedingungen sind auszugsweise Tabelle 3.4 zu entnehmen.

Tabelle 3.4: Gewählte Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von Eisen(II)-Oxalaten unter Anwesenheit eines Oxidationsmittels. Als Stabilisator wurde 1mmol Ölsäure (OLS) und 0.5mmol Oleylamin zugesetzt

T_{Decomp} [°C]	TMAO [mmol]	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ [mmol]	Name	Zeit [min]	Stabilisator
380	0.333	0.5	C₁	15	OLS
	0.333	0.5	C₂	40	OLS
	0.333	0.5	C₃	90	OLS

Für alle Behandlungszeiten wurden kristalline Partikel erhalten, deren Dispersität und Größe jedoch zeitabhängig variiert. Bei fünfzehnminütiger Zersetzungsdauer erhält man disperse Systeme, die eine bimodale Größenverteilung aufweisen. Im

TEM-Bild lassen sich darüber hinaus größere Fragmente erkennen, welche auf unzer-
setzte Oxalatvorstufe hinweisen. Für die Proben C₂ und C₃ ist der Anteil an Edukt
nur noch marginal oder nicht mehr nachzuweisen.

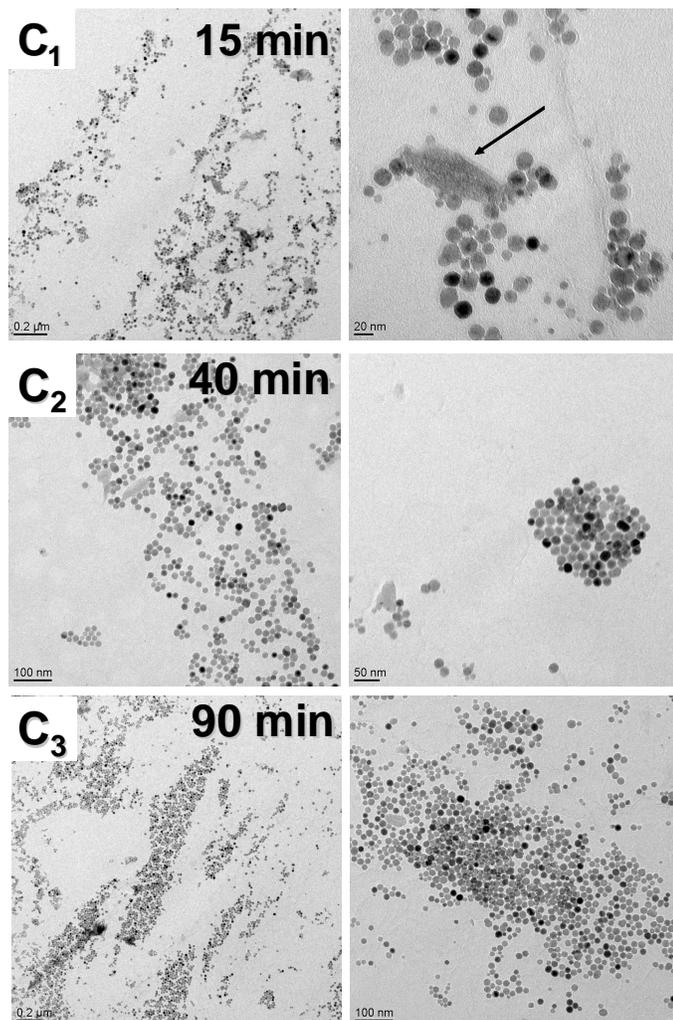


Abbildung 3.24: TEM - Aufnahmen der Proben C₁, C₂ und C₃ bei variabler Zer-
setzungsdauer zwischen 15 und 90 min und fixer Lösungszusammensetzung bzw.
Temperatur. Unzersetztes Edukt ist für C₁ anhand eines schwarzen Pfeils indiziert,
findet sich jedoch in geringer Menge auch in Probe C₂.

Nach 40min konnten Nanopartikel mit relativ geringer Größenverteilung erhalten
werden, welche nur eine geringe Agglomeration zeigen. Die statistische Auswertung
der Partikelgrößen innerhalb der Probe zeigt für C₁ eine bimodale Verteilung an, es

finden sich anfangs neben einigen großen Partikeln und Edukt eine größere Anzahl kleiner Partikel, welche durch die geringe Dauer noch nicht die Endgröße von ca. 19 nm erreichen.

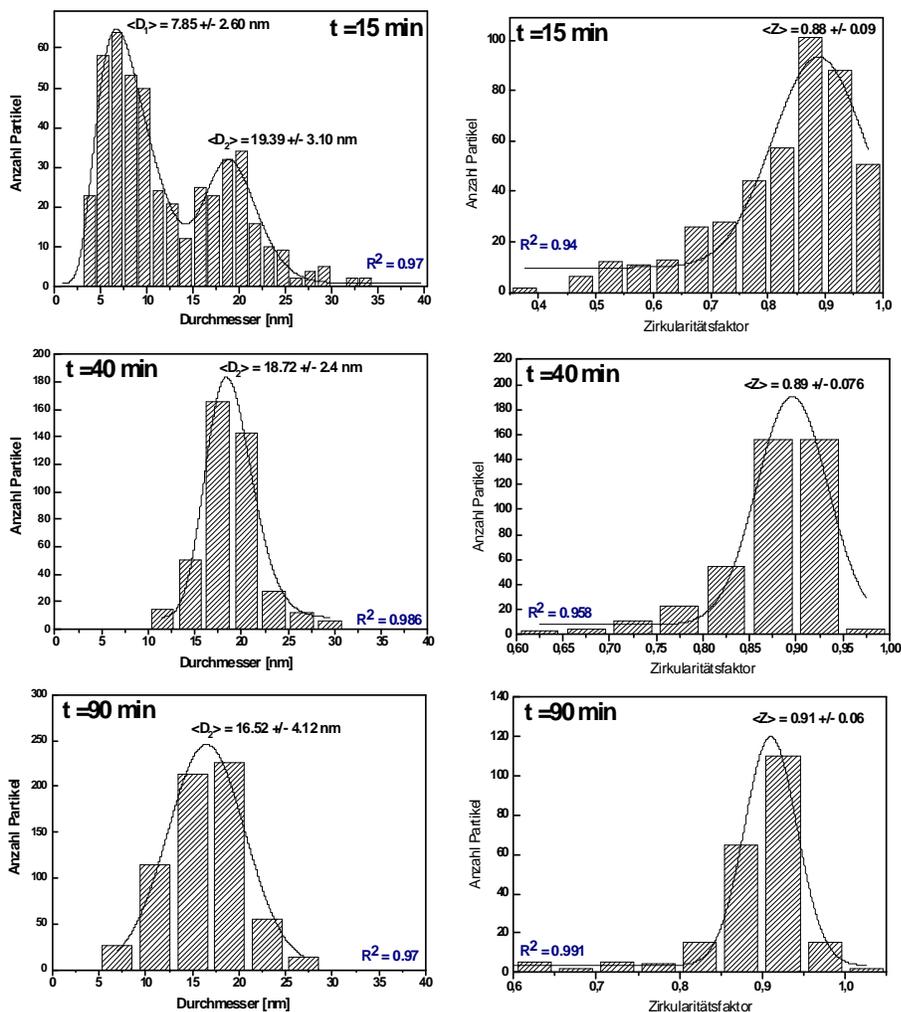


Abbildung 3.25: Histogramme und Verteilungsfunktion der nach 15min, 40min und 90min erhaltenen Pulver. Nach 15min berechnet sich eine bimodale Verteilung mit einer mittleren Teilchengröße von $\langle d_1 \rangle = 7.85$ nm und $\langle d_2 \rangle = 19.39$ nm. Diese reduziert sich für C_2 auf $\langle d \rangle = 18.72$ nm und für C_3 auf $\langle d \rangle = 16.52$ nm.

Anhand der Auswertung der Histogrammdaten können folgende Aussagen getroffen werden. Ausgehend von einer bimodalen Partikelverteilung ($d_1 = 7.85 \pm 2.60$ nm,

$d_2=19.39 \pm 3.1\text{nm}$), welche nach der Theorie eine Phase zwischen Keimbildung und Keimwachstum darstellt, können nach 40min gering disperse Partikel mit einer Partikelgröße von $d=18.72 \pm 2.4 \text{ nm}$ und einer Dispersität von 13% hergestellt werden. Im weiteren Verlauf agglomerieren diese Partikel, was die genaue Berechnung der Teilchengröße erschwert. Der so erhaltene Wert von $16.52 \pm 4.12 \text{ nm}$ mit einer Dispersität von 25% deutet eine Verringerung der Partikelgröße an, ist aber aufgrund der Breite der Verteilung hinsichtlich seiner Aussagekraft kritisch zu betrachten. Die spärische Morphologie der Eisenoxidpartikel ändert sich während der Synthese nur in geringem Maße (vgl. $\langle z_1 \rangle = 0.88$ und $\langle z_2 \rangle = 0.91$) und kann aufgrund eines mittleren Fehlerintervalls von $\Delta z = \pm 0.07$ als konstant angesehen werden.

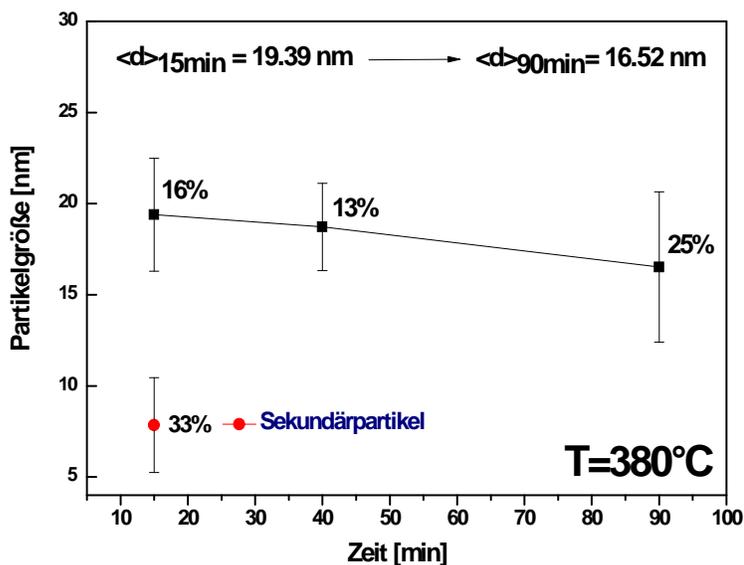


Abbildung 3.26: Auftragung der mittleren Partikelgröße in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Die berechnete prozentuale Dispersität ist für Primär- und Sekundärpartikel neben den berechneten Werten eingefügt. Die Balken stellen die aus der Kurvenanpassung berechnete Breite der Verteilung dar.

In Abbildung 3.26 ist die Partikelgröße in Abhängigkeit von der Behandlungs-

dauer graphisch dargestellt. Berücksichtigt man die Dispersität der Partikel so findet sich nur eine geringe Zeitabhängigkeit. Die Endgröße der Partikel ändert sich nur gering, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass die Partikelgröße hauptsächlich durch Stabilisator und Temperatur bestimmt wird und mit Behandlungszeiten von mehr als 90min die Dispersität und Agglomeration der Partikel ansteigt.

Bestimmung der kristallinen Phase Mittels Pulver-XRD wurde FeC_2O_4 im hochsiedenden Lösemittel bei 380°C zersetzt und die nach Zusatz von Ethanol ausgefällten Pulver ohne weitere Aufarbeitung vermessen um auch unzersetzte kristalline Oxalatphase im Diffraktogramm zu vermessen. Dies erlaubt zumindest qualitative Rückschlüsse hinsichtlich der Zusammensetzung der Probe. Die gemessenen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.4 aufgetragen.

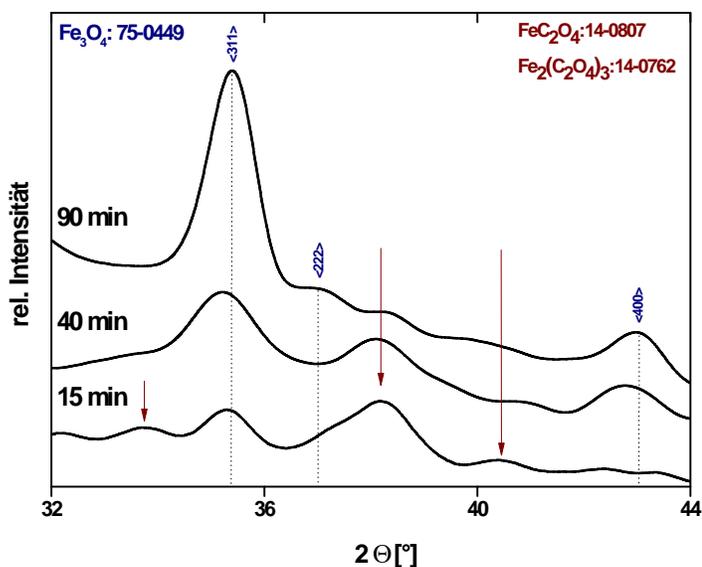


Abbildung 3.27: Zeitabhängige XRD-Profile der durch in-situ- Oxidation erhaltenen Pulver. (blau) Indizierung der Reflexe für Magnetit nach JCPDS-Karte: 75-0449. Rote Pfeile indizieren die Reflexlage kristallinen zweiwertigen und dreiwertigen Eisenoxalates (JCPDS-Karten FeC_2O_4 : 14-0807, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$: 14-0762).

Die Reflexlagen für Magnetit und Maghemit sind blau indiziert, während die Reflexlagen zweiwertigen und dreiwertigen Eisenoxalats durch rote Pfeile gekennzeichnet sind. Für jede Behandlungsdauer kann kubische Spinellphase identifiziert werden, deren Anteil über die Zeit zunimmt. Nach 15minütiger Zersetzung stellt unzerseztes Eisenoxalat die kristalline Hauptphase dar. Dieser Befund stimmt mit den TEM Ergebnissen überein, welche die anfangsunvollständige Zersetzung des Edukts nahelegen. Mit zunehmender Dauer verändert sich das Verhältnis der Oxalat- und Eisenoxidreflexe zum reinen Eisenoxid. Aus Lage und Halbwertsbreite des $\langle 311 \rangle$ und $\langle 400 \rangle$ Reflexes wurde für die Proben C_2 und C_3 Gitterkonstante und Kristallitgröße der Eisenphase nach Debye-Scherrer bestimmt. Es wurde ein kubisches Gitter mit $k=0.94$ angenommen. Die berechnete mittlere Kristallitgröße von $\langle d_{C_2} \rangle = 11.3$ nm und $\langle d_{C_3} \rangle = 13.2$ nm ist etwas geringer als die mittels TEM bestimmte mittlere Partikelgröße von ca. 18 nm, was darauf hindeutet, dass die Partikel nicht als einkristalline Teilchen vorliegen, sondern als amorpher Anteil.

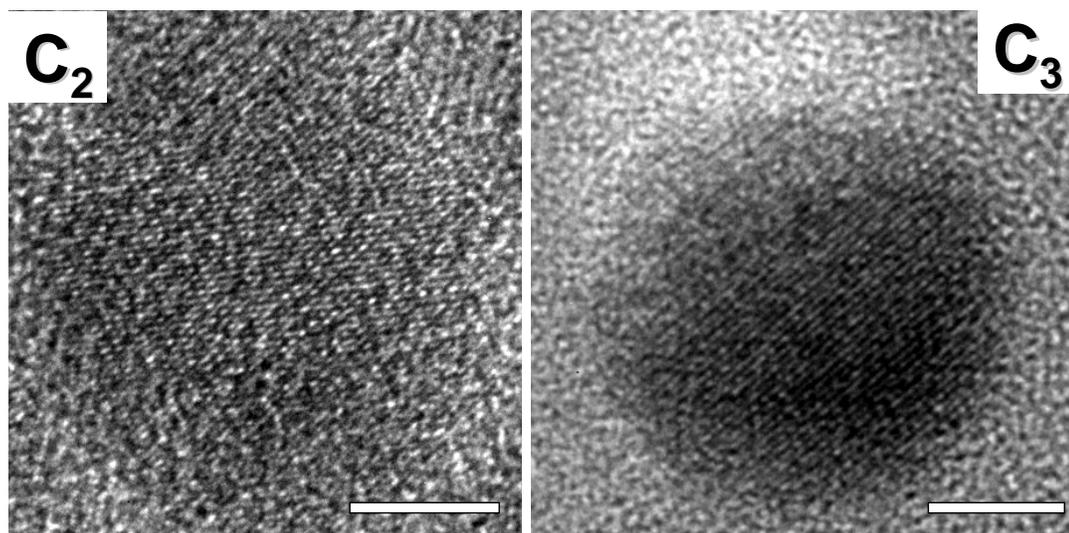


Abbildung 3.28: Hochauflösende TEM-Aufnahmen einzelner Partikel der Proben C_2 und C_3 . Der weiße Balken zeigt eine Referenzlänge von 5nm an.

Hochauflösende TEM-Aufnahmen von C2 und C3 bestätigen diesen Befund. Im Kern liegen die Partikel einkristallin vor, während im Oberflächenbereich der amorphe Anteil aufgrund der Zunahme an Gitterfehlern zunimmt. Die röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten sind mit $a_{C1} = 8.45 \text{ \AA}$ beziehungsweise $a_{C2} = 8.42 \text{ \AA}$ daher auch größer als der für Magnetit entnommene Referenzwert von $a = 8.396 \text{ \AA}$.

Charakterisierung der Pulver mit $T_{\text{Zersetzung}} > 380^\circ\text{C}$

Aufgrund des Siedepunktes des Stabilisators Ölsäure bei 386°C wurden die meisten der durchgeführten Versuche auf 380°C Maximaltemperatur beschränkt um eine unzureichende Stabilisierung der Partikel durch einen Mangel an Stabilisator zu vermeiden. Im Folgenden wird die Analyse einer Probe diskutiert, welche bei $T=400^\circ\text{C}$ aus FeC_2O_4 synthetisiert wurde. Die TEM - Aufnahmen zeigen kristalline Partikel kubischer oder polyedrischer Morphologie, welche in der Regel für Magnetit bzw. Hämatitphase nicht beobachtet wird. Aufgrund der hohen Temperatur ist anzunehmen, dass sich statt dessen Eisenpartikel gebildet haben.

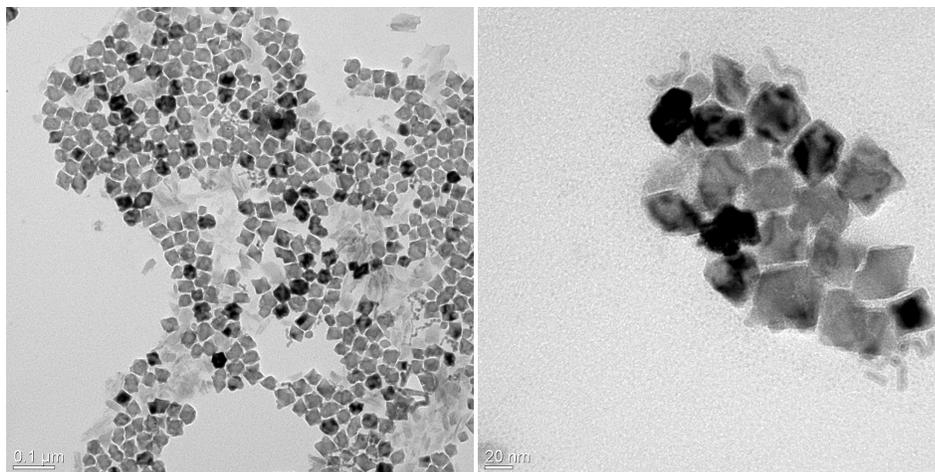


Abbildung 3.29: (a) Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(II)-Oxalat bei 673 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel unter Stickstoffatmosphäre.

Die SAED - Bilder in Abbildung 3.30 weisen darauf hin, dass metallisches α -Fe als kristalline Phase gebildet worden sein muss, angezeigt durch die Beugungsreflexe des SAEDs, die den Netzebenen $\langle 110 \rangle$ und $\langle 211 \rangle$ zugeordnet werden können. Neben metallischer Phase findet man zusätzlich Reflexe, die auf oxidische Spinellphase hinweisen. Diese besitzen jedoch verglichen mit dem starken $\langle 110 \rangle$ Reflex des Eisens nur eine geringe Intensität.

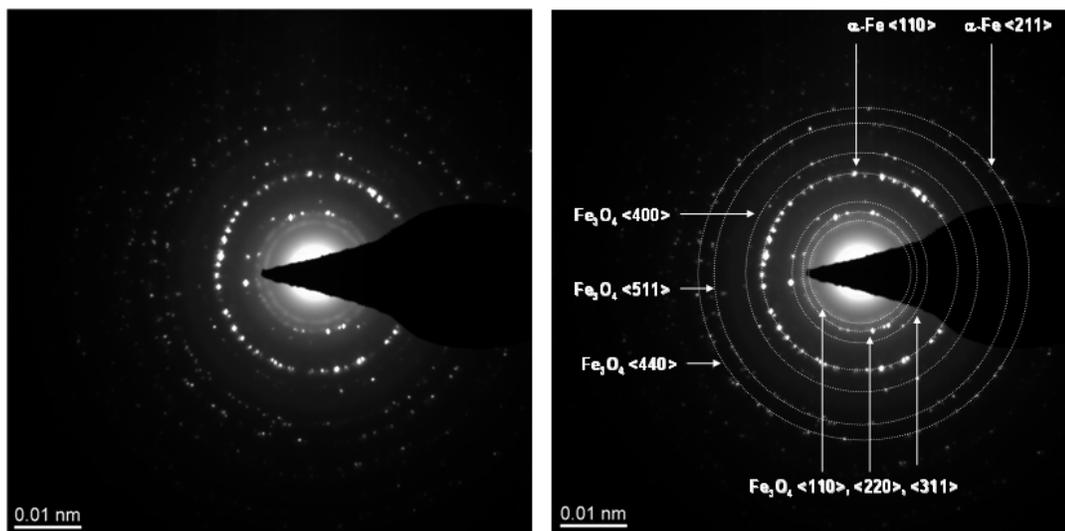


Abbildung 3.30: (a) In Hochauflösung aufgenommenes Beugungsbild der Eisen/Eisenoxid Pulver (b) Indizierung der intensivitätsstärksten Reflexe. Man findet eine Mischung aus α -Fe und Fe_3O_4 . Die d-Werte wurden errechnet und die Reflexe anhand JCPDS Datenbank zugeordnet.

Es ist daher anzunehmen, dass vornehmlich Eisenphase als kristalline Hauptphase vorliegt. Dies ergibt sich aus der qualitativen Abschätzung der Reflexintensitäten zueinander. Zur Bildung der Partikel gibt es zwei Möglichkeiten. Die FeC_2O_4 Vorstufe kann sich aufgrund der hohen Temperatur in einem Schritt zu α -Fe zersetzen, da die Oxalgruppen reduzierend wirken. Durch unzureichende Stabilisierung der Partikel vor Luftsauerstoff können diese in einem weiteren Schritt teilweise zum entsprechenden Oxid oxidiert werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Disproportionierung über den Weg des metastabilen Wüstits, welches zu Eisen und Magnetitphase dis-

proportioniert. Dies würde unter Umständen zu einer Phasentrennung führen, welche allerdings anhand der TEM-Aufnahmen nicht beobachtet werden konnte. da Größe und Form der Partikel keine Identifizierung morphologisch unterschiedlicher Phasen möglich macht.

3.1.2 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Bildung oxidischer und metallischer Nanopartikel des Eisens untersucht. Durch Zusatz von TMAO als Oxidationsmittel bei Verwendung von $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ als Eisenhaltige Vorstufe konnten nahezu monodisperse Partikel erhalten werden, welche sich bei einer Größe von 13 nm zu 2D- und 3D-Überstrukturen anordnen ließen. Desweiteren wurde die Phasenbildung auf Basis der zweiwertigen Eisenvorstufe FeC_2O_4 bei Zusatz von TMAO untersucht. TEM - Untersuchungen zeigten, dass verglichen mit den im vorherigen Abschnitt diskutierten Syntheseansätzen ohne Verwendung von TMAO weniger disperse Systeme erhalten wurden. Zusätzlich wurde der Einfluss der Behandlungszeit auf die Qualität und Phase der dargestellten Pulver untersucht. Eine vollständige Zersetzung von FeC_2O_4 wurde für Behandlungszeiten im Bereich von 90 min ermittelt, während bei $t \leq 40$ min unzersetzte kristalline Oxalatvorstufe mittels Röntgendiffraktion nachgewiesen werden konnte. Bei einer Zersetzungstemperatur von 400°C in Tridodecylamin als hochsiedendem Lösemittel wurden schließlich kubische Partikel erhalten, welche anhand von Elektronenbeugungsexperimenten vornehmlich Eisenphase und geringere Mengen an oxidischer Phase enthielten. Zur Bestimmung der genauen Zusammensetzung dieser Partikel, sowie für Aussagen zum Bildungsmechanismus sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig. Hierzu gehören in-situ XRD-Messungen zur Phasenbildung sowie Mössbauerspektroskopie zur Ermittlung des Anteils an oxidischer und metallischer Phase.

Thermische Untersuchungen zur Reduktion der Zersetzungstemperatur bei Zugabe von TMAO

In diesem Kapitel werden das Zersetzungsverhalten von $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ bei Zusatz von TMAO als Oxidationsmittel sowie Mischungen untersucht, welche zusätzlich Ölsäure enthalten.

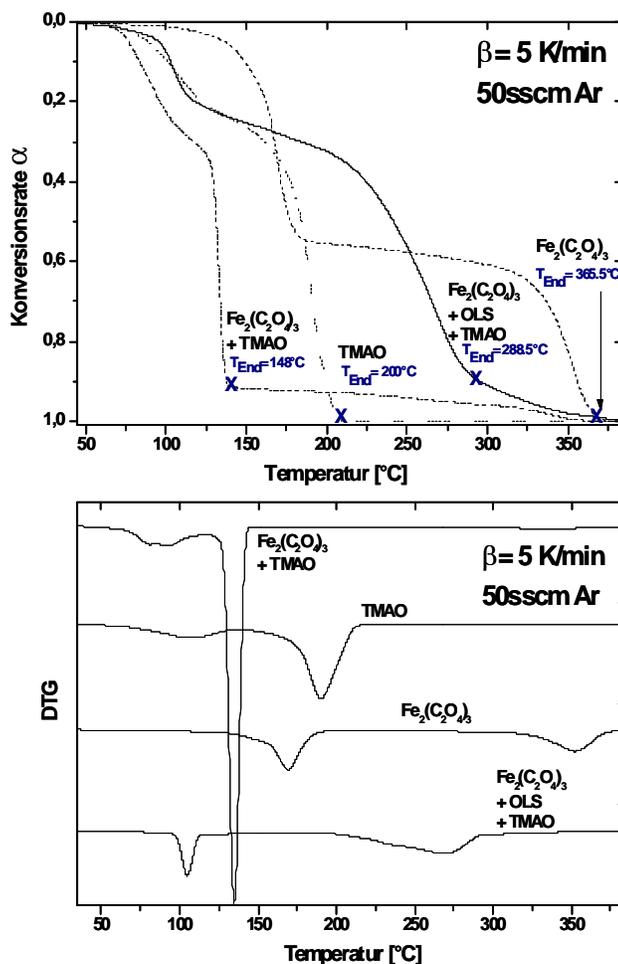
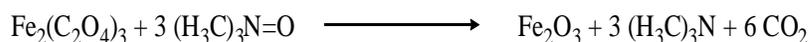


Abbildung 3.31: (a) Auftragung des Umsatzgrades α gegen die reziproke Temperatur bei einer Heizrate β von 5 K/min und 50sscm Ar für TMAO, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, sowie Mischungen aus $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ / TMAO und $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ / TMAO / OLS. (b) Entsprechende DTG Kurven zur Ermittlung der Zersetzungstemperaturen für die verschiedenen Systeme.

Die Auswertung erfolgt rein qualitativ, da quantitative Angaben aufgrund der Komplexität der Systeme einen sehr hohen Messaufwand erfordern und DSC/TG in diesem Zusammenhang eine weniger geeignete Methode darstellt. Aus diesem Grund wurden alle gemessenen TG-Kurven auf den Umsatzgrad α normiert, welcher definiert ist als $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty}$, also das Verhältnis aus der Masseänderung zu einem beliebigen Zeitpunkt der Reaktion und der Gesamtmassenänderung bezogen auf die eingesetzte Menge m_0 .

Wie in Abbildung 3.31 zu sehen ist, erhält man stark unterschiedliche Kurvenverläufe für die unterschiedlichen Reinstoffe und Mischungen. So zersetzt sich das Oxidationsmittel Trimethylamin-N-Oxid bis ca. 200°C vollständig, während die Zersetzung von Eisenoxalat bei einer Heizrate β von 5 K/min erst bei 365.5°C abgeschlossen ist. Für eine Mischung stöchiometrischer Mengen an Aminoxid und Eisenoxalat findet man eine vollständige Zersetzung bis zu einer Temperatur von 148°C unter Bildung von CO_2 und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ unter Bildung roter Hämatitphase.

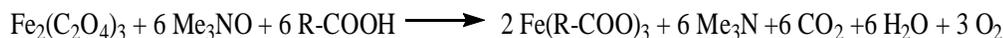


Wird allerdings Ölsäure als Stabilisator dem System zugesetzt um eine die Realität besser beschreibende (Lösungs)Zusammensetzung zu realisieren, misst man zwar eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur von $\Delta T=84.4$ K zu niedrigerer Temperatur im Vergleich zu reinem Eisen(III) Oxalat, allerdings ist diese nicht so stark, wie sie für das reine $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}$ Redoxsystem mit $\Delta T=216.5$ K beobachtet wird. Die entsprechenden DTG Kurven geben diesen Verlauf deutlicher wieder. In der Regel findet man für jedes System zwei getrennte Peaks, welche die Hauptgewichtsabnahme zeigen. Im Falle von $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ zunächst die typische stufenweise Zersetzung, sowie für TMAO die Dehydratisierung bei ca. 100°C sowie die Zersetzung bei ca.

200°C. Wie bereits beschrieben ist eine deutliche Verringerung der Zersetzungstemperatur für reines Eisen(III) Oxalat im Vergleich zu einer Mischung mit TMAO und Ölsäure zu beobachten. Die Hauptpeaks der beiden DTG-Kurven verschieben sich dabei kongruent zueinander. Eine direkte Oxidation des Oxalates zu CO₂ scheint nicht stattzufinden, da ein entsprechender Peak bei 148°C nicht beobachtet wird. Da Ölsäure als einzige zusätzliche Komponente zugesetzt wurde, kann dieser Effekt auf den Zusatz der Ölsäure zurückgeführt werden.



Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt kann Trimethylamin-N-Oxid in der organischen Chemie zum Ligandaustausch von Carbonylgruppen gegen andere Liganden genutzt werden. Im speziellen Fall von Oxalat kann möglicherweise ein ähnlicher Mechanismus angenommen werden, nachdem sich bei einer Stöchiometrie von 1:6:6 das entsprechende Eisenoleat bildet.



Die Bildung reines Eisenoleats nach obiger Formel kann jedoch relativ sicher ausgeschlossen werden, da dieses mit ca. 320°C einen höheren Zersetzungspunkt besitzt. Für die Partikelbildung bei Einsatz von TMAO und Ölsäure ist daher die Bildung einer reaktiven Zwischenstufe wahrscheinlich. Die direkte oxidative Bildung der Partikel ist aus zwei Gründen unwahrscheinlich. Zum einen wird wie beschrieben kein Oxidationspeak bei 148°C beobachtet, zum anderen kann für die hergestellten Partikel in keinem Fall Hämatitphase nachgewiesen werden, welche bei direkter Reaktion von TMAO und Fe(III) Oxalat entsteht.

Um die Bildung einer reinen Oxalatvorstufe durch vollständigen Ligandaustausch von Oxalatgruppen durch Oleatliganden auszuschließen wurde zusätzlich das Zersetzungsverhalten einer postulierten $\text{Fe}(\text{Oleat})_3$ - Vorstufe im Vergleich zu einer Mischung aus $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ / OLA / TMAO untersucht, aus der bei vollständiger Umsetzung nach $\text{Fe}(\text{Oleat})_3$ entstehen müsste. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.32.

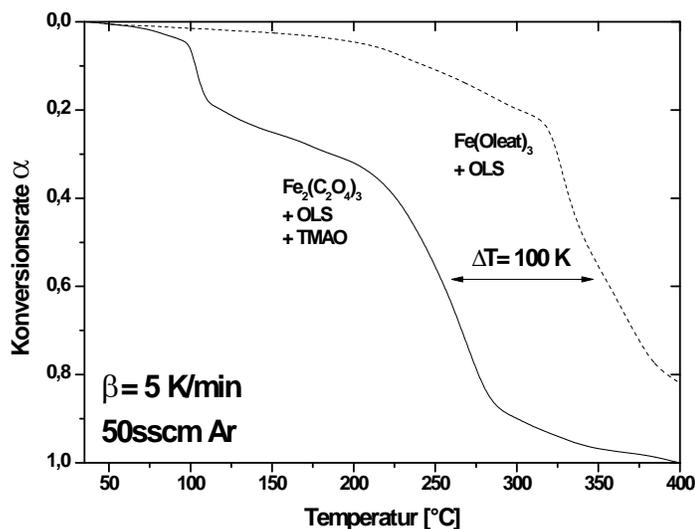


Abbildung 3.32: Auftragung des Umsatzgrades α gegen die reziproke Temperatur bei einer Heizrate β von 5 K/min und 50 sscm Ar für eine Mischung aus $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ / OLS / TMAO im Vergleich zu einer Mischung von $\text{Fe}(\text{Oleat})_3$ / OLS.

Die gemessenen TG-Kurven wurden gegen die Konversionsrate α aufgetragen um den Zersetzungsgrad in Relation zur Gesamtmasse abschätzen zu können. Anhand der gemessenen Kurven konnte für den Hauptzersetzungsschritt eine Temperaturdifferenz zwischen Oxalat und Oleat-Vorstufe von $\Delta T \simeq 100 \text{ K}$ ermittelt werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass ein vollständiger Austausch der Oxalatgruppen durch Oleatliganden nicht wahrscheinlich ist, da ansonsten ein analoger Kurvenverlauf für die beiden Mischungen gefunden werden müsste. Die Analyse zusätzlich gemessener DSC-Daten erfolgt im folgenden Abschnitt.

Wie zu vermuten hat der Zusatz einer oxidativen Komponente zu den reduzierend wirkenden Oxalatgruppen zusätzlich einen Einfluss auf die Wärmetönung der Reaktion (Abbildung 3.33).

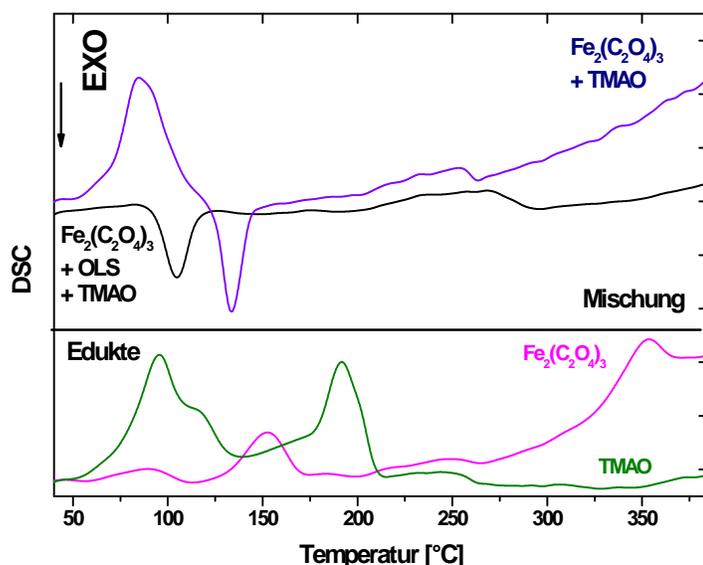


Abbildung 3.33: DSC-Kurven der Edukte, sowie gemischter Systeme. Die einzelnen Substanzen sind farbig indiziert.

Die DSC Peaks der Edukte zeigen sowohl für den Dehydratisierungsschritt des Trimethylaminoxids beziehungsweise die einzelnen Zersetzungsschritte eine endotherme Wärmetönung. Für eine reine Mischung beobachtet man eine stark exotherme Reaktion für die Zersetzung aufgrund der direkten Oxidation der Oxalatgruppen durch das Aminoxid. Es sind im Kurvenverlauf sowohl exotherme, als auch endotherme Peaks zu identifizieren. Bei ca. 100°C findet man einen endothermen Peak, welcher anhand der Vergleichskurve der Dehydratisierung des Aminoxids, welches als Hydrat vorliegt, zugeordnet werden kann. Unter Zusatz von Ölsäure ändert sich der Kurvenverlauf. Zwischen 108 und 113°C misst man eine exotherme Reaktion zusammen mit einem Gewichtsverlust. Gekoppelte MS Messungen zeigen die Entwick-

lung von Kohlendioxid und Trimethylamin, welche als Produkte des Oxidationsprozesses entstehen. So kann zumindest ein partieller Austausch von Oxalatliganden durch Oleatliganden angenommen werden. Die Zersetzung der Zwischenstufe(n) erfolgt endotherm im Temperaturbereich zwischen 200 und 300°C. Durch die Breite der Bande ist zu vermuten, dass keine definierte Zwischenstufe vorliegt, sondern ein Gemisch verschiedener Stufen mit unterschiedlichen Anteilen an Ölsäure beziehungsweise Oxalat.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von Trimethylaminoxid einen entscheidenden Einfluss auf die Partikelbildung sowie das Zersetzungsverhalten der Vorstufe in Lösung besitzt (Abbildung 3.34). Oxidationsmittel und Vorstufe sind leicht zugänglich und zersetzen sich in Mischung bis 380°C in Anwesenheit von Ölsäure vollständig. Die Zersetzungstemperatur konnte dadurch um mehr als 80K gesenkt werden.

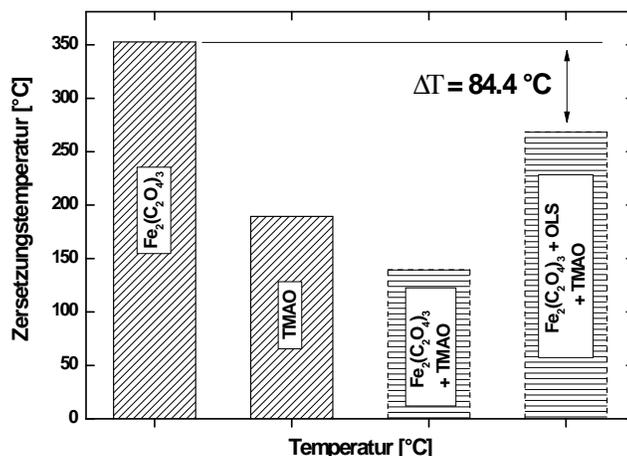
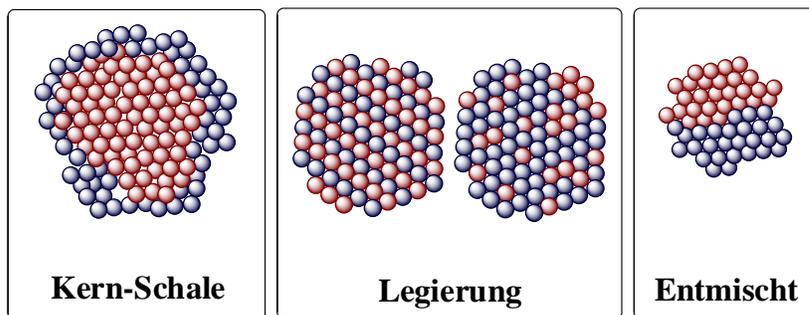


Abbildung 3.34: Vergleich der Zersetzungstemperaturen der verwendeten Edukte und Mischungen.

3.2 Bimetallische Systeme aus $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Monometallische Nanopartikel und Cluster stellen ein großes Feld in den Materialwissenschaften dar, da auch für metallische Strukturen größenabhängige Eigenschaften gefunden werden. Vor allem metallische Phasen der Edelmetalle besitzen großes Anwendungspotential als Katalysatoren, Transistoren oder im Bereich der Optoelektronik.²³⁷⁻²⁴⁰ Vor allem die optischen Eigenschaften von kolloidalem Platin, Gold oder Silber variieren stark mit Größe, Morphologie und der dielektrischen Konstante des Materials.^{241,242} Gerade für metallische Partikel wird über eine stark größenabhängige Reduktion der Schmelztemperatur verglichen mit dem makroskopischen Festkörper berichtet.²⁴³

Im Zuge einer weitergehenden Optimierung der Eigenschaften nanoskaliger Edelmetallpartikel können, ausgehend von monometallischen Systemen, Kern-Schale²⁴⁴ und Legierungspartikel²⁴⁵⁻²⁴⁷ erhalten werden, deren Eigenschaften nicht mehr nur größenabhängig steuerbar sind.²⁴⁸⁻²⁵⁰ Für bi- oder trimetallische Legierungen²⁵¹ und Kern - Schale - Partikel^{252, 253} können nun Zusammensetzung und das Verhältnis von Kern und Schale zusätzlich variiert werden, was die anwendungsbezogene Optimierung dieser Systeme deutlich erhöht. Die Abbildung zeigt die unterschiedlichen Strukturmöglichkeiten, welche für unterschiedliche Metall A - Metall B Kombinationen erhalten werden können.



Bimetallische Partikel können in einer Vielzahl von Strukturen und Zusammensetzungen vorliegen. Die am häufigsten anzutreffenden Strukturtypen sind auf der vorherigen Seite gezeigt. Man unterscheidet zwischen den sogenannten *random alloys*, also Legierungssystemen bei denen die einzelnen Atome vollständig miteinander mischbar sind und im Gitter statistisch verteilt vorliegen, sowie den bereits angeführten *core-shell* oder *Kern-Schale* Strukturen. Schlussendlich können häufig auch segregierte *cluster-in-cluster* Strukturen vorliegen, bei denen die einzelnen Phasen voneinander getrennt im Partikel vorliegen. Dies findet man vor allem für Systeme mit keiner oder nur sehr geringer Mischbarkeit und Lösungsenthalpie.

Häufig legiert man billigere Metalle mit teureren (Katalysator-)Materialien, wie Platin oder Paladium, welches idealerweise oberflächennah einlegiert werden sollte um eine möglichst hohe Katalysatoroberfläche zu erhalten. Durch Steuerung des Metall A zu B - Verhältnisses können Selektivität und Aktivität des Materials kontrolliert werden. Ein Beispiel hierzu sind Pd-Ag Systeme, welche eine höhere Selektivität zur Hydrierung von 1,5-Hexadien in 1-Hexenstellung zeigen als bei Verwendung eines monometallischen Platin - Katalysators. Sales et al. führen dies auf die Verdünnung der katalytisch aktiven Paladiumoberfläche mit Silberatomen zurück, welche eine Isomerisierung von 1,5-Hexadien verhindern soll. Die bimetallichen Katalysatorpartikel wurden mittels der Polyolmethode hergestellt und auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als inaktiven Support aufgebracht.²⁵⁴

Ein weiteres Beispiel für das Tuning der Partikeleigenschaften sei hier für Kern - Schale - Nanopartikel angeführt. PdAu-Legierungspartikel zeigen verglichen mit Pd/Au-Kern-Schale Systemen eine deutlich höhere Aktivität bei der Entfärbung von Methylrot, wenn Gold im Falle der Kern - Schale - Partikel vornehmlich als katalytisch inaktives Material auf der Paladiumoberfläche abgeschieden wurde.

Durch die starke Verteuerung der Edelmetalle erhöht sich zunehmend der Preis

von Edelmetallkatalysatoren. Aus diesem Grund wurden einige synthetische Grundprinzipien entwickelt um bimetallische Nanopartikel von Gold und Silber in Kombination mit Paladium und Platin herzustellen. Die Literatur beschreibt die Synthese von Au/Pd,²⁵⁵⁻²⁶⁰ Au/Pt,²⁶¹⁻²⁶³ Ag/Pd^{85, 259, 264, 265} und Ag/Pt-Systemen.^{266, 266-268} Grundsätzlich geht man bei der Synthese bimetallischer Partikel von beiden Metallsalzen aus, welche durch Co-Reduktion in Lösung, vornehmlich bei Anwesenheit eines Stabilisators (Polymer, Ölsäure etc.) in metallischer nanokristalliner Form erhalten werden können. Darüber hinaus kann Metall A auch auf Keimen von Metall B durch sukzessive Reduktion des Metallions abgeschieden werden. Die erste Methode (Co-Reduktion) liefert häufig Legierungspartikel, während Kern - Schale - Partikel mittels letzterer Methode hergestellt werden. Einen schönen Überblick zur Herstellung und den Eigenschaften bimetallischer Partikel geben Toshima und Yonezawa in ihrem Artikel.¹⁸ In diesem Abschnitt wird die kostengünstigere Herstellung nanoskaliger bimetallischer Ag₂Pt Partikel beschrieben. Die katalytischen Eigenschaften bimetallischer Partikel sind stark abhängig von der Legierungszusammensetzung, daher wurde das Ag-Pt System als Basissystem gewählt, da hierfür eine starke Erhöhung der katalytischen Aktivität verglichen mit reinen Platin-Partikeln festgestellt wurde.²⁶⁹ Um eine definierte stöchiometrische Zusammensetzung zu erreichen wurde die Synthese einer bimetallischen Vorstufe realisiert, welche beide Elemente in der gewünschten Zusammensetzung enthält.

Der Silberüberschuss von 2:1 innerhalb der Vorstufe dient als Support zum Aufwachsen der Platinpartikel. Wässrige Reduktionsmethoden haben den Nachteil geringer Materialausbeuten verglichen mit dem eingesetzten Lösungsvolumen. Zudem gestaltet sich die Abtrennung der hergestellten Partikel aus der wässrigen Reaktionslösung ohne die Partikel zu agglomerieren als schwierig. Daher wurde basierend

auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.1 ein Oxalat-Vorstufe hergestellt, welche gleichzeitig mit dem Oxalatliganden das Reduktionsmittel enthält.

3.2.1 Zersetzungskinetik

Thermokinetische Analysen dienen dazu um Aussagen zu machen wie schnell und über welchen Reaktionsmechanismus ein System (chemische Vorstufe) unter thermischen Aspekten zum Endprodukt (Nanopartikel) gelangt.²⁷⁰⁻²⁷² Dies soll unter Umständen dazu dienen eine Optimierung der Reaktionsparameter vornehmen zu können und somit eine gezielte Kontrolle über die Synthese zu erlangen, was gerade bei nicht-linearen Reaktionsverläufen die Reproduzierbarkeit erhöht. In dieser Arbeit wurden Zersetzungsmechanismen der bimetalischen Oxalatvorstufe $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ vorgestellt.

Zersetzungen verlaufen allgemein derart, dass aus dem festen Edukt E_{fest} während der Zersetzung das Produkt P_{fest} , sowie gasförmige Zersetzungsprodukte ($B_{gasförmig}$) entstehen.



Der Umsatz, also die Bildung an Produkt pro Zeiteinheit ist abhängig von Art und Form der Edukte sowie von der Temperatur und wird durch die Umsatzfunktion $Y(E, P, t, T)$ beschrieben, für die gilt:

$$\frac{dP}{dt} = Y(E, P, t, T) \quad (3.2)$$

mit P : Konzentration des Produkts, E : Konzentration des Edukts, t : Zeit und T : Temperatur.

Die Umsatzfunktion $Y(E, P, t, T)$ kann weiterhin in einen materialunabhängigen Term $k(T(t))$ und einen materialabhängigen Term $f(E, P)$ unterteilt werden.

$$Y(E, P, t, T) = k(T(t)) + f(E, P) \quad (3.3)$$

Eine allgemeine Gleichung für Zersetzungsprozesse erhält man nun, wenn man für einstufige Reaktionen die Funktion $f(E, P)$ allein abhängig vom Edukt betrachtet, wobei für die Konzentration E des Edukts der Umsatzgrad α eingeführt wird:

$$E = 1 - \alpha \text{ bzw. } P = \alpha \quad (3.4)$$

Bezogen auf die Massenänderung der Probe definiert man den Umsatzgrad als

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (3.5)$$

mit m_0 : Ausgangsmasse der Probe, m : aktuelle Masse der Probe zum Zeitpunkt t , m_∞ : Endmasse der Probe.

Für die materialunabhängige Funktion $k(T(t))$ gilt bei ausreichend hohen Temperaturen die Arrhenius-Gleichung

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (3.6)$$

mit k_0 : präexponentieller Faktor, E_a Aktivierungsenergie, R : Universelle Gaskonstante, T : absolute Temperatur in Kelvin. Bezieht man nun die Heizrate in die allgemeine Umsatzgleichung ein mit $\beta = dT/dt$, so erhält man die allgemeine Gleichung für

Zersetzungsprozesse, welche je nach System weiter vereinfacht werden kann:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{k_0}{\beta}\right) e^{-E_a/RT} (1 - \alpha)^n, \quad n : \text{Reaktionsordnung} \quad (3.7)$$

Je nachdem ob ein bestimmter kinetischer Verlauf der Reaktion angenommen werden kann oder man ohne ein vorgefertigtes Modell arbeiten möchte, unterscheidet man ausgehend von der allgemeinen Zersetzungsgleichung zwischen modellfreien Kinetiken oder modellbasierter Kinetik. In dieser Arbeit wird zur Ermittlung der Aktivierungsenergie die *Ozawa-Flynn-Wall-Methode* verwendet, welche eine integrale Version der modellfreien Analyse darstellt.

Modellfreie Kinetiken schätzen die Aktivierungsenergie E_a ab ohne dass bestimmte Kriterien oder Modelle zugrunde gelegt werden. Dabei wird bei der herkömmlichen Isokonversionsmethode die wirksame Aktivierungsenergie als Funktion des Umsatzes α bestimmt. Anhand der Form der Kurve $E_a = f(\alpha)$ kann eine Aussage getroffen werden ob Reaktionen über einen einfachen Mechanismus oder komplex ablaufen.

Folgt der Zersetzungsprozess einer einfachen Ordnung, so bleibt die Aktivierungsenergie praktisch konstant. Dieses Verhalten wird jedoch relativ selten beobachtet, da die meisten Prozesse auf einer oder mehreren parallelen Reaktionen beruhen, welche jeweils eine andere Aktivierungsenergie besitzen. Mit steigender Temperatur wird daher der Beitrag der Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie am Gesamtprozess zunehmen und man erhält statt einer konstanten Kurve eine ansteigende E_a -Kurve als Funktion des Umsatzes α . Dieses Verhalten ist Indiz dafür, dass Parallelreaktionen ablaufen. Die *Ozawa-Flynn-Wall-Methode*^{273,274} beruht darauf, dass die Aktivierungsenergie zwar vom Umsatz abhängt, dies jedoch unabhängig von der angewendeten Heizrate β ist, d.h. unabhängig ob die Heizrate 1 K/min, 5 K/min oder 20 K/min beträgt, erhält man jeweils die gleiche Aktivierungsenergie. Durch

Umformen der allgemeinen Gleichung für Zersetzungsprozesse erhält man

$$\ln k(\alpha) = \ln \left(\frac{k_0 E_a}{R} \right) - \ln \beta + \ln p(z) \quad (3.8)$$

Dabei gilt für $p(z)$:

$$p(z) = \frac{\exp(-z)}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad ; \quad z = \frac{E_a}{RT} \quad (3.9)$$

Unter der Annahme, dass für T_0 kein signifikanter Reaktionsumsatz stattfindet, ergibt sich für $p(z)$ durch Einsetzen der Näherungsformel nach Doyle für das Temperaturintegral für $\log p(z)$ ein linearer Zusammenhang mit

$$\log p(z) = -2.315 - 0.4567 \cdot z \quad (3.10)$$

Einsetzen und Umformen von $p(z)$ in die modifizierte allgemeine Gleichung ergibt einen Zusammenhang zwischen Umsatzgrad, der Temperatur und der Aktivierungsenergie, welche nach

$$\log \beta = \log \left(\frac{k_0 E_a}{R} \right) - 2.315 - 0.4567 \cdot \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (3.11)$$

durch Auftragung des Logarithmus der Heizrate gegen die reziproke Temperatur bei einem festen Umsatzgrad α errechnet werden kann. Eine derartige Auftragung liefert bei festem Umsatzgrad eine Gerade mit der Steigung

$$b = -0.4567 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (3.12)$$

Daraus errechnet man die Aktivierungsenergie durch Umstellen zu $E_a = -\frac{bRT}{0.4567}$.

Im folgenden ist die Untersuchung der Reaktionskinetik des Silberplatinats anhand gekoppelter DSC-TG-Messungen mittels der Ozawa-Methode gezeigt. In Abbildung 3.35 sind die TG-Kurven für Heizraten von 1 K/min, 2 K/min und 3 K/min gezeigt. Höhere Heizraten waren aufgrund der heftig ablaufenden Zersetzung der Vorstufe nicht realisierbar.

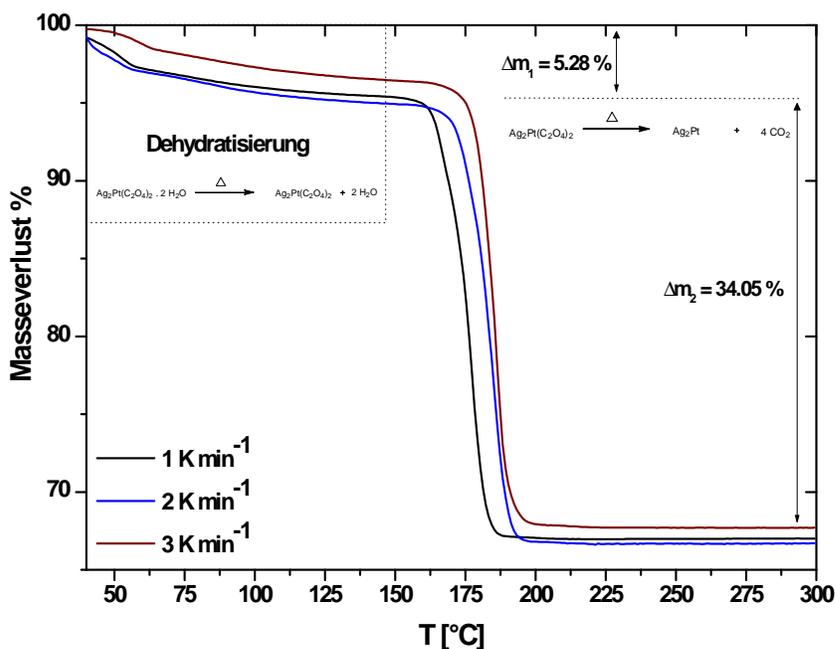
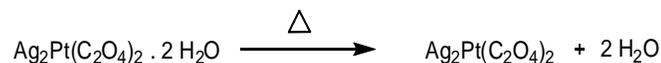


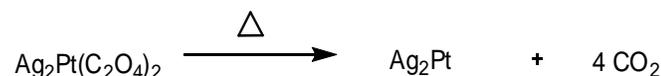
Abbildung 3.35: TG-Kurven zur Zersetzung von Silberplatinat bei Heizraten von 1 K/min, 2 K/min und 3 K/min. Für die Dehydratisierung wird ein mittlerer Masseverlust von 4.6 % bei einem theoretischen Wert von 5.78 % bestimmt. Die mittlere Endmasse von 67% korreliert mit dem theoretisch zu erwartenden Wert von 65.95% unter Annahme vollständiger Zersetzung von $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ zu Ag_2Pt .

Der Verlauf der TG-Kurven zeigt eine gestufte Zersetzungskinetik an. Erkennbar ist dies anhand der unterschiedlichen Steigungen in der Massenverlustkurve zwischen 150°C und 200°C , vor allem für eine Heizrate von 1 K/min. Anhand der Auswertung der Masseverlust können unterschiedliche Zersetzungsphasen identifiziert werden.

Bis zu einer Temperatur von ca. 150°C erfolgt die Dehydratisierung der Vorstufe nach:



Der gemessene mittlere Massenverlust von $\Delta m = 5.28 \%$ für alle drei Heizraten korreliert gut mit dem theoretisch bestimmten Wert von $\Delta m = 5.78 \%$. Nach Abspaltung des Kristallwassers erfolgt die Zersetzung der Vorstufe unter Bildung des Ag_2Pt nach:



Die Onset-Temperaturen der Zersetzungsschritte verschieben sich mit steigender Heizrate zu höheren Werten und zwar von $T_1 = 169.8^{\circ}\text{C}$ für 1 K/min über $T_2 = 176.8^{\circ}\text{C}$ für 2 K/min zu $T_3 = 179.4^{\circ}\text{C}$ für 3 K/min.

Zur besseren Identifizierung überlagerter Zersetzungsschritte wurden aus den TG-Daten die entsprechenden DTG-Kurven berechnet. Diese zeigen für Heizraten von 1 K/min und 2 K/min deutlich, dass der Zersetzungsprozess einer gestuften Kinetik folgt.

Die Extrema der überlagerten Kurvenverläufe wurden durch Peakfitting mit einer Gaussfunktion ermittelt und sind in Abbildung 3.36 als gepunktete Linien angeführt. Mit steigender Heizrate nimmt die Überlappung der Peaks zu, so dass für 3 K/min die Ermittlung des ersten Zersetzungsschrittes deutlich erschwert wird.

Die differentiellen TG-Kurven nach $\% \cdot \text{min}^{-1}$ sind In Abbildung 3.36 gezeigt.

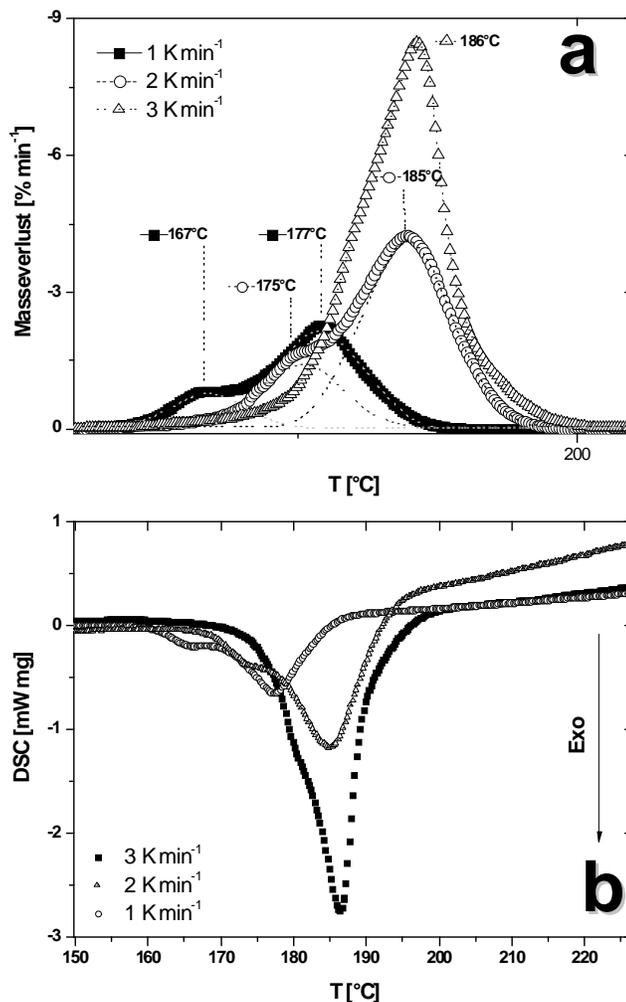


Abbildung 3.36: DTG- (a) und DSC-Kurven zur Zersetzung von Silberplatinat bei Heizraten von 1 K/min, 2 K/min und 3 K/min. Gepunktete Linien zeigen die zur Peaklagenbestimmung genutzten angefitteten Gaussfunktionen. Die ermittelten Peaklagen sind für (a) indiziert.

Ein Vergleich der DTG-Kurven mit den gemessenen DSC-Kurven zeigt für diese einen analogen Verlauf, der einen zweistufigen Zersetzungsprozess indiziert. Die Phasenbildung ist stark exotherm. Durch Integration über die Peakfläche der DSC-Kurve erhält man Zersetzungsenthalpien zwischen 284 und 313 kJ/mol. Tabelle 3.5 fasst die Ergebnisse der thermischen Auswertung zusammen.

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der DSC/TG-Daten. Die Bestimmung der Zersetzungsenthalpie erfolgt durch Integration der DSC-Peakflächen. Die Zersetzungstemperaturen wurden anhand der DSC und TG-Kurven sowie ihrer Ableitungen bestimmt.

Prozeß	Δm	ΔH_{Decomp}	T_{Onset}	T_{End}
$\beta[\frac{K}{min}]$	[%]	$[\frac{kJ}{mol}]$	[°C]	
Dehydratisierung Theo.(5.78)				
1	4.60		52.1	
2	4.72		53.3	
3	4.48		59.8	
Zersetzung				
1. Stufe				
1	5.30		169.8	
2	4.97		176.8	
3	-		179.4	
2. Stufe				
1	23.08		177.5	182.0
2	23.37		184.9	189.8
3	28.82		186.3	190.0
Gesamt Theo.(65.95)				
1	67.01	284		
2	66.71	313		
3	67.61	307		
<hr/>				
Dehydratisierung:	$Ag_2[Pt(C_2O)_2] \cdot 2H_2O \rightarrow Ag_2[Pt(C_2O_4)_2]$			
Zersetzung:	$Ag_2[Pt(C_2O_4)_2] \rightarrow Ag_2Pt + 2 CO_2$			

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wird nun zunächst die Umsatzfunktion anhand der TG-Daten gebildet, für die der Umsatz gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen wird.

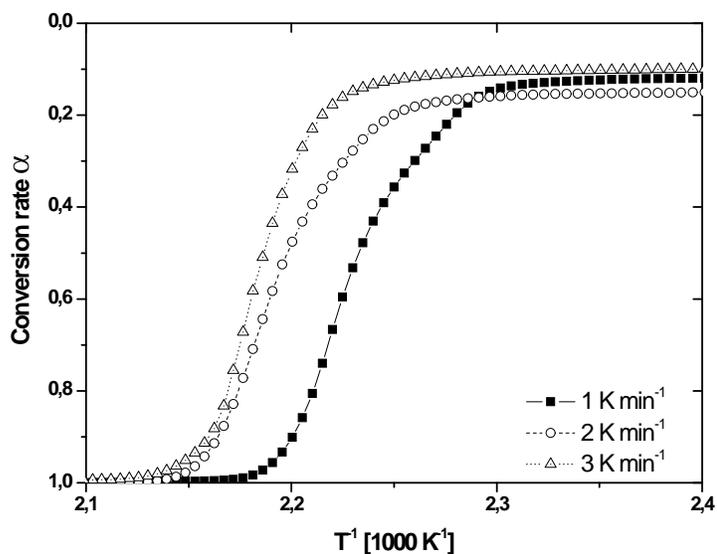


Abbildung 3.37: Auftragung des Umsatzgrades α gegen die reziproke Temperatur in kK^{-1} . Für fixe Umsatzgrade α wird jeweils für jede Heizrate β der entsprechende Wert für T^{-1} abgelesen.

Für verschiedene Konversionsgrade α kann für verschiedene Heizraten die reziproke Temperatur entnommen werden (Abbildung 3.37). Durch Auftragung der reziproken Temperatur bei gleichem Umsatz gegen den Logarithmus der Heizrate erhält man den in der Einleitung genannten Ozawa-Flynn-Wall-Plot. Anhand der linearen Fits der Daten für verschiedene Umsatzgrade werden die Aktivierungsenergie der ersten und zweiten Zersetzungsstufe bestimmt. Für die erste Zersetzungsstufe ermittelt sich eine mittlere Aktivierungsenergie E_{a1} von 135.0 kJ/mol , für die zweite Zersetzungsstufe eine Aktivierungsenergie E_{a2} von 179.7 kJ/mol . Aus der sich ergebenden asymmetrischen Kurvenform in Abbildung 3.38 kann geschlossen werden, dass es sich

bei dem betrachteten Prozess um eine mehrstufige Reaktion handelt. Für einstufige Reaktionen ändert sich die Steigung der Geraden für verschiedene Umsatzgrade nicht. Eine Zunahme der Geradensteigung korreliert mit einer Zunahme der Aktivierungsenergie während des Zersetzungsprozesses. In reziproker Auftragung stehen kleine Werte für höhere Temperaturen. Aus dem Anstieg der Aktivierungsenergie kann geschlossen werden, dass die erste Stufe der Zersetzung zunächst über einen energetisch günstigeren Aktivierungsprozess abläuft, welcher im weiteren Verlauf von einem energetisch ungünstigeren Prozess überlagert wird.

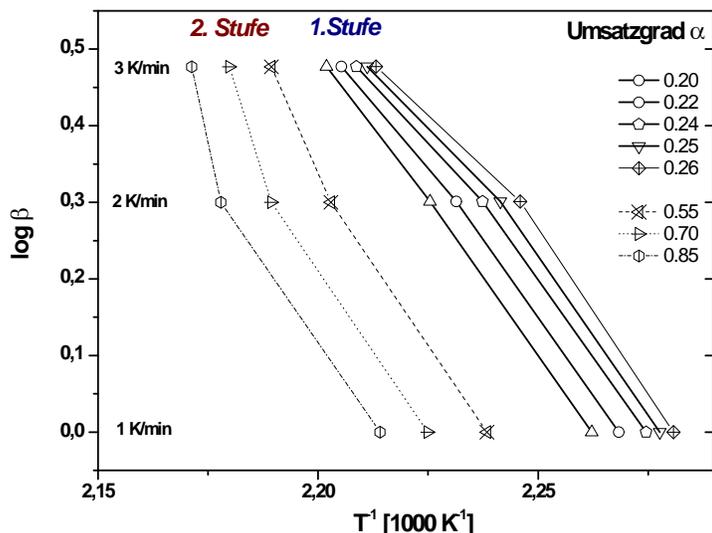


Abbildung 3.38: Ozawa-Auftragung des Logarithmus der Heizrate gegen die reziproke Temperatur in Kelvin für die unterschiedlichen Zersetzungsstufen. Für die Bildung der Ag-Keime wurden Umsatzgrade zwischen 0.2 und 0.26 zur Bestimmung der Aktivierungsenergie verwendet, für die weitere Bildung der Silber-Platin-Phase Umsatzgrade zwischen 0.55 bis 0.85.

Eine mögliche Erklärung ist hierbei, dass sich im ersten Schritt Silberpartikel bilden, welche autokatalytisch im folgenden die Zersetzung des $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ -Anions beschleunigen. Gestützt wird diese Annahme durch die sehr geringe Zersetzungstem-

peratur reiner Silber(I)oxalate, für die ein katalytisch gestützter Zersetzungsmechanismus postuliert wird. Um einen Einfluss von Ag^+ bzw. Ag^0 auszuschließen wurden daher DSC-TG-Messungen der Vorstufe $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. In Abbildung 3.39 ist der Vergleich der DSC-TG-Aufnahmen für $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gezeigt.

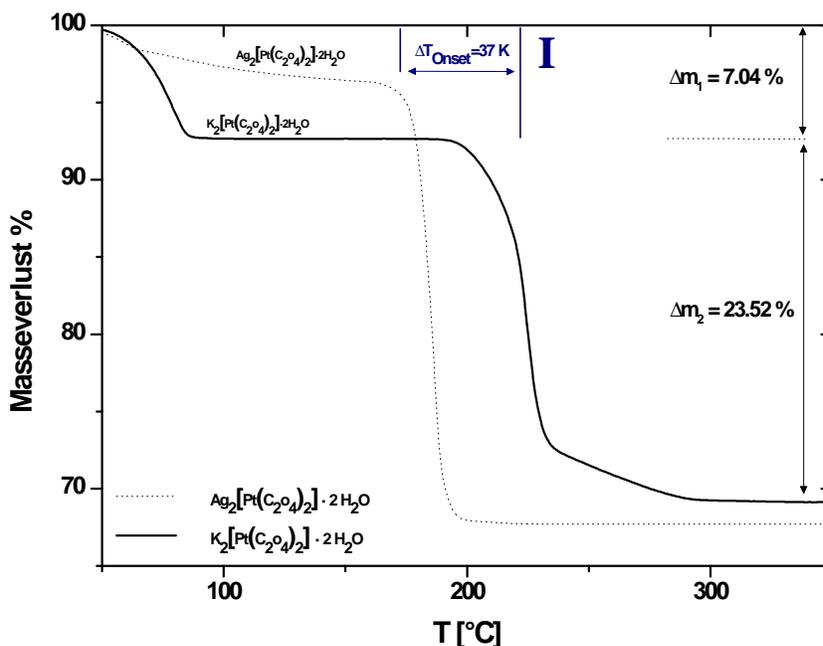


Abbildung 3.39: Vgl. der gemessenen TG-Kurve des Silber-Platin-Oxalates mit der TG-Kurve des Kalium-Platin-Oxalates als Edukt. Die Verschiebung der Zersetzungstemperatur um der Silberverbindung 37 K ist in der Abbildung blau markiert.

Der Vergleich der beiden TG-Kurven und die Ermittlung der Onset-Temperatur zeigt eine deutliche Verschiebung der Zersetzungstemperatur für $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ um 37 K hin zu höheren Temperaturen. Da beide Verbindungen ansonsten die gleiche Zusammensetzung besitzen, ist die veränderte Zersetzungskinetik in guter Näherung dem Silber- beziehungsweise dem Kaliumkation zuzuschreiben. Für gleiche Heizraten

von 3 K/min zersetzt sich die Silberverbindung innerhalb von 2 min zwischen 180°C und 190°C vollständig, während für Kalium bis-oxalato-platinat nach einer initialen Zersetzungsphase zwischen 190 und 230°C erst ab 300°C eine vollständige Zersetzung mit Gewichtskonstanz beobachtet wird. Die Zersetzungsenthalpie der Reaktion wurde analog den vorherigen Messungen durch Integration der DSC-Peaks erhalten. Die für die Zersetzung der beiden Verbindungen anhand der DSC-Kurven entnommenen Maxima korrelieren gut mit den aus der gekoppelten TG-Messung erhaltenen Werten. Die zugrunde liegende Messung ist in Abbildung 3.40 für den Temperaturbereich von 150°C bis 250°C gezeigt.

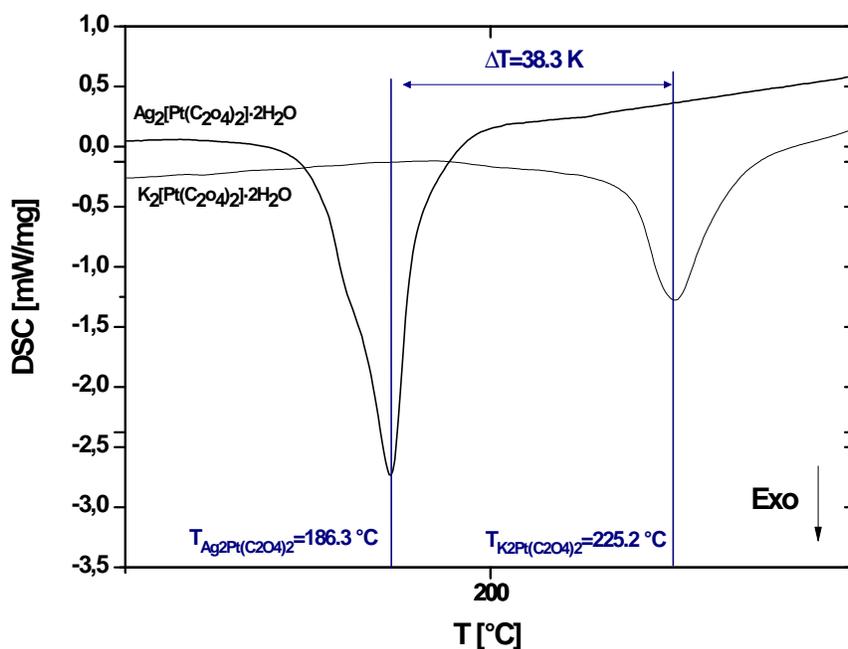


Abbildung 3.40: Vgl. der gemessenen DSC-Kurve des Silber-Platin-Oxalates mit der TG-Kurve des Kalium-Platin-Oxalates als Edukt. Die Verschiebung der DSC-Peaks um 38K ist in der Abbildung blau hinterlegt. Die Ermittlung der Zersetzungsenthalpie erfolgt aus der Integration der DSC-Peaks anhand einer tangentialen Basislinie.

Auch hier findet sich eine Verschiebung der DSC-Maxima hin zu größeren Werten,

welche mit 38.3 K sehr gut mit den aus den DTG-Kurven ermittelten Maxima übereinstimmt. Durch Integration erhält man für das Kaliumplatinat eine deutlich geringere Zersetzungsenthalpie von $\Delta H_{K_2[Pt(C_2O_4)_2]} = 147 \text{ kJ/mol}$ (vgl. $\Delta H_{Ag_2[Pt(C_2O_4)_2]} = 307 \text{ kJ/mol}$). Dieser Befund lässt sich qualitativ anhand der möglichen Endprodukte der Zersetzung erklären. Zur Ermittlung der Phase wurde zunächst anhand der einzelnen Zersetzungsschritte der theoretische Gewichtsverlust für die Bildung verschiedener Gemische bestimmt und die ermittelten TG-Daten verglichen. Als mögliche Phasen wurden die Bildung von K_2Pt , K_2O/Pt und K_2CO_3/Pt angenommen.

Tabelle 3.6: Zusammenfassung der DSC/TG-Daten der Zersetzung von Kalium-bisoxalato-platinat bei einer Heizrate von 3 K/min unter 40sscm Argon. Zur Ermittlung der Gemischzusammensetzung wurden unterschiedliche Endprodukte mit den gemessenen Werten verglichen.

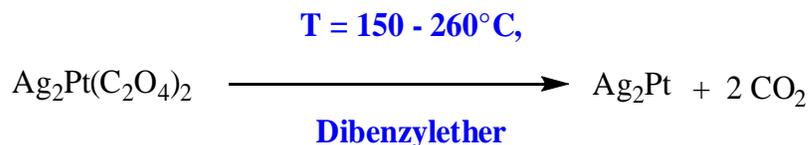
Prozeß $\beta[\frac{K}{\text{min}}]$	$\Delta m_{\text{berechnet}}$ [%]	$\Delta m_{\text{gemessen}}$ [%]	Korrelation [%]	ΔH_{Decomp} [$\frac{kJ}{\text{mol}}$]
Dehydratisierung	7.42	7.11	96	
Zersetzung				
K_2CO_3 -Pt	25.82	23.51	91	
K_2O -Pt	35.61		66	
K_2Pt	39.18		60	
Gesamt		30.9		147.35
Dehydratisierung:	$K_2[Pt(C_2O)_2] \cdot 2H_2O \rightarrow K_2[Pt(C_2O_4)_2]$			
Zersetzung:	$K_2[Pt(C_2O_4)_2] \rightarrow ?$			

Die berechneten Korrelationsfaktoren sind in Tabelle 3.6 angegeben. Aufgrund der geringen Elektronegativität des Kaliums und dem geringen Korrelationsfaktor von 0.6 zum gemessenen Masseverlust kann die Bildung einer reinen Kalium-Platin-Legierung ausgeschlossen werden. Die beste Übereinstimmung des experimentellen Masseverlustes mit theoretischen Werten erhält man mit einem Faktor von 0.91 für

ein Gemisch von Kaliumcarbonat und Platin, welches als Endprodukt angenommen werden kann. Unter dieser Annahme erklärt sich die geringere Zersetzungsenthalpie der Kaliumverbindung in Vergleich zur Silberverbindung, welche zwei redoxaktive Spezies enthält, die durch das Oxalatanion in exothermer Reaktion leicht reduziert werden können.

TEM-und UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen

Im Folgenden sind nun die Ergebnisse der TEM und UV-Vis-Untersuchungen an der durch thermische Zersetzung hergestellten Proben vorgestellt (Abbildung 3.7).



Die Vorstufe ist sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösemitteln unlöslich. Bei Zersetzung geht das gebildete Ag_2Pt unter Gasentwicklung kolloidal in Lösung, wodurch Zersetzungsbeginn und -ende gut abgeschätzt werden können. Als Variablen wurden Zersetzungszeit und -temperatur variiert. Lösemittelmenge sowie Stabilisator und Vorstufenkonzentration wurden konstant gehalten.

Tabelle 3.7: Gewählte Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von Silber-bis-oxalato-platinat. Als Stabilisator wurde 1mmol Ölsäure und 0.5mmol Oleylamin zugesetzt. Variable Parameter sind Zeit und Temperatur, die Vorstufenkonzentration in 10g Dibenzylether wurde konstant gehalten.

T_{Decomp} [°C]	OLS [mmol]	OA [mmol]	$\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ [mmol]	Probenname	Zeit [min]
150	1	0.5	0.25	AP₁	15
150	1	0.5	0.25	AP₂	30
150	1	0.5	0.25	AP₃	45
150	1	0.5	0.25	AP₄	60
165	1	0.5	0.25	AP₅	30
180	1	0.5	0.25	AP₆	30
200	1	0.5	0.25	AP₇	30
260	1	0.5	0.25	AP₈	30

OLS: Ölsäure OA: Oleylamin

Abbildung 3.41 zeigt TEM Aufnahmen von Partikeln, welche durch Zersetzung von $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ in einem Ölsäure/Oleylamin-Gemisch mit Dibenzylether als Lösungsmittel erhalten wurden. Bereits nach 15 min bei 150°C lassen sich wie in der Übersichtsaufnahme gezeigt kolloidale nicht-aggregierte Partikel erhalten, welche sich zu 2D- und 3D- Überstrukturen anordnen.

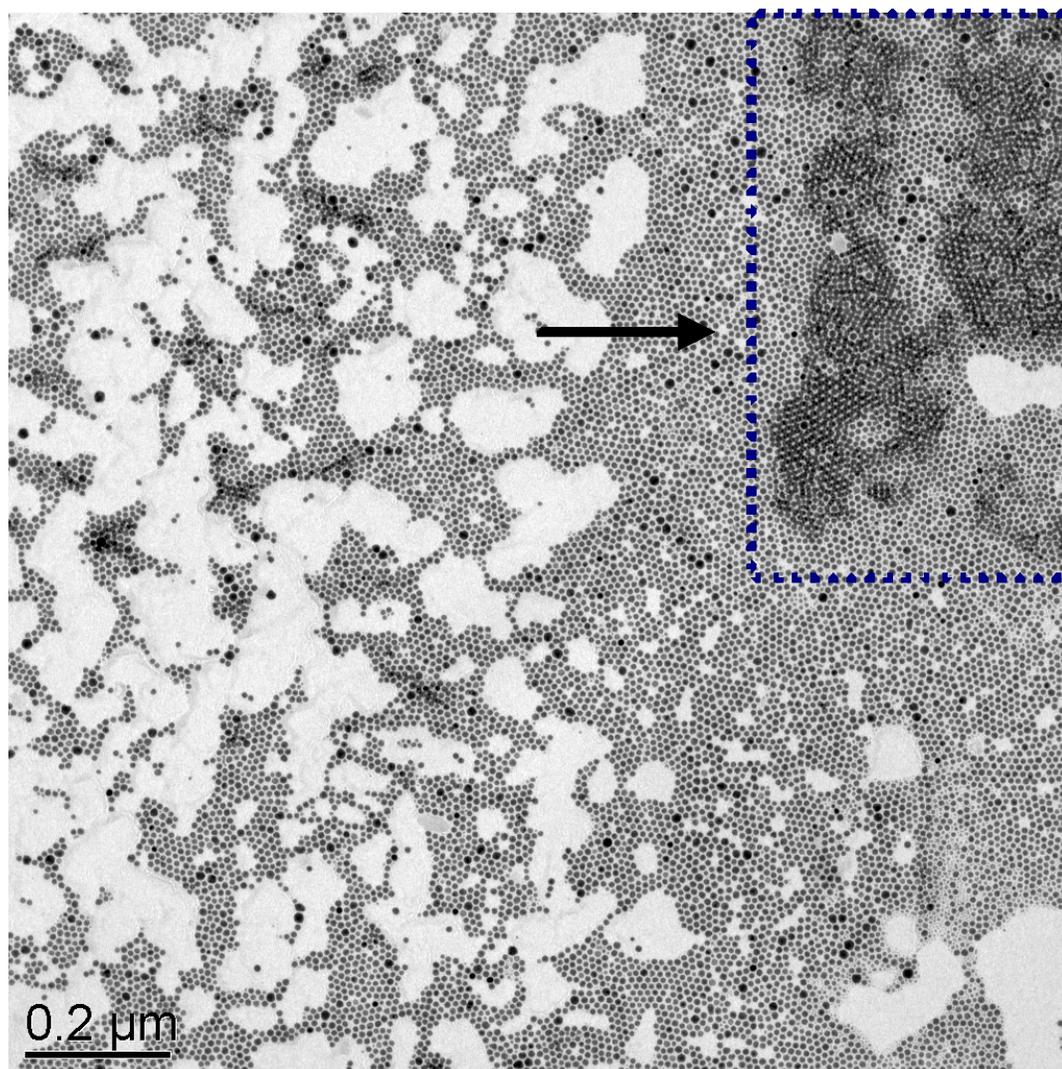


Abbildung 3.41: TEM - Übersichtsaufnahme der Probe AP_1 , hergestellt in Dibenzylether. Der blaue Kasten zeigt die Ausbildung einer zweiten Monolage an.

Allerdings findet man bei 150°C neben Primärpartikeln von 9nm Durchmesser ebenfalls kleine Keime, welche auf eine unvollständige Zersetzung hindeuten. Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf und konstanter Temperatur verschwinden diese. Hierzu sind in Abbildung 3.42 höher aufgelöste TEM - Aufnahmen zeitabhängig bei einer konstanten Temperatur von 150°C gezeigt.

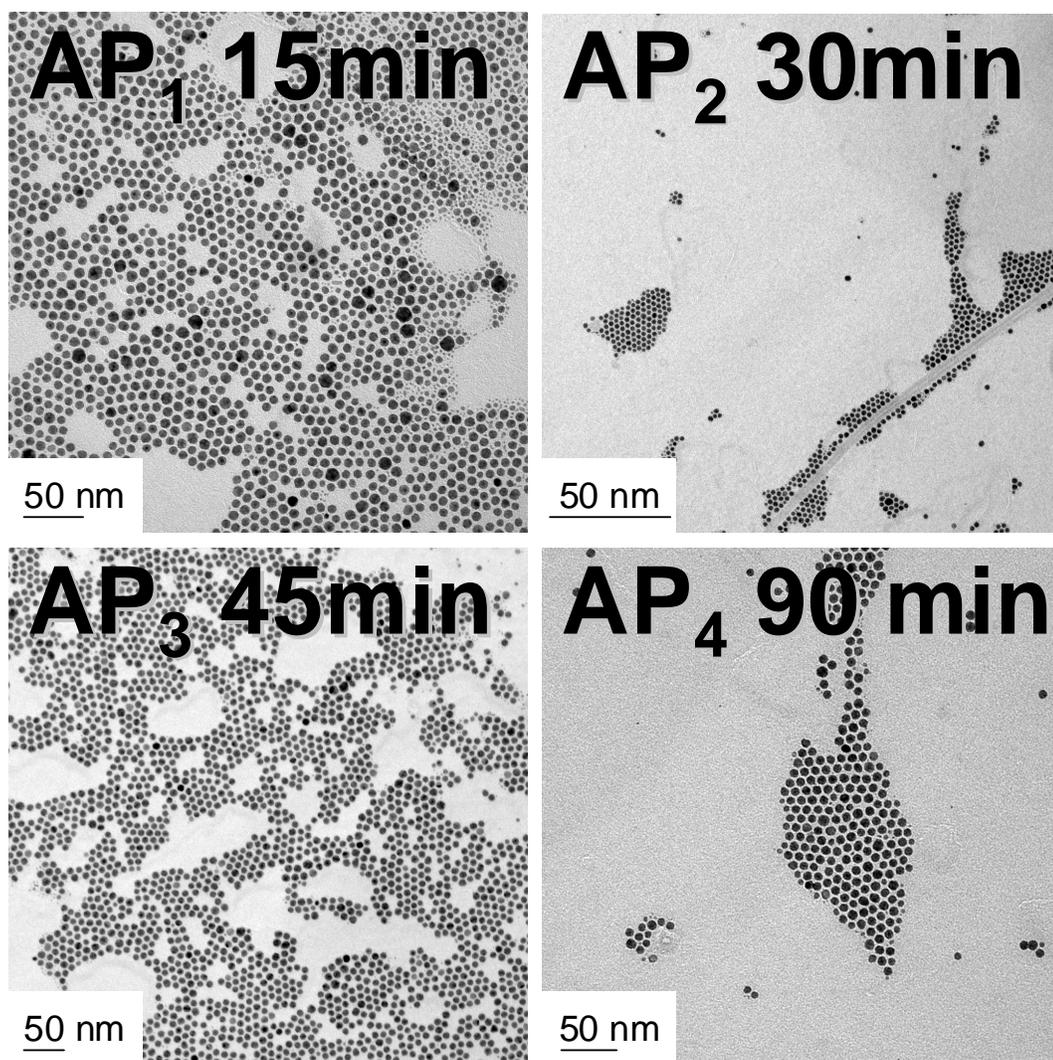


Abbildung 3.42: TEM-Aufnahmen der Proben AP₁ bis AP₄, welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer zwischen 15 und 90 min zeigen. Die ermittelte Primärpartikelgröße liegt für alle Proben bei 9 nm.

Zur besseren Lesbarkeit wurden die Originalbalken in den Bildern entfernt und weiss hinterlegt neu eingefügt. Für AP₁ findet sich bei nur 15 min Zersetzungsdauer eine große Zahl von Keimen, welche sich jedoch bei fortschreitendem Reaktionsverlauf nicht mehr erkennen lässt. In AP₂ sind die Partikel wie in der Abbildung gezeigt vornehmlich entlang einer elongierten Struktur angeordnet, welche vermutlich bei der Probenpräparation auf den Träger gelangt ist.

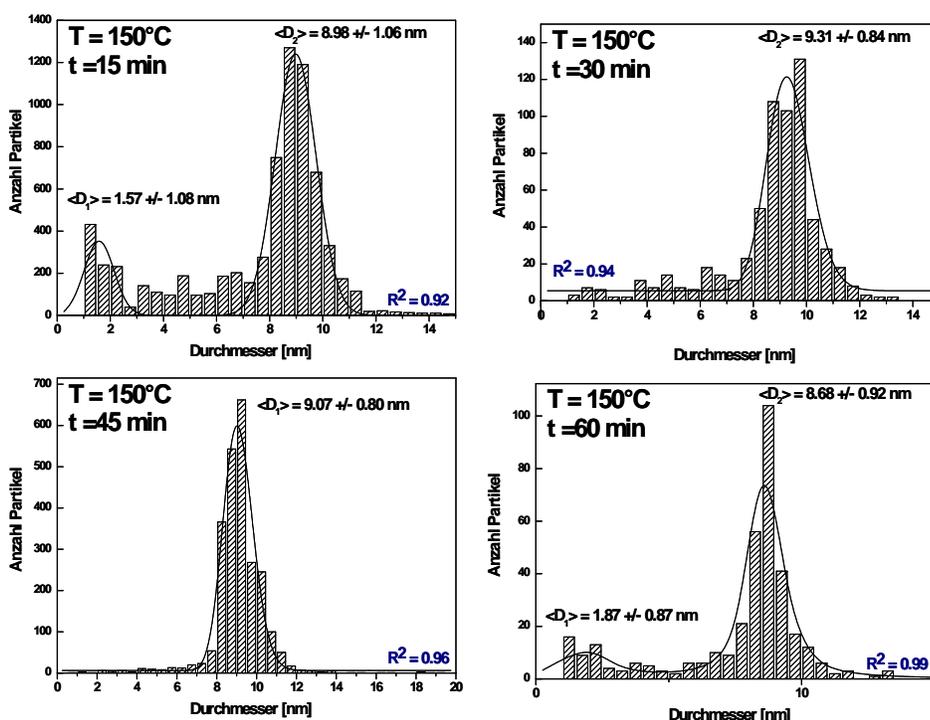


Abbildung 3.43: Histogramme erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für AP₁, AP₂, AP₃ und AP₄ ermittelt sich jeweils eine mittlere Partikelgröße von 8.98 nm, 9.31 nm, 9.07 nm und 8.63 nm. Durchgezogene Linien geben die besten Log-Normal Fits wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt.

Für AP₂ und AP₃ finden sich fast keine kleinen Keime mehr in der Probe, wobei davon auszugehen ist, dass die kleineren Partikel durch die längere Behandlungsdauer aufgrund von Ostwaldreifung zu größeren Partikeln gewachsen sind.

Um Aufschluss über Größe und Morphologie der gebildeten Partikel zu erlangen wurden die TEM-Aufnahmen softwaretechnisch ausgewertet. Die so erhaltenen Histogramme wurden mit einer Log-Normalverteilungsfunktion angepasst, aus der die Parameter Kristallinität, Dispersität und Morphologie ermittelt werden konnten. Die zugrunde liegenden Histogramme und die Ergebnisse der Auswertung sind in Abbildung 3.43 gezeigt.

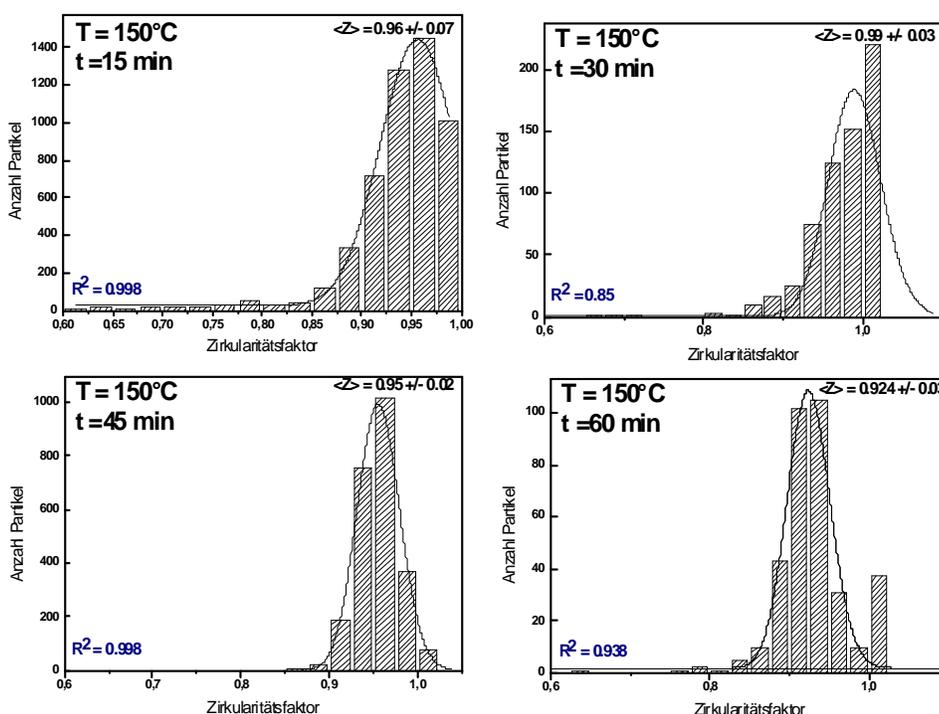


Abbildung 3.44: Zirkularitätsfaktoren erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für AP₁, AP₂, AP₃ und AP₄ ermittelt sich jeweils eine Zirkularitätsfaktor von 0.96, 0.99, 0.95 und 0.924 nahe am idealen Wert 1. Durchgezogene Linien geben die besten Log-Normal Fits wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt.

Man findet für alle Behandlungszeiten eine mittlere Partikelgröße von 9nm. Zusätzlich weisen die Histogramme der Proben AP₁ und AP₄ auf eine bimodale Partikelgrößenverteilung hin, deren Vorhandensein auf den unvollständigen Abbau der Kristallisationskeime zurückgeführt werden kann.

Dieser Befund ist insoweit erstaunlich, als man für die mit 90min am längsten behandelte Probe ein den Proben AP₂ und AP₃ analoges Ergebnis erwarten würde. Eine mögliche Erklärung hierzu ist das in der Einleitung angeführte Modell zur Partikelbildung von LaMer. Es ist davon auszugehen, dass sich bei der Zersetzung der unlöslichen Verbindung eine im Lösemittel lösliche oder zumindest dispergierbare Komponente bildet, welche als eigentliches Edukt die Partikelbildung durch Übersättigung der Lösung bewirkt. Sinkt die Konzentration der Zwischenstufe unter eine bestimmte Konzentration beziehungsweise ist das Edukt vollständig aufgebraucht, so findet kein weiteres Wachstum statt, wenn die Partikel hinreichend stabilisiert sind um die Bildung größerer Agglomerate und Teilchen zu verhindern. Nach Verbrauch der Vorstufe würden demnach die kleineren Partikel bei fixer Temperatur nicht mehr weiter wachsen, was die bimodale Verteilung erklärt.

Trägt man die Ergebnisse der statistischen Auswertung und die ermittelte Dispersität gegen die Zeit auf, so erkennt man, dass sich im gegebenen Fehlerintervall die Teilchengröße, wie visuell bereits vermutet, nicht signifikant ändert. Die Endpartikelgröße wird also bei fixer Temperatur unabhängig von der Behandlungszeit vornehmlich durch die Menge an Stabilisator bestimmt (Abbildung 3.45).

Die Dispersität der (Primär-) Partikel liegt an der üblichen Grenze von 10% Dispersität, welche für monodisperse Systeme üblicherweise erreicht werden muss. Ebenfalls ergibt sich ein mittlerer Zirkularitätsfaktor (Abbildung 3.44) von 0.956 nahe am Wert für ideal sphärische Partikel von 1. Für diesen konnte ein geringer Einfluss mit steigender Zersetzungsdauer festgestellt werden. Eine längere thermische Behandlung führt zu einer homogeneren Partikelmorphologie, was in einer geringeren Standardabweichung vom Mittelwert resultiert. Dieser Befund erklärt sich daraus, dass eine verlängerte Prozessdauer bei erhöhter Temperatur mehr Zeit für Ordnungsprozesse lässt.

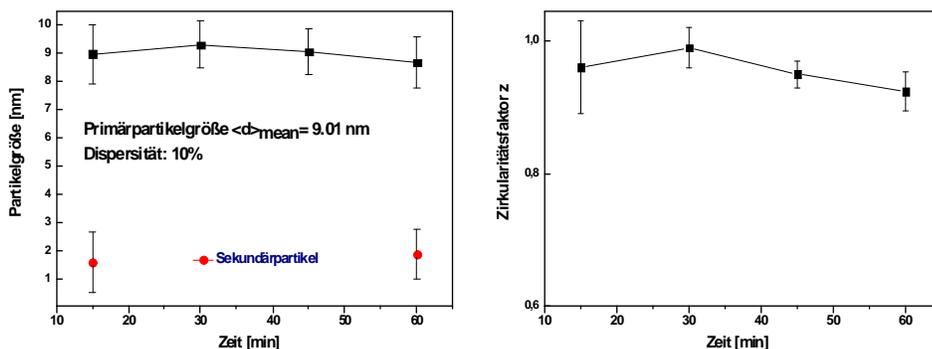


Abbildung 3.45: Auftragung der Partikelgröße gegen die Behandlungszeit zeigt einen im gemessenen Bereich zeitunabhängigen Verlauf. Die gemittelte Partikelgröße und Dispersivität liegen bei 9.01 nm resp. 10%. Die für AP₁ und AP₄ bestimmte Keimgröße liegt im Mittel bei 1.65nm (rot hinterlegt). Die Homogenität der Partikel nimmt mit steigender Zersetzungsdauer zu mit $\langle z \rangle = 0.956$

Im folgenden wurden Kristallinität und Zusammensetzung der Komposit-Partikel anhand hochauflösender TEM-Aufnahmen und EDX-Analyse untersucht. Die EDX - Analyse der AgL- und PtL-Peaks liefert für die Partikel eine gemittelte stöchiometrische Zusammensetzung von $\text{Ag}_{0.637}\text{Pt}_{0.362}$, welche nahe am idealen Wert von $\text{Ag}_{0.66}\text{Pt}_{0.33}$ liegt, die im $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ bereits vorgegeben ist. Um eine mögliche Verfälschung der Ergebnisse durch lösliche Silber- beziehungsweise Platinverbindungen während des Herstellungsprozesses auszuschließen, wurde darüber hinaus ein einzelner Partikel auf dem Träger isoliert, dessen Silber/Platin-Zusammensetzung bestimmt und eine weitere Messung in 50 nm Abstand vom Partikel durchgeführt. Silber und Platin finden sich nur im Partikel, nicht aber im Abstand von 50 nm auf dem Probenträger. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass für die gewählten Versuchsparameter keine löslichen Silber-, Silber/Platin bzw. Platinverbindungen nach Beendigung des Prozesses vorliegen. Alle phasenbildenden Elemente finden sich ausschließlich in den Partikeln wieder, nicht jedoch als unpolare lösliche Verbindung auf dem Probenträger.

Die Ergebnisse der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie für unterschiedliche Zersetzungszeiten sind in Abbildung 3.46 angeführt.

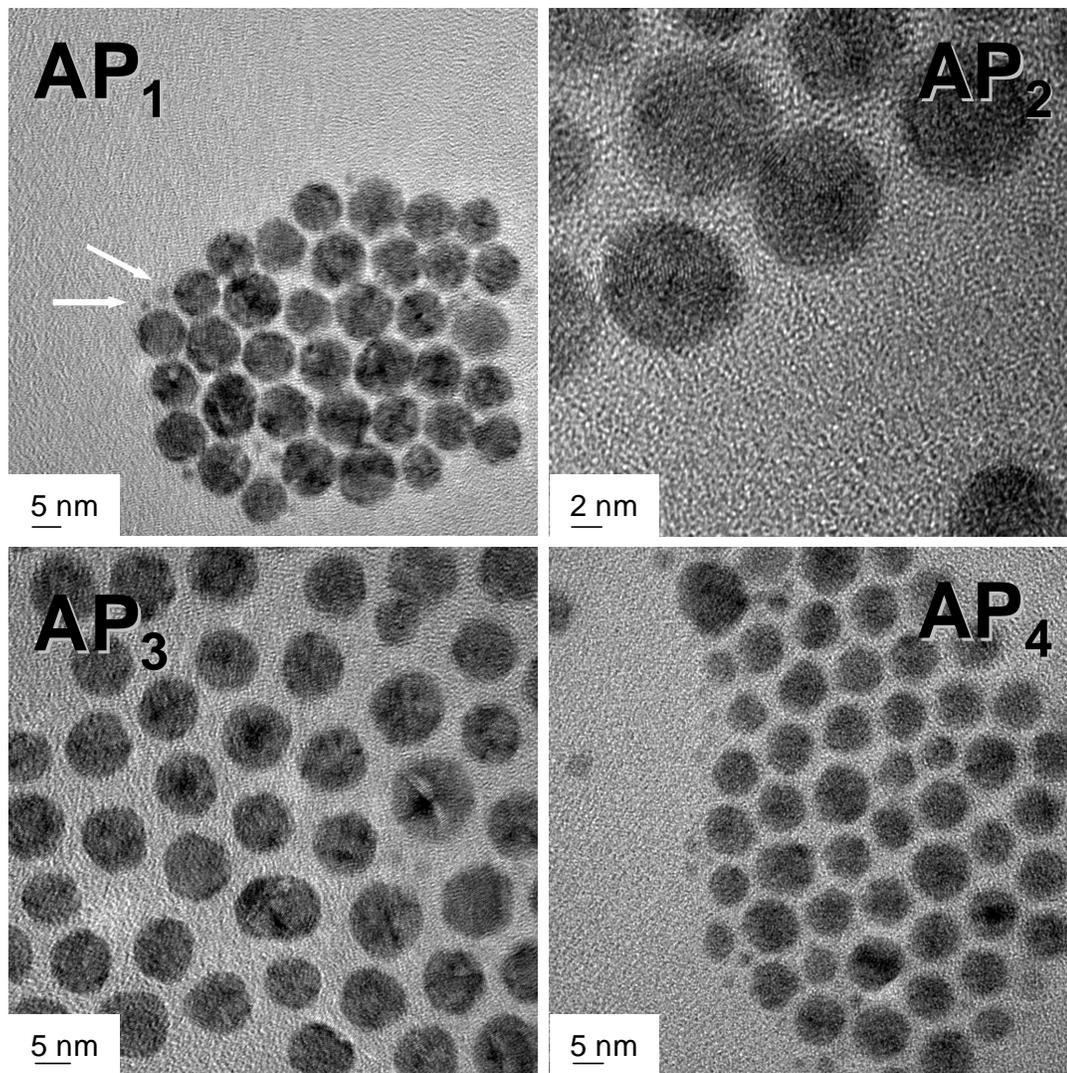


Abbildung 3.46: HRTEM-Aufnahmen der Proben AP₁ bis AP₄, welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer zwischen 15 und 90min zeigen. Kleinere Partikel sind durch weiße Pfeile in AP₁ indiziert, finden sich jedoch auch in Probe AP₄.

Wie man sieht erhält man schon nach 15 min durchkristallisierte Partikel, welche jedoch nicht einkristallin sind. Vielmehr findet man für jeden Partikel verschiedene kristalline Domänen, welche einen unterschiedlichen Phasenkontrast zeigen.

Da Silber und Platin im Phasendiagramm keine Mischbarkeit zeigen, ist eine Legierungsbildung auch nicht zu erwarten. Somit liegen beide Elemente im Partikel vermutlich getrennt voneinander vor, sind jedoch durch die geringe Gitterfehlانpassung von 2.62 % für Silber und Platin über die Kristallflächen miteinander verknüpft.

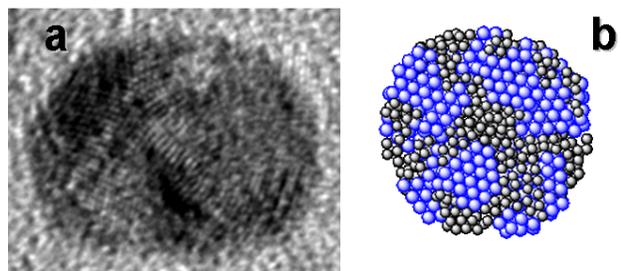


Abbildung 3.47: Hochauflösende TEM-Aufnahme eines Einzelpartikels der Probe A₃ (a), sowie schematische Darstellung eines Kompositpartikels zweier nicht-mischbarer Phasen (b)

Ein Vergleich der Literaturdaten für kubisch kristallisiertes Silber (JCPDS-Nr. 87-0720) und kubisches Platin (JCPDS-Nr. 88-2343) ist in Tabelle 3.8 gezeigt.

Tabelle 3.8: Vergleich der röntgenographischen Strukturdaten von kubischem Silber und Platin. Die verwendeten Daten wurden für Silber aus der JCPDS-Karte 87-0720, für Platin aus der JCPDS-Karte 88-2343 entnommen.

Element	Raumgruppe	Kristallsystem	Gitterkonstante [Å]	Dichte
Silber	Fm-3m	kubisch	3.9700	10.51
Platin	Fm-3m	kubisch	4.0772	21.47
Gitterfehlانpassung			2.62 %	

Der Ausschnitt eines kristallinen Teilchens aus Probe A₃ zeigt besonders deutlich die Verknüpfung von Kristallflächen, sowie die Ausbildung von Defektstrukturen.

Man erkennt deutlich Bereiche unterschiedlicher Intensität, somit das Vorhandensein unterschiedlicher kristalliner Orientierungen.

Hierzu ist der schematische Aufbau eines kristallinen Teilchens mit ineinander nicht-mischbaren Phasen in Abbildung 3.47 (b) gezeigt.

Eine genauere Untersuchung der Phasenzusammensetzung der hergestellten Pulver durch Röntgenpulverdiffraktometrie wurde durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse werden zusammen mit den Ergebnissen der Temperaturabhängigkeit der Zersetzung am Ende des folgenden Kapitels diskutiert.

Da die thermoanalytische Analyse des Zersetzungsverhaltens der Vorstufe einen zweistufigen Zersetzungsprozess nahelegt und die Ergebnisse der TEM-Aufnahmen auf die Bildung von Kompositpartikeln hindeuten, wurden UV-Vis-Messungen an isotherm zersetzten Reaktionslösungen vorgenommen.

Die Motivation hierzu ergibt sich aus folgenden Überlegungen. Reine Silber-Nanopartikel zeigen eine im UV-Vis-Spektrometer messbare größenabhängige Plasmonenresonanz und damit eine Absorption bei ca. 420 nm, reine Platinpartikel zeigen dagegen im Bereich von $\lambda > 300$ nm keine nennenswerte Absorption.²⁷⁵ Bei heterogener Zersetzung der bimetallischen Vorstufe in Silber und Platinpartikel ist daher zu vermuten, dass nur die Absorptionsbande des Silbers bei ca. 420 nm gemessen werden kann, welche sich jedoch im heterogenen System nicht weiter verschiebt. Eine homogene Zersetzung zu Kompositpartikeln müsste dagegen eine Plasmonenresonanz aufweisen, die zu kleineren Wellenlängen hin verschoben ist als die der Silberpartikel, da Platin im Komposit in direkter Wechselwirkung mit den Silberpartikeln steht somit muss eine Verschiebung des Absorptionsmaximums gemessen werden.

Tatsächlich erhält man bei isothermer Zersetzung der Vorstufe für Behandlungszeiten zwischen 2 und 14 min einen Verlauf, der wie bereits bei der Diskussion der Ergebnisse aus der thermischen Analyse erwähnt, zunächst die Bildung kleiner Silberpartikel vermuten lässt, welche im Folgenden die Zersetzung des Metalloxalates katalysieren.

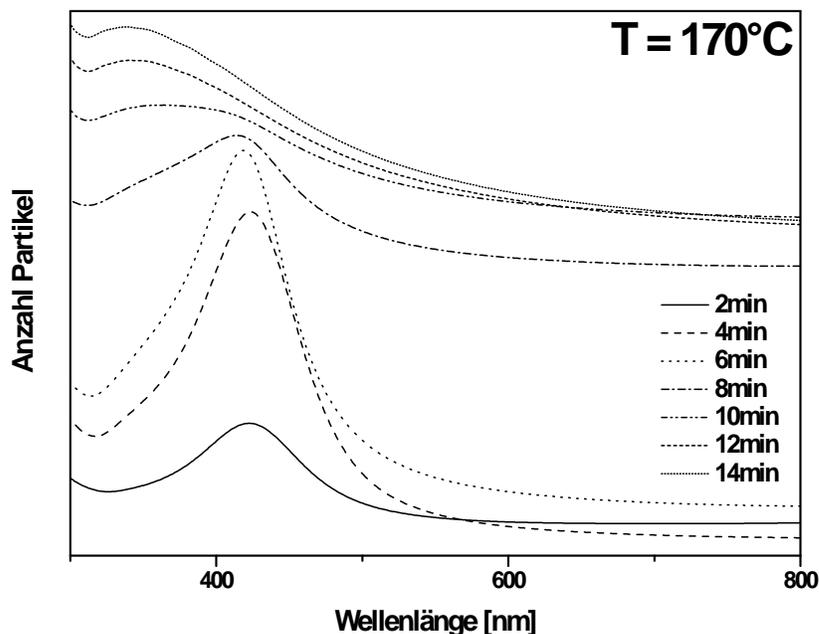
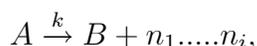


Abbildung 3.48: UV-Vis Spektren aufgenommen bei isothermer Zersetzung für Behandlungszeiten zwischen 2 und 14min in zwei Minuten Intervallen.

In Abbildung 3.48 finden sich die UV-Vis-Spektren zur Bildung der Ag_2Pt Nanopartikel für einen fortschreitenden Zersetzungszeitraum. Zunächst wird die Bildung einer Silber-Plasmonenbande beobachtet, welche sich mit Erhöhung der Reaktionszeit zu höherer Energie hin verschiebt. Dies deutet daraufhin, dass anfangs vornehmlich Silberkeime gebildet werden, auf welche im weiteren Verlauf Platin aufwächst, das wie bereits erwähnt im sichtbaren Bereich keine Plasmonenresonanz zeigt. Eine reine Mischung der einzelnen Partikelsysteme würde wegen der im Messbereich nicht vorhandenen Plasmonenresonanz des Platins nur zu einer Unterdrückung der Plasmonenbande des Silbers führen. Die Peakmaxima verschieben sich allerdings mit fortschreitendem Reaktionsverlauf von 424 nm zu 358 nm. Die Plasmonenbande reiner Silberpartikel würde sich jedoch bei einem unterstellten Wachstum der Silber-

partikel maximal zu größeren Wellenlängen verschieben, jedoch nicht zu kleineren Wellenlängen wie experimentell beobachtet. Dieses Verhalten muss also zumindest von Ag-Pt Komposit Partikeln verursacht werden, wobei die beiden Metalle zumindest in nächster Umgebung miteinander wechselwirken müssen. Eine physikalische Mischung der beiden Metalle in Lösung kann daher ausgeschlossen werden. Anhand der Verschiebung der Peakmaxima können zusätzlich qualitative Aussagen zur Zersetzungskinetik getroffen werden. Für unkatalysierte Zersetzungen der Form



n = gasförmige Zersetzungsprodukte

ist die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Änderung der Konzentration an Edukt pro Zeiteinheit

$$-\frac{dA}{dt} = k$$

konstant, d.h. unabhängig von der Konzentration des Edukts. Unter der Annahme einer nicht-katalysierten Zersetzung müsste daher für die heterogene Zersetzung des $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ unter isothermen Bedingungen eine zeitabhängige lineare Verschiebung der Plasmonenbande zu erwarten sein. Trägt man die gemessenen Maxima gegen die Zeit auf, so findet man innerhalb der ersten acht Minuten nur eine geringe Verschiebung der Peakwellenlänge von 10 nm zu höherer Energie.

Im Folgenden beobachtet man eine sprunghafte Verschiebung der Plasmonenbande auf ein Minimum von 358 nm nach 14 min Zersetzungszeit. Bei unkatalysierter Zersetzung beziehungsweise homogenem Zersetzungsprozess ist dieser Verlauf nicht zu erwarten, da eine Verschiebung des Peakmaximums hierbei nicht auftreten würde. Die relativ langsame Verschiebung der Plasmonenbande deutet auf die anfängliche Bildung von Silberkeimen hin, welche nur langsam unter Bildung der

Ergebnisse zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Zersetzung

Neben zeitabhängigen isothermen Zersetzungen wurde ebenfalls die Temperatur als Variable verändert um einen möglichen Temperatureinfluss zu Kristallinität, Morphologie und Partikelwachstum feststellen zu können. Dazu wurden die hergestellten Pulver mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Elektronenbeugung sowie Röntgenpulverdiffraktion untersucht.

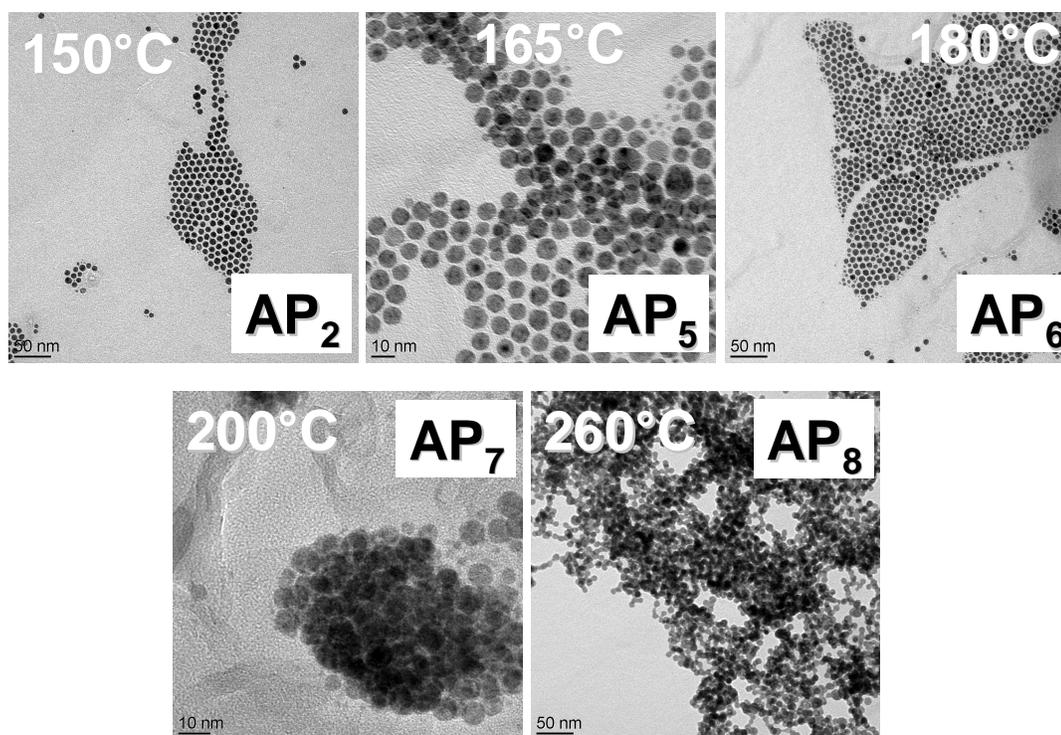


Abbildung 3.51: TEM-Aufnahmen der Proben AP₂, sowie AP₅ bis AP₈, welche die bei fixer Behandlungszeit von 30min erhaltenen Partikel bei variabler Temperatur zeigen. Eine statistische Größenauswertung der Proben AP₇ und AP₈ war aufgrund der starken Agglomeration bzw. Aggregation nicht möglich.

Die TEM-Aufnahmen zeigen eine verstärkte Agglomeration (AP₇) beziehungsweise Aggregation (AP₈) der Partikel mit steigender Temperatur in Verbindung mit einer höheren Dispersität der Ag₂Pt Nanopartikel. Wie bereits für die zeitabhängigen Messungen gezeigt, findet man für Temperaturen bis 180°C neben ca. 10 nm

großen Partikel ebenfalls kleinere Keime von ca. 1-2 nm Größe. Eine statistische Größenauswertung konnte nur für Proben bis 180°C durchgeführt werden, da durch die Bildung der Agglomerate und Aggregate bei höheren Temperaturen keine einzelnen Partikel mehr ausgewertet werden konnten. Die Größenbestimmung erfolgte hierbei durch stichprobenartiges manuelles Ausmessen von je 20 (AP₇) beziehungsweise 40 (AP₈) Partikeln.

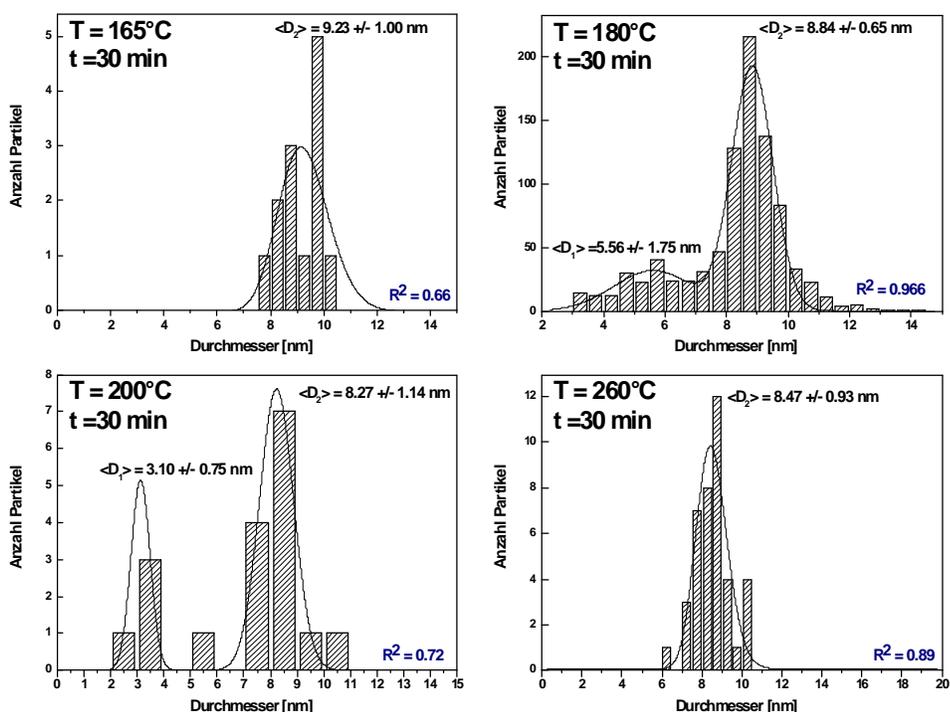


Abbildung 3.52: Histogramme erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für AP₅, AP₆, AP₇ und AP₈ ermittelt sich jeweils eine mittlere Partikelgröße von 8.23 nm, 8.84 nm, 8.27 nm und 8.47 nm. Durchgezogene Linien geben die besten Log-Normal Fits wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt.

Während bei 200°C behandelten Proben lediglich die Partikel zu größeren Agglomeraten zusammengelagert sind, findet man für das bei 260°C zersetzte Pulver die Bildung fest verbundener Aggregate.

Die Partikel sind hier durch Sinterhalse verbunden. Wie anhand der Histogramme in Abbildung 3.53 zu sehen ist, erhöhet sich die Dispersität der Partikel mit steigender Temperatur unter Verringerung der Primärpartikelgröße. Allerdings ist die Partikelgrößenbestimmung für AP₇ und AP₈ aufgrund der geringen Anzahl vermessener Partikel nicht besonders zuverlässig.

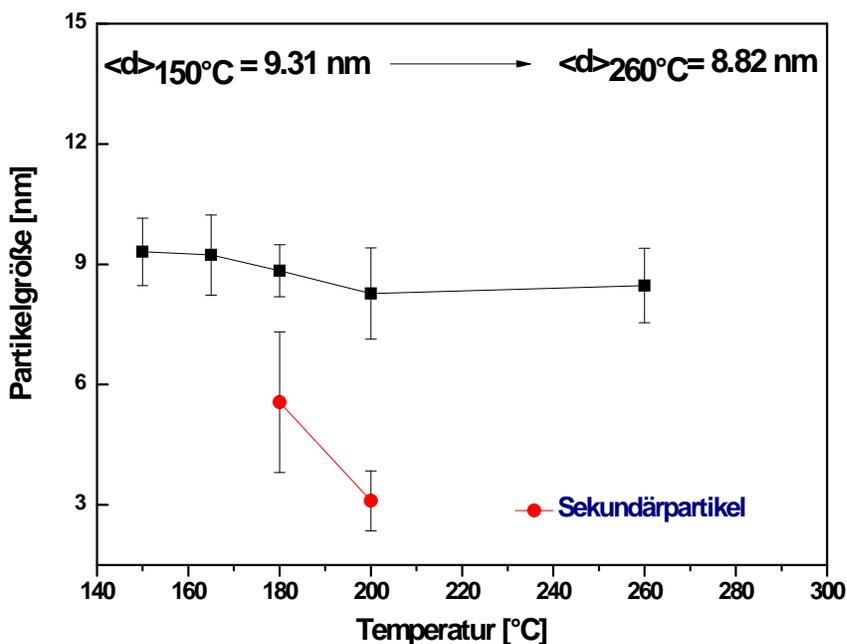


Abbildung 3.53: Auftragung der Partikelgröße als Funktion der Temperatur bei $T=30\text{min}$ und $\beta = 20 \text{ K/min}$. Die Teilchengröße nimmt mit steigender Temperatur ab. AP₄ (9.31nm), AP₅ (9.23nm), AP₆ (8.84nm), AP₇ (8.27nm), AP₈ (8.47nm).

Die Verringerung der Partikelgröße mit steigender Temperatur kann erklärt werden durch die Überlagerung von Keimbildung und Partikelwachstum bei erhöhter Temperatur.

Da für die bei 150°C synthetisierten Proben schon monodisperse Partikel erhalten werden, ist es sicher, dass eine Keimbildung ab 150°C stattfinden muss. Erhöht

man nun die Temperatur, so erhöht sich die Keimbildungsrate und man erhält pro Zeiteinheit mehr Keime, welche in einer geringeren Partikelgröße resultieren. Allerdings führt eine zu starke Übersättigung der Lösung mit Keimen und Monomer jedoch zu einer erhöhten Dispersivität der Partikel, da keine einheitliche Trennung zwischen Keimbildung und Keimwachstum mehr gegeben ist. Findet die Nukleation über einen längeren Zeitraum statt, so wachsen die pro Zeiteinheit neu gebildeten Keime zusammen mit den anfangs gebildeten Keimen.

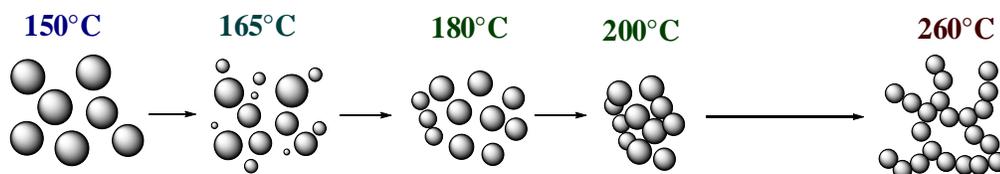


Abbildung 3.54: Schematische Darstellung zur Phasenbildung bei steigender Temperatur

Bei weiterer Temperaturerhöhung von 180°C auf 200°C findet Agglomeratbildung statt. Die Teilchen sind in dieser Phase sterisch ausreichend stabilisiert, so dass keine direkte Bindung der Partikel untereinander beobachtet wird. Direkte Aggregation unter Bildung von Kristalliten erfolgt bei Temperaturen von $T > 260^{\circ}\text{C}$.

Die Kristallinität der Partikel nimmt mit steigender Temperatur zu. In Abbildung 3.55 (a) ist die hochauflösende TEM-Aufnahme eines einzelnen Partikels aus Probe AP₇ gezeigt, welcher bis zur Oberfläche durchkristallisiert ist.

Typischerweise findet man auch hier Defekte in Form von Versetzungen und Zwillingsstrukturen, welche durch unterschiedlich orientierte Kristallflächen erzeugt werden. Die Versinterung oder Verknüpfung einzelner Partikel bei höheren Temperaturen ist in Abbildung 3.55 (b) gezeigt.

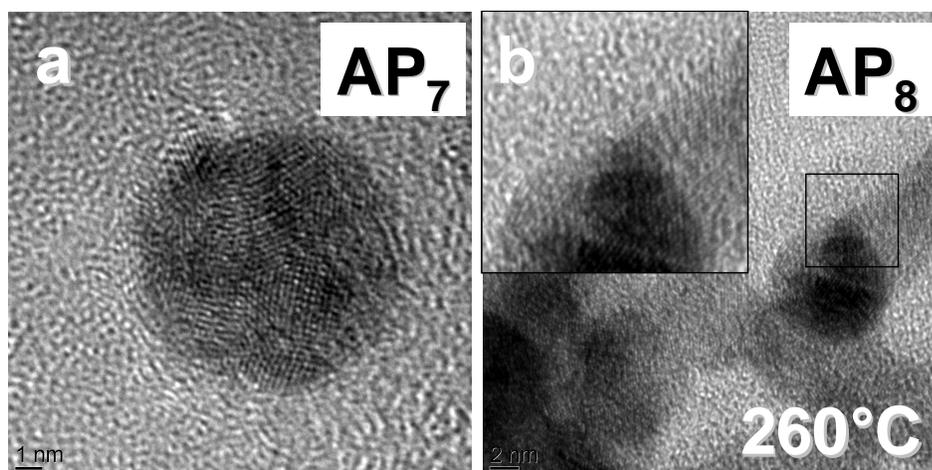


Abbildung 3.55: HRTEM-Aufnahmen der Proben AP₇ und AP₈ an ausgewählten Partikeln zur (a) Untersuchung der Kristallinität, sowie (b) zur Versinterung der Ag₂Pt-Partikel bei hoher Temperatur. Das Inlet in (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Aufnahmebereichs (schwarzer Kasten).

Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Bestimmung der kristallinen Phase wurden die erhaltenen Partikel einer Reihe von Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und mit den durchgeführten Analysen und Beobachtungen verglichen. Im Röntgendiffraktogramm finden sich ausschließlich Peaks, die sich entweder kubischer Silberphase oder kubischer Platinphase zuordnen lassen.

In Abbildung 3.56 sind die Reflexe der Silberreferenz in blau, der Platinreferenz in rot dargestellt. Die Millerschen Indices gelten sowohl für Silber wie Platin, da diese in der gleichen Kristallstruktur kristallisieren.

Nach fünfminütiger Behandlungszeit bei $T=150^{\circ}\text{C}$ erhält man vornehmlich Partikel, welche größtenteils der Silberphase zugeordnet werden können. Die Peakasymmetrie weist auf die Überlagerung des Silberpeaks durch einen weiteren Reflex hin, was auf die gleichzeitige Bildung einer geringeren Menge an Platinphase hindeutet.

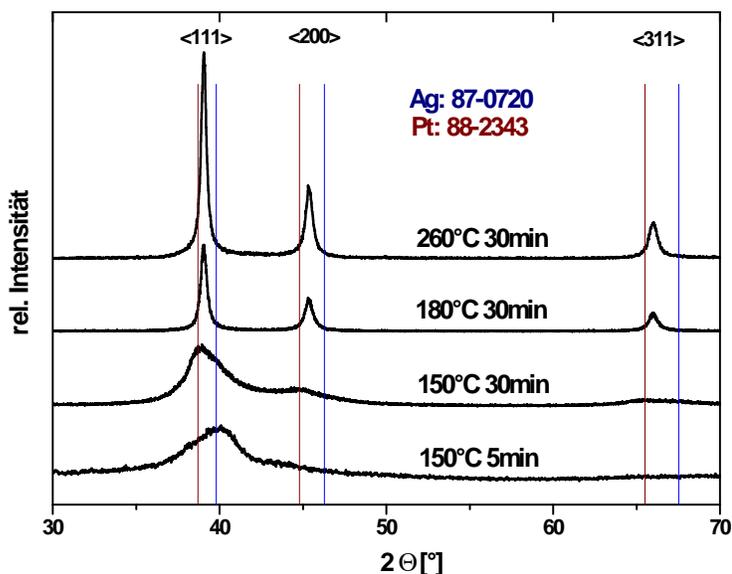


Abbildung 3.56: XRD-Profile der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Ag_2Pt Pulver. Die Synthesebedingungen sind oberhalb des jeweiligen Diffraktogrammes angezeigt. (blau) Indizierung der Reflexlage für reines Silber nach JCPDS-Karte: 87-0720 (rot) Indizierung der Reflexlage für reines Platin nach JCPDS-Karte: 88-2343.

Dieser Befund würde dem bisher postulierten Mechanismus entsprechen, welcher zu Reaktionsbeginn die Bildung von Silberkeimen annimmt. Im weiteren Reaktionsverlauf verschiebt sich für die 30 min bei 150°C zersetzten Pulver die Reflexlage in Richtung der Platinphase, was auf die vermehrte Bildung von Platin hindeutet. Bei höheren Temperaturen verringert sich die Peakbreite. Da sich diese nach Debye-Scherrer umgekehrt proportional zur Kristallinität der kristallinen Phase verhält, resultiert hieraus erwartungsgemäß eine Zunahme der Kristallinität der Ag_2Pt Partikel. Die durch Analyse der TEM-Aufnahmen erhaltenen Daten stimmen dabei mit den Pulver - XRD - Daten überein. Die Symmetrie der erhaltenen Reflexe nimmt für die bei 180°C und 260°C erhaltenen Pulver ebenfalls zu, was eine zuverlässige Ermittlung der genauen Reflexlage ermöglicht um die Gitterkonstante der vorliegenden

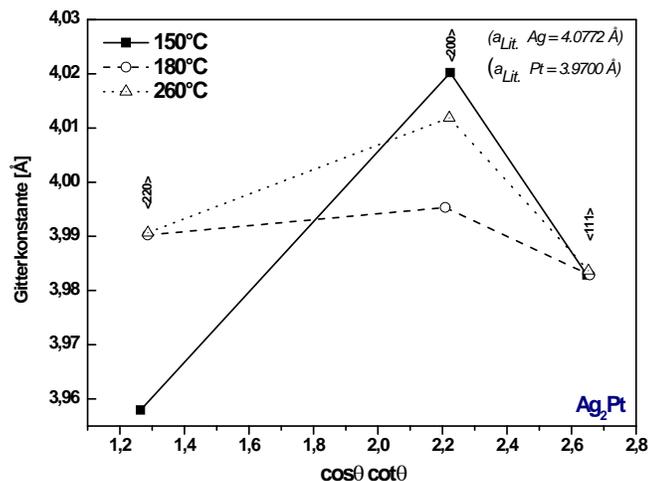


Abbildung 3.57: Auftragung der für unterschiedliche Temperaturen ermittelten Gitterkonstanten gegen $\cos\theta\cot\theta$ nach Nelson-Riley. Durch lineare Kurvenanpassung kann aus dem y-Achsenabschnitt die Gitterkonstante bestimmt werden. (Referenzwerte entnommen aus JCPDS-Datenbank: $a_{Ag}=4.0772 \text{ \AA}$; $a_{Pt}=3.9700 \text{ \AA}$)

kristallinen Phase zu bestimmen.

Da die bisherigen Daten auf die Bildung von Kompositpartikeln hindeuten, müsste sich eine Gitterkonstante ergeben, welche betragsmäßig zwischen der des Silbers von $a_{Ag} = 4.0772 \text{ \AA}$ und der des Platins mit $a_{Pt} = 3.97 \text{ \AA}$ liegen müsste. In Abbildung 3.57 sind die Gitterkonstanten für die Reflexe $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ und $\langle 220 \rangle$ zur empirischen Korrektur gegen $\cos\theta\cot\theta$ nach Nelson-Riley aufgetragen. Durch die Reflexanisotropie und starke Verbreiterung der Reflexe ist das Fehlerintervall anfangs sehr breit, verringert sich jedoch mit zunehmender Kristallinität. Die nach linearer Kurvenanpassung erhaltenen Werte für die Gitterkonstante sind in Abbildung 3.58 gegen die Temperatur aufgetragen.

Die Gitterkonstante für $T = 150^\circ\text{C}$ bei nur fünfminütiger Behandlungszeit konnte nach Nelson Riley nicht korrigiert werden, da nur die Lage des Hauptreflexes ausgewertet werden konnte. Anhand der Lage des Hauptreflexes wurde eine Gitter-

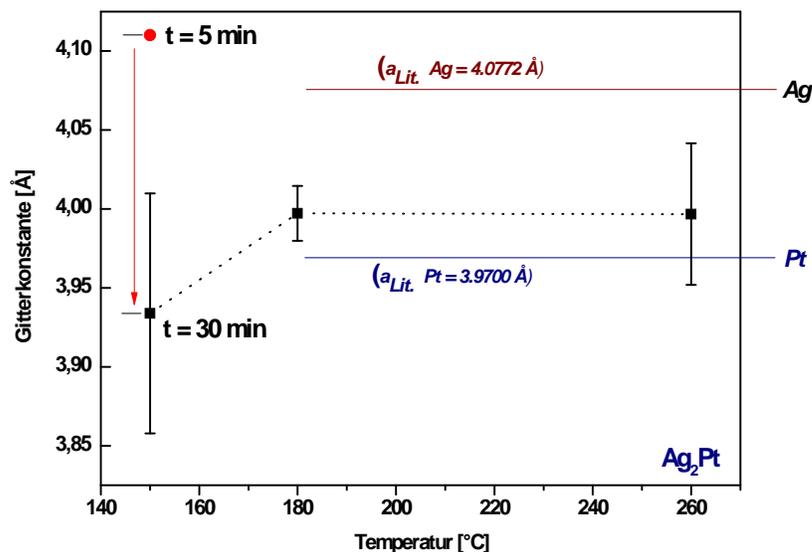


Abbildung 3.58: Auftragung der berechneten Gitterkonstanten gegen die Temperatur bei 5minütiger (rot) und 30minütiger Zersetzungsdauer. Die Referenzwerte für Silber (rot) und Platin (blau) sind als horizontale Balken an entsprechender Position eingefügt.

konstante von $a = 4.11 \text{ \AA}$ (in der Abbildung rot gekennzeichnet) errechnet, welche größer ist als der jeweilige Referenzwert 4.0772 \AA für Silber ist. Dies deutet auf sehr kleine Teilchen hin, da für diese der Anteil defektreicher Oberflächenatome sehr hoch ist, was eine Aufweitung der Gitterkonstante bewirkt.

Der Kurvenverlauf gibt in guter Näherung die Ergebnisse der UV-Vis-Spektroskopie, sowie der TEM-Analyse wieder. Die anfänglich gebildeten Partikel sind sehr klein und können anhand des Röntgendiffraktogramms und Datenbankabgleich dem Silber zugeordnet werden. Nach 30 min beobachtet man eine Verschiebung der Peaklage und damit der Gitterkonstante zum Platin in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus. Im Temperaturbereich zwischen 180°C und 260°C zeigt das Röntgendiffraktogramm analog zu den hochauflösenden TEM-Aufnahmen kristalline nanos-

kalige Partikel, für die eine mittlere Gitterkonstante von $a=3.995 \text{ \AA}$ berechnet werden kann. Diese liegt genau zwischen den aus der Literatur entnommenen Werten für die beiden reinen kristallinen Phasen.

3.2.2 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Herstellung und Charakterisierung von Silber-Platin-Kompositpartikeln durch thermische Zersetzung der bimetalischen Vorstufe $\text{Ag}_2\text{Pt}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen zwischen 150°C und 260°C und Zersetzungszeiten zwischen 5 bis 90 min diskutiert. Die Zusammensetzung der Partikel wurde mittels EDX-Analyse ermittelt mit einem Elementverhältnis, welches sehr gut mit dem in der Ausgangsverbindung vorhandenen Ag:Pt-Verhältnis von 2:1 übereinstimmt. Die thermische Analyse zum Zersetzungsverhalten der Ausgangsverbindung macht einen zweistufigen Zersetzungsmechanismus der Ausgangsverbindung wahrscheinlich. Dabei wird zunächst die Bildung von Silberkeimen angenommen, die mit fortschreitendem Prozessverlauf die Bildung des Kompositmaterials aus der Vorstufe heraus katalysieren. TEM - Analysen zeigen bei allen Temperaturen kristalline Nanopartikel mit Primärpartikelgrößen von ca. 9nm. Darüber hinaus findet man in der Mehrzahl der Proben Keime von wenigen Nanometer Größe (1-2nm). UV-Vis Messungen in Abhängigkeit von der Zersetzungsdauer zeigten eine Verschiebung der Plasmonenbande von anfangs 424 nm hin zu 354 nm, wofür die Bildung von Ag_2Pt Kompositpartikeln diskutiert wurde. Die Phasenbestimmung mittels Pulverröntgendiffraktion ermöglicht die Identifizierung von Pulvern, welche eine Gitterkonstante aufweisen, welche mit $a = 3.995 \text{ \AA}$ für Temperaturen von $T > 180^\circ\text{C}$ zwischen der von Platin und Silber liegt.

Kapitel 4

Untersuchungen zur Oberflächenmodifikation oxidischer Partikel

Basierend auf den bisherigen Untersuchungen zur Zersetzung der Metalloleate und -oxalate wird in diesem Kapitel die Modifikation oxidischer Oberflächen mit 10-Undecensäure als bifunktionellem Liganden besprochen. Die Wahl auf 10-Undecensäure (10-US) als Modifikator erfolgte aufgrund der guten Zugänglichkeit der endständigen Doppelbindung, welche eine weitere Modifikation mittels Polymerisationsverfahren ermöglicht. Hauptpunkt der Untersuchungen stellen FTIR-Messungen dar, mit denen die Anbindung von 10-Undecensäure und Ölsäure als Referenzsubstanz an die Oberfläche untersucht werden sollte. Es stellte sich zunächst die Frage inwiefern unterschiedliche Synthesewege über (a) Oleat- und (b) 10-Undecylenatvorstufen (10-US) Einfluss auf die Stabilisierung der letztendlich erhaltenen Partikel nehmen können. Gerade Eisen-(10-US)-Komplexe sollten eine gute Anbindung und Stabilisierung der Partikel gewährleisten, da der Modifikator bereits in der Vorstufe vorliegt und es

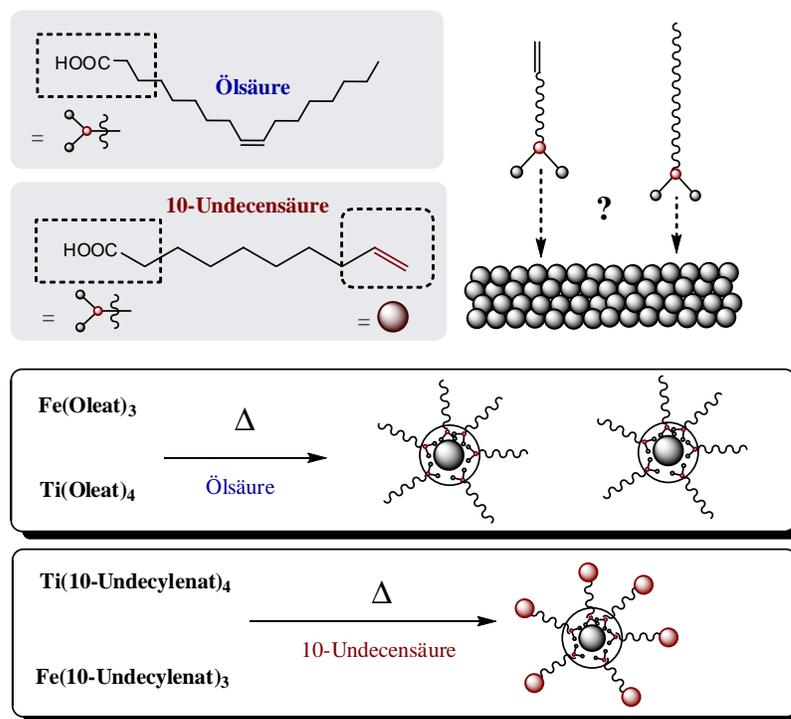


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung zur Synthese modifizierter Eisenoxid und Titanoxid-Nanopartikel.

daher möglich sein sollte diese in das Endmaterial zu übertragen. Zur Beantwortung dieser Fragestellungen wurden die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Vorstufen hergestellt und unter den in Tabelle 4.1 angegebenen Bedingungen zersetzt.

Zusätzlich sollte versucht werden Titanoxid-Nanopartikel durch Zersetzung von Titan(IV)oleat beziehungsweise Titan(IV)10-undecylenat herzustellen. In der Literatur wird die Synthese nanokristalliner Anatas Nanostäbchen durch schnelle Hydrolyse von Titan(IV)oleat durch Zusatz einer 0.1 - 0.2 M Amin- oder Aminoxidlösung bei 80°C beschrieben.²⁷⁶ Darüber hinaus berichten Zhang et al. von einer Hochtemperaturmethode,²⁷⁷ welche ohne den Zusatz von Wasser praktiziert werden kann. Hierzu wurde eine Mischung aus Titan-tetra-isopropylat (TTIP) und Ölsäure bei 80°C in Octadecen gerührt um den Titanoleat-Komplex zu erzeugen. Die Herstellung der Nanostäbchen erfolgt durch Injektion variabler Mengen an Oleylamin. Dadurch konnten

Tabelle 4.1: Reaktionsbedingungen zur Herstellung der modifizierten Partikel

Vorstufe	Stoffmenge	Zeit	OLA-H	10-US-H	Oleylamin	T
	mmol	min	mmol	mmol	mmol	[°C]
Fe(OLA)₃	3	120	1		0.5	360
Fe(10-US)₃	3	120		1	0.5	360
Ti(OLA)₄	7	120	1		1	380
Ti(10-US)₄	7	120		1	1	380

das Aspektverhältnis und die Länge der erhaltenen Stäbchen (zwischen 12 nm und 16 nm) variiert werden. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer Heating-Up Methode, welche ohne Injektionsverfahren auskommt. Hierzu wurden zunächst TTIP in Toluol gelöst und mit 4mol äq. Ölsäure beziehungsweise 10-Undecensäure umgesetzt. Die so erhaltenen Vorstufen wurden FTIR-spektroskopisch untersucht und bei einer Temperatur von 380°C in Tridodecylamin als hochsiedendem Lösemittel zersetzt.

4.1 Ergebnisse zur Untersuchung der aus Eisenalkylcarboxylaten erhaltenen Partikel

Um die Stabilisierungseigenschaften ausgehend von Metalloleaten oder Metalundecylenaten zu untersuchen wurden zunächst durch Ligandaustausch die entsprechenden Ausgangsverbindungen hergestellt und untersucht. Die Veröffentlichung von Bronstein et al. diskutiert die FTIR-Untersuchung unterschiedlicher Eisenoleatstrukturen, welche über die herkömmliche Herstellungsmethode durch Metathesereaktion von drei Moläquivalenten Natriumoleat mit FeCl_3 erhalten wurden.²¹⁷

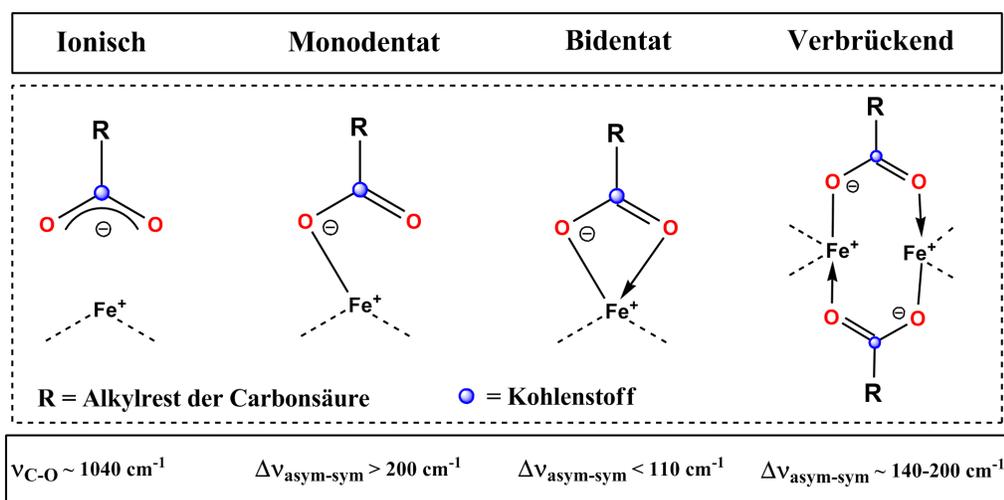


Abbildung 4.2: Koordinationstypen und Bindungsmodi von Metallcarboxylaten an monovalentem Eisen. Die Differenzwerte zwischen asymmetrischer und symmetrischer C-O Streckschwingung der Carboxylatgruppe, welche den einzelnen Bindungsarten zugeordnet werden, sind unterhalb der Grafik angegeben.

Die charakteristischen Banden für Metallcarboxylate liegen im Bereich von 1650 bis 1510 cm^{-1} für die asymmetrischen Schwingungen, für die symmetrischen im Bereich von 1400 bis 1280 cm^{-1} . Je nach Wellenzahldifferenz zwischen asymmetrischer Schwingung und symmetrischer Schwingung können diese nun den einzelnen Bindungsmodi zugeordnet werden. Für eine rein ionische Bindung findet sich eine cha-

rakteristische Bande bei ca. 1050cm^{-1} , während für die drei anderen Bindungsarten der Abstand zwischen asymmetrischer und symmetrischer Streckschwingung von Bedeutung ist. Assoziierte OH-Schwingungsbanden, welche zum Beispiel auf am Ausgangsmaterial koordinierende tert-Butanol – Gruppen zurückgeführt werden können, werden einer breiten Bande bei ca. 3340 cm^{-1} zugeordnet. Diese werden in den Spektren nicht beobachtet. Abbildung 4.3 zeigt den Ausschnitt eines gemessenen Spektrums für Ölsäure- und 10-Undecensäure - beschichtete Partikel im Fingerprintbereich.

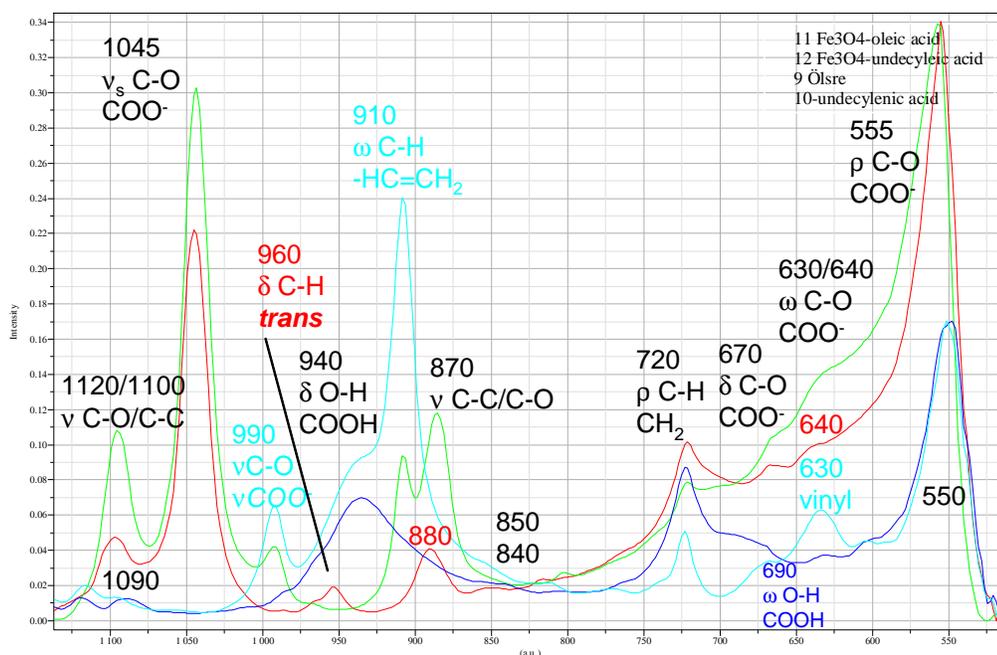


Abbildung 4.3: FTIR-Spektren von mit Ölsäure (rot) und 10-Undecensäure (grün) beschichteten Eisenoxid Nanopartikeln. Die gemessenen Spektren der Referenzsubstanzen Ölsäure (OLA-H) und 10-Undecensäure (10-UD-H) sind in der Abbildung blau (OLA-H) oder cyan (10-UD-H) wiedergegeben.

Die Bande bei 910 cm^{-1} bei Undecensäure und die beschichteten Partikel kann der endständigen Doppelbindung zugeordnet werden und findet sich nicht für die entsprechenden Ölsäuresysteme. Die Tatsache, dass diese Bande auch für die aufgereinigten Partikel gefunden wird, lässt den Schluss zu, dass es gelungen ist, die im Ausgangsmolekül vorhandene Vinylfunktionalität auf die entsprechenden Partikel zu übertragen. Bemerkenswert ist weiterhin die Konformationsänderung der Ölsäure

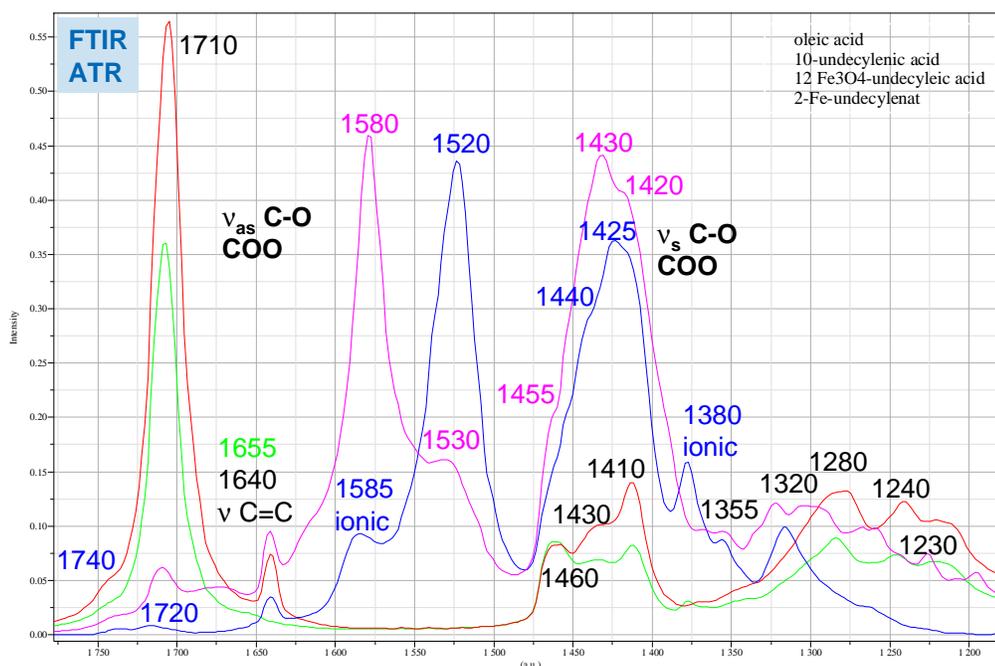


Abbildung 4.4: FTIR-Spektren von mit 10-Undecansäure (blau) beschichteten Eisenoxid Nanopartikeln im Vergleich zur Carboxylatvorstufe. Die gemessenen Spektren der Referenzsubstanzen Ölsäure (OLA-H) und 10-Undecansäure (10-UD-H) sind in der Abbildung grün (OLA-H) oder rot (10-UD-H) wiedergegeben.

re vom cis-substituierten Alken in trans-Stellung, welche für die Oleat-stabilisierten Partikel beobachtet wird. Die Änderung ergibt sich aus der besseren Packungsmöglichkeit trans-substituierter Alkene im Vergleich zu cis-substituierten Alkenen, welche einen höheren Raumbedarf besitzen. Die Bande bei 1045 cm^{-1} ist charakteristisch für die Streckschwingung der deprotonierten Carboxylatgruppe und findet sich für

beide Partikelsysteme. Hieraus ergibt sich, dass ein Teil der Oberfläche durch Liganden mit rein ionischer Wechselwirkung stabilisiert ist. Aufschluss über andere Bindungsmechanismen, welche für die Stabilisierung der Partikel eine Rolle spielen, gibt die Ausschnittsvergrößerung (Abbildung 4.4) des gemessenen Spektrums im Bereich zwischen 1800 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} . Wiedergegeben ist das Spektrum der mit UD-H modifizierten Partikel.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der IR-spektroskopischen Auswertung für verschiedene Edukte und Produkte

Probe	$\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ [cm^{-1}]	$\nu_{\text{sym}}(\text{C-O})$ [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	<i>Bemerkung</i>	
OLA-H	1710	1430	280	-COOH	
10-US-H	1710	1410	300	-COOH	
Fe(OLA) ₃	1710	1410	300	Bindung -COOH	
	1640	1410	230		M
	1610	1410	200		
	1560	1410	150		V
Fe ₃ O ₄ -OLA	$\nu_s(\text{C-O}) = 1100,1040$			I	-COO ⁻
	1585	1425	160	V	
	1530	1425	105	B	
Fe(10-US) ₃	1710	1430	280	M	
	1580	1430	150	V	
	1530	1430	100	B	
Fe ₃ O ₄ -US	$\nu_s(\text{C-O}) = 1095$			I	-COO ⁻
	1585	1425	160	V	
	1520	1425	90	B	
OLA-H = Ölsäure		10-UD-H = 10-Undecensäure			
10-UD = 10-Undecylenat		OLA = Oleat			
M	Monodentat	I	Ionisch		
V	Verbrückend	B	Bidentat		

Die Ergebnisse in der Tabelle zeigen, dass die Carboxylatliganden in den Vorstufen monodentat, als auch verbrückend gebunden sind. Als mögliche Struktur der Edukte, welche durch Ligandaustausch der tert-Butoxidgruppen des dimeren $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ mit 10-Undecensäure bzw. Ölsäure (mittels Säure-Base-Reaktion) hergestellt wurden, kommt daher eine dimere Komplexstruktur in Frage. Rein ionische, unkoordinierte Anteile finden sich in den Spektren der Edukte nicht. Allerdings lässt sich anhand der Spektren eine geringe Menge Ölsäure für den Eisenoleat-Komplex nachweisen, was einerseits auf eine unvollständige Umsetzung des Eisenalkoxids mit der Ölsäure beziehungsweise auf einen geringen Ölsäureüberschuss während der Synthese hinweist (Abbildung 4.5).

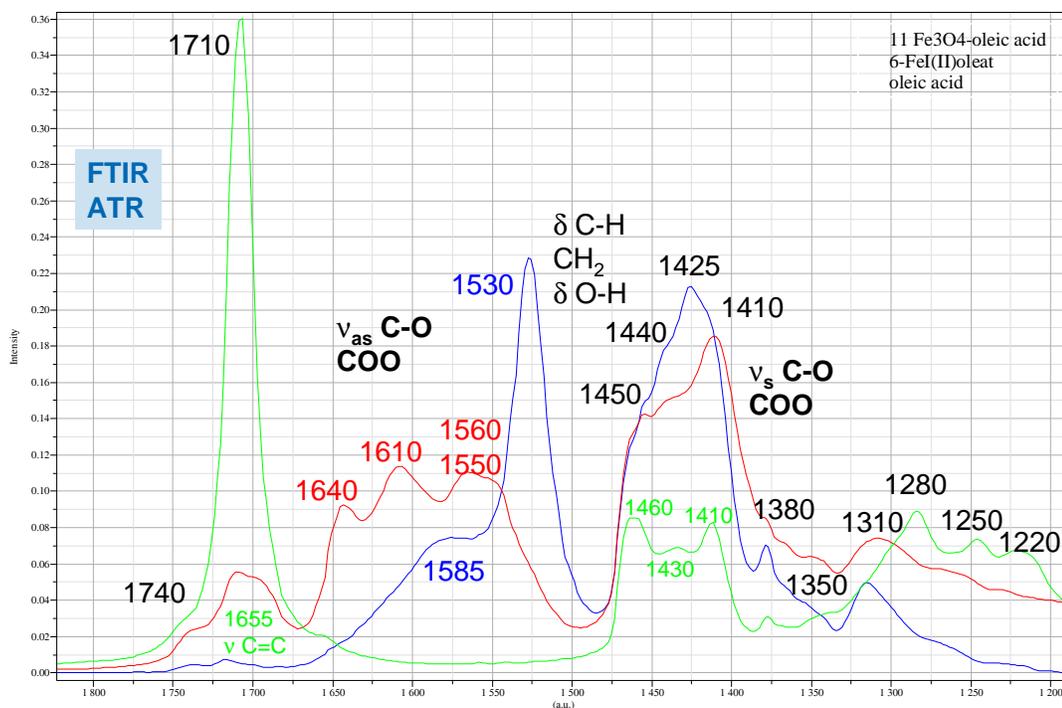


Abbildung 4.5: FTIR - Spektren von mit Ölsäure (blau) beschichteten Eisenoxid - Nanopartikeln im Vergleich zur Carboxylatvorstufe (rot). Ölsäure als Referenzsubstanz ist in der Abbildung grün wiedergegeben. Man erkennt die gute Ausprägung der Banden der asymmetrischen C-O- Streckschwingung der Carboxylatgruppe bei 1640cm^{-1} , 1610 cm^{-1} und $1560/70\text{ cm}^{-1}$, welche zur Berechnung verwendet wurden.

Aufgrund der hohen Basizität des Eisenalkoxids ist es jedoch wahrscheinlicher von einem leichten Ölsäureüberschuss auszugehen, als von einer unvollständigen Säure-Base-Reaktion zwischen Alkoxid und Säure. Für den 10-Undecylenat-Liganden lassen sich im Komplex alle drei am Beginn des Kapitels diskutierten Koordinationsmodi nachweisen. Das zusätzliche Vorliegen einer bidentaten Koordination, welche für $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{C-O}) - \nu_{\text{sym}}(\text{C-O}) = 100 \text{ cm}^{-1}$ gefunden wird, spricht für eine Ausweitung der Koordinationszahl bei Einführung des (verglichen mit Ölsäure) sterisch weniger anspruchsvollen Undecylenat-Liganden.

Eine mögliche dimere Struktur, welche die Ergebnisse der FTIR-Daten für die Edukte einbezieht ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

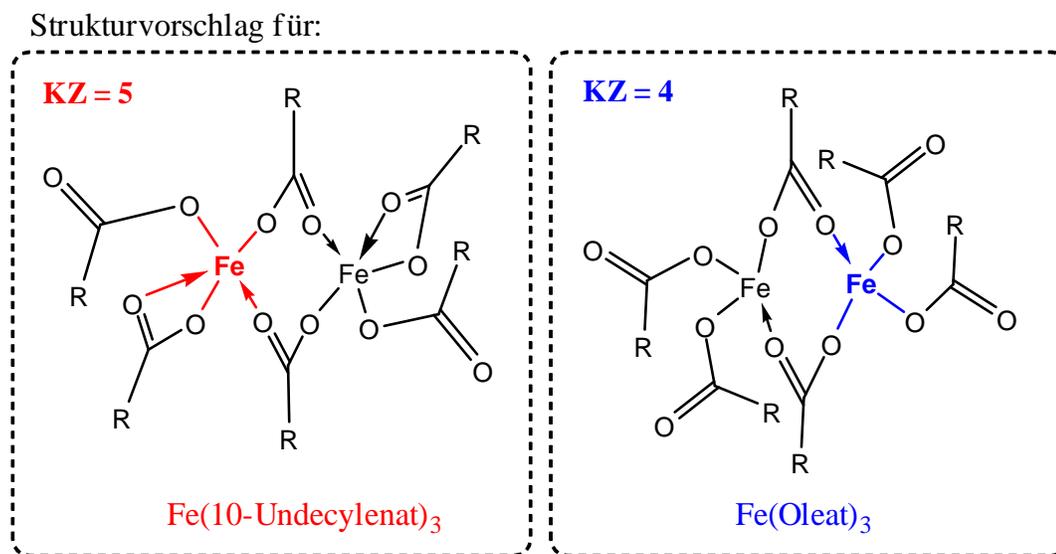


Abbildung 4.6: Strukturvorschläge der über Säure-Base-Reaktion hergestellten Carboxylatkomplexe für Fe(Oleat)₃ (blau) mit einer Koordinationszahl von 4, sowie Fe(10-Undecylenat)₃ mit einer Koordinationszahl von 5 (rot).

Bei den angegebenen Strukturen handelt es sich um Strukturvorschläge, welche anhand der FTIR - Daten gemacht wurden, nicht um die reale Struktur der Edukte. Bronstein et al. haben die Struktur des über eine biphasige Methode in einem Wasser/Hexan - Gemisch hergestellten Eisen(III)-Oleatkomplexes untersucht

und verschiedene Strukturen anhand vorliegender FTIR-Daten postuliert, welche in Abhängigkeit von der Aufreinigungsmethode variieren können. Die für die biphasige Synthese postulierten Strukturen sind in Abbildung 4.7 wiedergegeben.

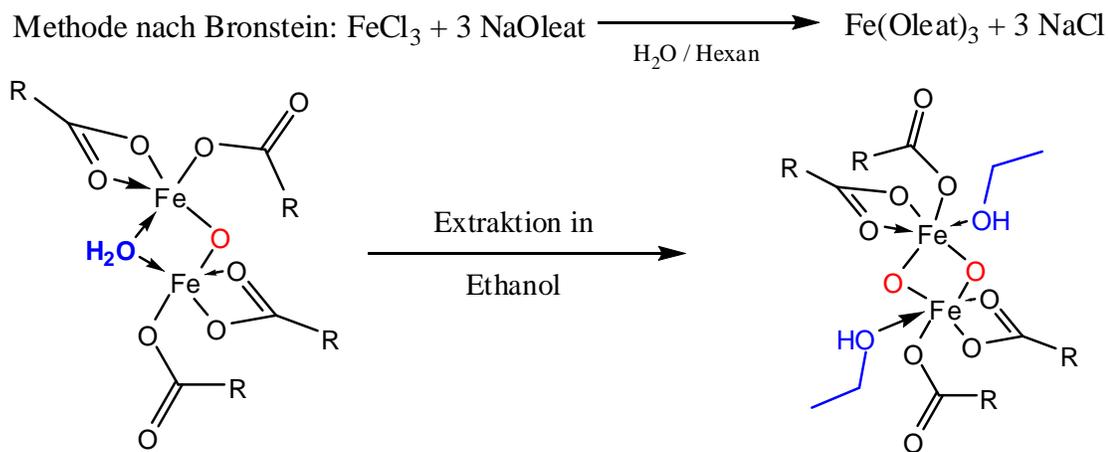


Abbildung 4.7: Strukturen für mittels wässriger Synthese hergestelltes $\text{Fe}(\text{Oleat})_3$ nach Bronstein et al.

Zusätzlich zu den FTIR-Untersuchungen wurden DSC/TG - Messungen zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens von $\text{Fe}(\text{10-Undecylenat})_3$ durchgeführt, da eine stufenweise Abstraktion von Carboxylatliganden im Rahmen der Pyrolyse für die spätere Stabilisierung der Partikel von Vorteil ist. Diese wird von Park et al. für Eisenoleat beschrieben.⁹¹ Die erste Carboxylatgruppe dissoziiert demnach für den Oleatkomplex im Bereich zwischen 200 und 240°C in endothermer Reaktion, wobei in einem zweiten Schritt bei ca. 300°C die beiden verbleibenden Carboxylatliganden abstrahiert werden, was in Lösung zur Bildung monodisperser Magnetitpartikel führt. In der bereits zitierten Arbeit von Bronstein wird jedoch für die in Abbildung 4.7 gezeigten Vorstufen ein komplexeres Zersetzungsverhalten gefunden und postuliert, wonach bei ca. 180°C (Vorstufe ohne Extraktion) beziehungsweise 230°C (Vorstufe nach Extraktion) die Dissoziation der monodentaten Liganden erfolgt, woraus der Keimbildungsprozess resultiert. Im Gegensatz zur Arbeit von Park ist nach

einer zweiten Zersetzungsstufe bei 300°C die Zersetzung jedoch nicht beendet, sondern es wird ein dritter endothermer Übergang bei ca. 380°C identifiziert, welcher die vollständige Zersetzung der Verbindung anzeigt.

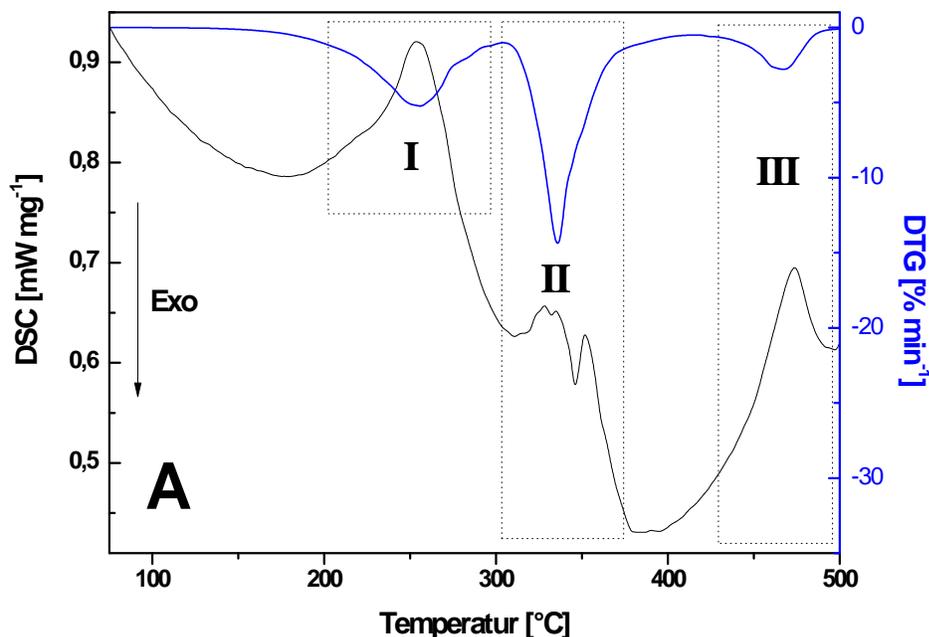


Abbildung 4.8: DSC- (schwarz) und DTG-Kurve (blau) der Zersetzung von Eisen(III)-undecylenat gemessen unter 40 sscm Argon. Die römischen Ziffern geben die Übergänge an, wobei (I) der Abstraktion monodentat gebundener Liganden sowie dem Beginn des Nukleationsprozesses (II) der Zersetzung stärker gebundener Liganden und damit dem Partikelwachstum und (III) der endgültigen Zersetzung der Vorstufe zugeordnet werden können.

Im Falle des Undecylenat-Komplexes findet man ein ähnliches Zersetzungsverhalten. In Abbildung 4.8 sind die gemessenen DSC und DTG-Kurven gezeigt. Bis zu einer Temperatur von ca. 200°C erfolgt kein nennenswerter Masseverlust. Die Zersetzung der Vorstufe erfolgt durch Dissoziation der monodentaten Liganden über einen relativ breiten Temperaturbereich von ca. 55K zwischen 219 und 273°C , was in Übereinstimmung mit dem beschriebenen Verhalten der aufgereinigten Oleatver-

bindung steht. In allen Fällen korrelieren die DSC-Kurven mit den DTG-Kurven, Ordnungsprozesse ohne signifikanten Gewichtsverlust werden nicht beobachtet.

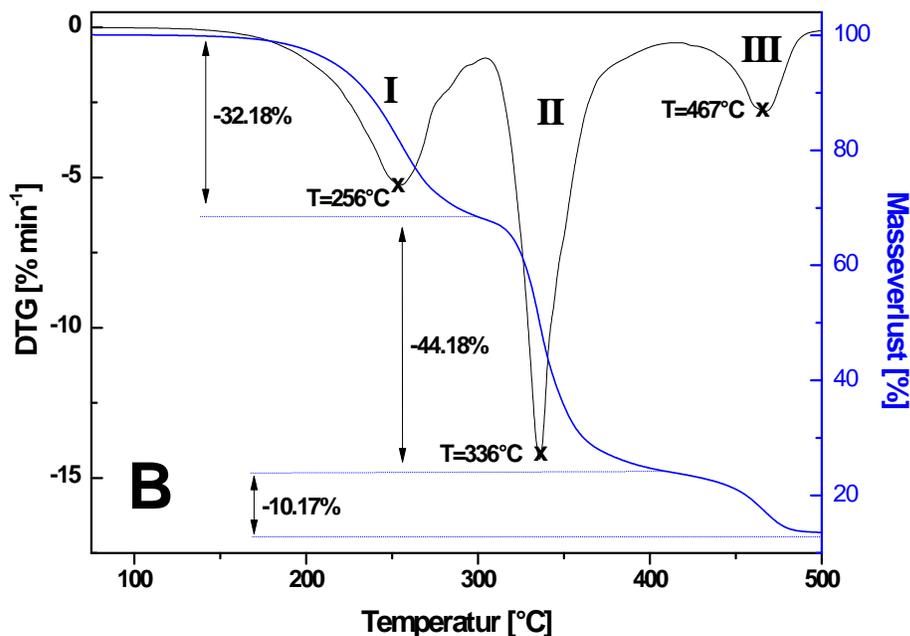


Abbildung 4.9: DTG- (schwarz) und TG-Kurve (blau) der Zersetzung von Eisen(III)-undecylenat gemessen unter 40 sscm Argon. Die römischen Ziffern geben die Übergänge an, wobei (I) der Abstraktion monodentat gebundener Liganden, sowie dem Beginn des Nukleationsprozesses (II) der Zersetzung stärker gebundener Liganden und damit dem Partikelwachstum und (III) der Endgültigen Zersetzung der Vorstufe zugeordnet werden können.

Entgegen den Ergebnissen von Bronstein und Park zersetzt sich Eisen-undecylenat jedoch nicht vollständig bei Temperaturen bis 400°C . Dem entgegen steht ein zusätzlicher Gewichtsverlust bei ca. 467°C . Die anhand der TG-Kurven berechneten Gewichtsverluste der einzelnen Stufen sind in Abbildung 4.9 eingetragen. Für den ersten Zersetzungsschritt stimmt der theoretisch berechnete Gewichtsverlust von 30.3% für die Dissoziation eines Liganden gut mit dem experimentell bestimmten Wert überein. Unter der Annahme einer vollständigen Zersetzung der Verbindung im zweiten

Schritt findet man jedoch einen zu geringen Gewichtsverlust von 76.31% im Temperaturbereich zwischen 325 bis 352°C. Theoretisch wäre hier bei vollständiger Zersetzung zum Eisenoxid ein Gesamtgewichtsverlust von 86.09% zu erwarten, beziehungsweise bei Zersetzung nur eines weiteren Liganden ein Gewichtsverlust von 60.5%. Die vollständige Phasenbildung erfolgt bei hoher Temperatur von 453 bis 478°C, wobei hier der Vergleich von gemessenem Masseverlust (86.77%) und berechnetem Masseverlust (86.09%) wieder in guter Übereinstimmung stehen.

Für die letzte Dissoziationsstufe ist eine Anbindung der Carboxylat-Liganden an die Materialoberfläche zu vermuten, da derartige Werte in der Literatur bisher nicht beschrieben wurden. Inwiefern die Doppelbindung nun zur Stabilisierung der Oberfläche beiträgt, wurde im nächsten Schritt untersucht. Tabelle 4.3 fasst die bisherigen Ergebnisse zusammen.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der thermischen Analyse aus der Zersetzung von Eisenundecylenat. Die theoretischen Werte für eine dreistufige Zersetzung sind in der Tabelle angegeben.

Stufe	T_{Onset}	T_{Peak}	T_{End}	ΔT	Δm [%]	
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	exper.	theor.
I	219.1	255.9	272.8	53.7	32.08	30.3
$2 \text{ FeL}_3 \longrightarrow (\text{FeO})_2\text{L}_4$						
II	325	335.9	352.5	27.5	76.31	60.5
$(\text{FeO})_2\text{L}_4 \longrightarrow (\text{FeO})_2\text{L}_2$						
III	453.8	467.3	478.8	25	86.77	86.09
$(\text{FeO})_2\text{L}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$						

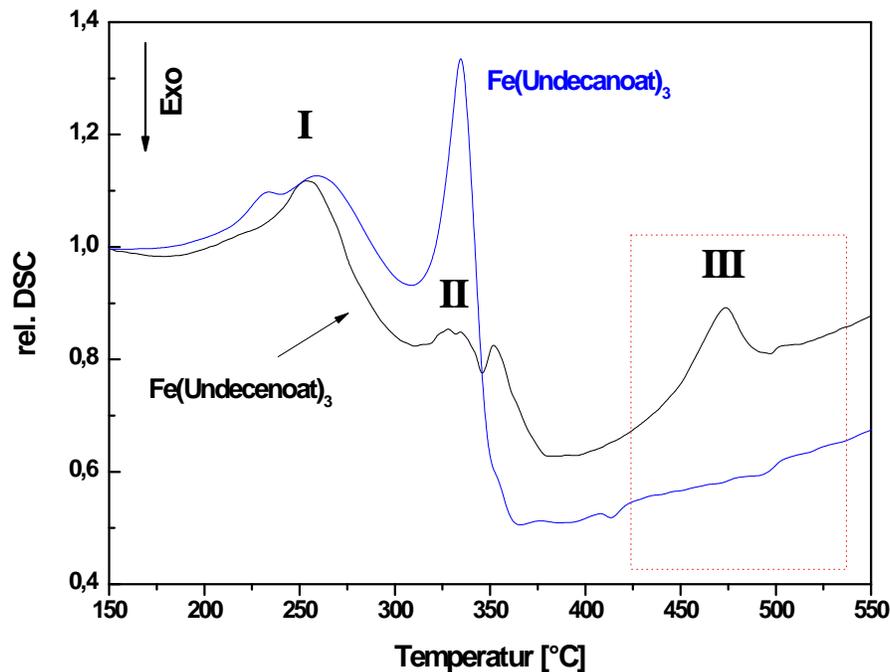


Abbildung 4.11: DSC-Kurven der Zersetzung von Eisen(III) - undecylenat und Eisen(III) - undecylat, gemessen unter 40 sscm Argon. Der endotherme Peak (III) aus der Zersetzung der Undecylenat-Vorstufe wird für die gesättigte Verbindung nicht beobachtet. Zum besseren Vergleich wurden beide Kurven normiert, so dass die DSC-Achse nur relative Werte wiedergibt.

Eine Reaktion der Doppelbindung, zum Beispiel durch thermische Polymerisation wird zumindest für die bei 360°C hergestellten Partikel nicht beobachtet (vgl. Abbildung 4.3), da für diese die Alken-Funktionalität noch nachweisbar ist. Die DSC-Kurven in Abbildung 4.11 bestätigen den Befund der gravimetrischen Analyse. Die endgültige Zersetzung wird durch einen endothermen Peak bei 470°C angezeigt, wohingegen für die gesättigte Verbindung in diesem Bereich keine signifikante Wärmetönung beobachtet wird. Die Ergebnisse der Analyse sind abschließend in Tabelle 4.4 gezeigt.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der thermischen Analyse aus der Zersetzung von Eisenundecylenat im Vergleich zur gesättigten Vorstufe Eisenundecylat

Edukt	Stufe			Δm_{ges}		R
	I	II	III	exper.	theor.	
Fe(Undecylat) ₃						
T_{Peak}	255.9	335.9	467.3			
T_{End}	272.8	352.5	478.8	86.77	86.09	0.992
Fe(Undecylenat) ₃						
T_{Peak}	260.8	335.5				
T_{End}	282.3	341.0		86.76	86.69	0.999

R = Korrelationsfaktor zwischen theoretischer und gemessener Endmasse

4.1.1 TEM-Untersuchungen Undecenylat-modifizierter Partikel und Transfer in eine Miniemulsion

In diesem Abschnitt soll die Morphologie der hergestellten Partikel und der Transfer in wässriger Lösung gezeigt werden. Ein Transfer der modifizierten Partikel in die wässrige Lösung ist vor allem für mögliche weitere Funktionalisierungsschritte notwendig, wie zum Beispiel das Aufbringen einer polymeren Hülle. Dazu wurden die Undecenylat-beschichteten Partikel in Octan gelöst und zu einer wässrigen SDS-Lösung gegeben. Durch Ultraschallbehandlung und anschließendes Abdampfen des Octans über mehrere Stunden wird eine wässrige Miniemulsion der Partikel erhalten, welche endständig mit der Sulfatgruppe des SDS besetzt sind (Abbildung 4.12).

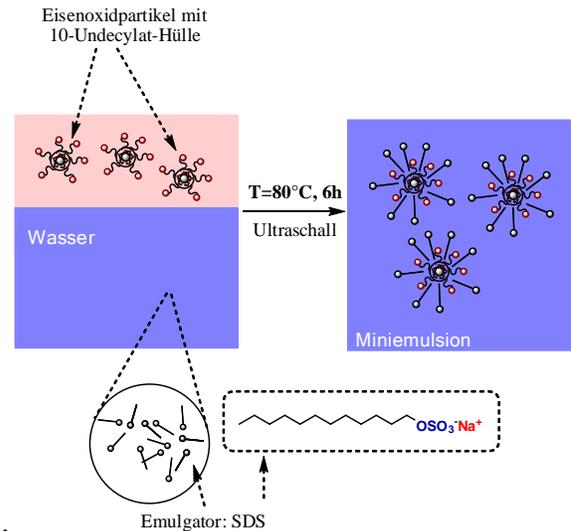


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung zum Transfer der Nanopartikel in die wässrige Lösung

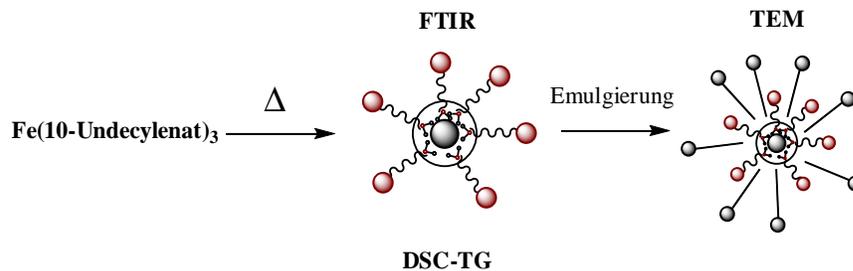


Abbildung 4.13: Arbeitsschritte zur Herstellung einer Miniemulsion 10-US modifizierter Eisenoxid - Nanopartikel.

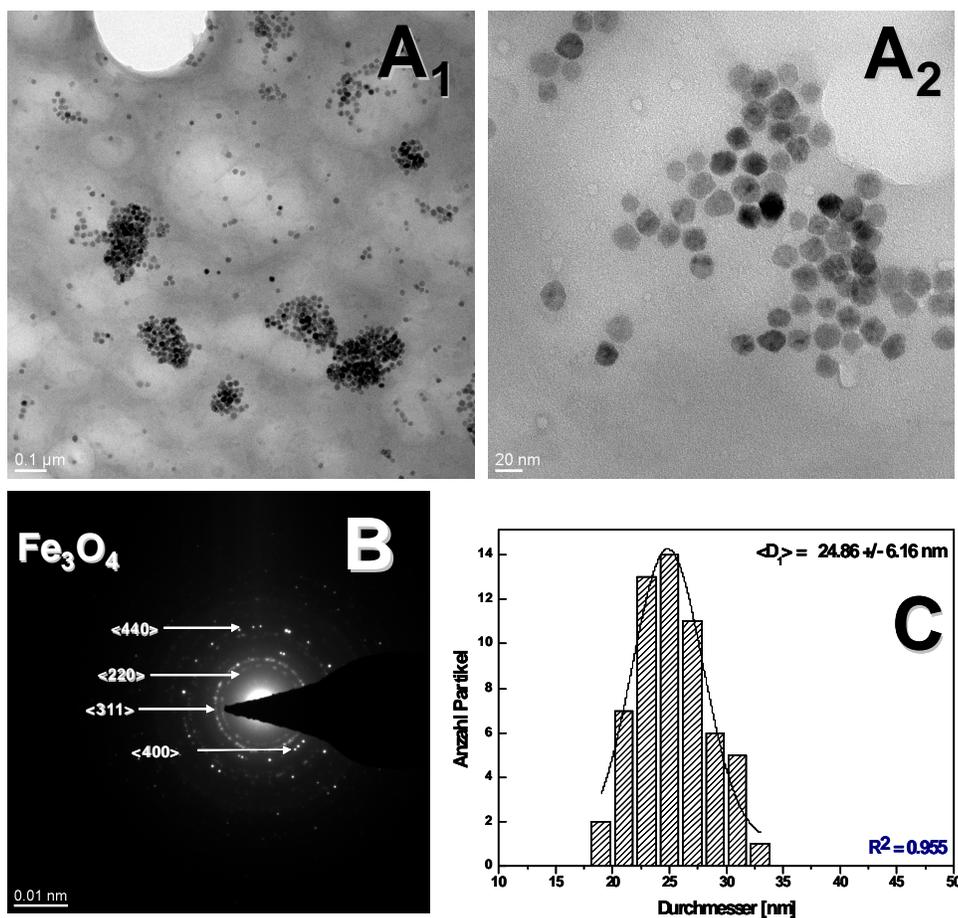


Abbildung 4.14: TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III) - Undecylenat bei 633 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen (a:1-2) Auflösungen. Ein Undecylensäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Undecylsäuremenge von 1mmol, sowie TEM-Beugungsbild mit Indizierung der stärksten Reflexe, welche magnetischer Spinellphase zugeordnet werden konnten (JCPDS-Karte Nr. 89-0691) und Histogramm mit Gauss-Fit. Die Primärpartikelgröße liegt bei 25 nm.

Eine Zusammenfassung der TEM-Ergebnisse der Eisenoxidnanopartikel in Miniemulsion ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Die Partikel liegen leicht agglomeriert vor und besitzen eine sphärische Morphologie bei einer Partikelgröße von ca. 25 ± 6.16 nm. Die größere Dispersität kann auf den geringeren sterischen Anspruch der 10-Undecylensäure (C10) verglichen mit der Ölsäure (C18) zurückgeführt werden, so

dass während der Synthese eine geringere sterische Stabilisierung erreicht werden kann. Die Größe der hergestellten Partikel liegt jedoch ebenfalls im Bereich der mit Oleaten erzielbaren Kristallitgrößen.

Das Beugungsbild, welches in Abbildung 4.14 gezeigt ist, wurde zur Identifikation der Phase genutzt. Die indizierten Reflexe konnten oxidischer Spinellphase zugeordnet werden, wobei anzumerken ist, dass es sich neben der im Bild angegebenen Magnetitphase (JCPDS-Karte Nr. 89-0691) auch um Maghemitphase handeln könnte.

4.2 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse zur Funktionalisierung von Magnetitnanopartikeln mittels Oleatmethoden besprochen. Anhand von FTIR - Untersuchungen wurde eine mögliche Struktur der Carboxylatkomplexe postuliert und das Zersetzungverhalten des Eisen - undecylenat - Komplexes mittels DSC-TG Messungen genauer untersucht. Die Ergebnisse der thermischen Analyse zeigen, dass die letzte Dissoziationsstufe, anders als bei Verwendung der gesättigten Undecylat-Vorstufe um fast 140 K später erfolgt, woraus geschlossen werden konnte, dass es möglich ist die Vinylfunktionalität im Edukt bei den gegebenen Bedingungen in das Produkt zu übertragen. Die so hergestellten Partikel wurden durch Zugabe eines Emulgators in eine stabile Miniemulsion überführt, welche für weitere Arbeiten zur Herstellung von Polymer - Eisenoxid - Kompositpartikeln genutzt werden können. Mittels TEM und Elektronenbeugung wurde eine sphärische Morphologie der Partikel bestätigt mit einer mittleren Partikelgröße von 25 nm, wobei kristalline Spinellphase durch Indizierung der Beugungsbilder identifiziert werden konnte.

4.3 Darstellung nanokristalliner TiO_2 - Stäbchen

Nanokristalline TiO_2 - Nanopartikel wurden mittels einer Heating-Up Methode hergestellt, welche auf den bisherigen Arbeiten von Cozzolie et al. und Zhang et al. aufbaut.^{276,277} Dazu wurden zunächst die Oleat- (**Ti-OLA**) und 10-Undecylenat (**Ti-UD**) - Komplexe des Titans durch Ligandaustausch von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit den freien Säuren hergestellt. Die Edukte werden dann in Tridodecylamin als koordinierendem Lösemittel vorgelegt und thermisch bei 380°C in Anwesenheit der freien Säure zersetzt. In Abbildung 4.15 sind die Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Partikel gezeigt. Unabhängig von der Methode wird vornehmlich tetragonale

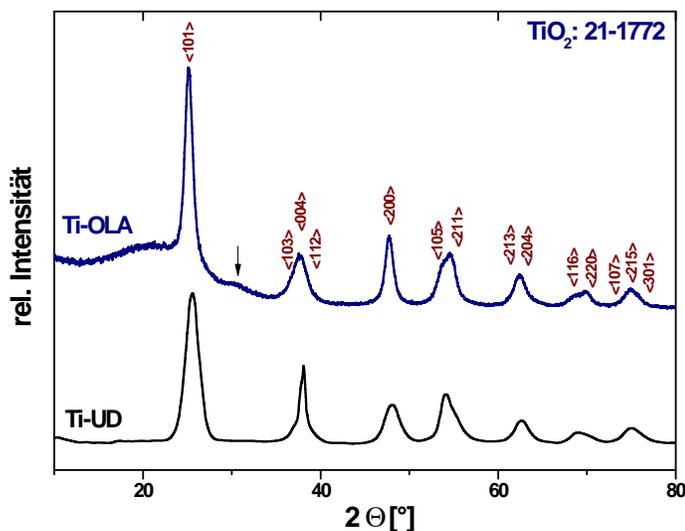


Abbildung 4.15: Röntgendiffraktogramme von TiO_2 Nanostrukturen, erhalten durch thermische Zersetzung von Ti-OLA und Ti-UD mit Tridodecylamin als hochsiedendem Lösemittel. Die Reflexe wurden anhand JCPDS-Karte 21-1772 indiziert, welche die Werte für tetragonale Anataspase wiedergeben. Der schwarze Pfeil über der blauen Kurve zeigt einen sehr breiten Reflex an, der möglicherweise für eine Verunreinigung durch Brookitphase spricht.

Anataspase anhand von Reflexlage und durch Vergleich der relativen Intensitäten identifiziert. Die Linienverbreiterung weist darauf hin, dass die dargestellten Pulver

in nanokristalliner Form vorliegen. Nach Debye-Scherrer wurde für die gut separierten $\langle 101 \rangle$ und $\langle 200 \rangle$ Reflexe die mittlere Kristallitgröße bestimmt. Diese lag für Ti-OLA bei $\langle d_1 \rangle = 14.21$ nm für Ti-UD bei $\langle d_2 \rangle = 7.83$ nm. Die TEM-Analyse der Proben ist nun in den Abbildungen 4.16 und 4.17 gezeigt.

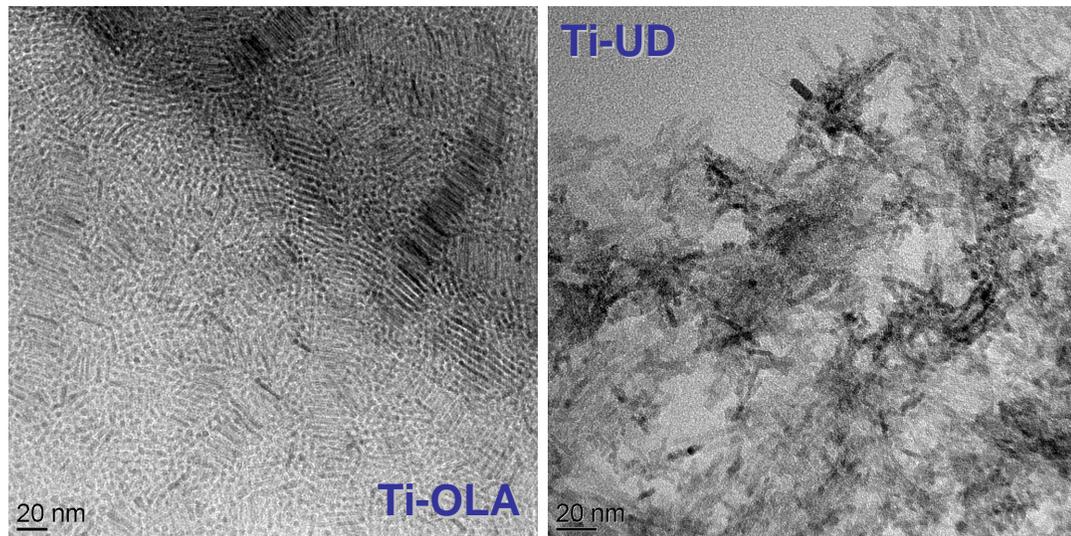


Abbildung 4.16: TEM - Aufnahmen von TiO_2 Nanorods erhalten durch Zersetzung von Titanoleat (Ti-OLA) und Titanundecenoat (Ti-UD).

Wie anhand der Kristallitgrößenberechnung für sphärische Partikel nach Debye-Scherrer zu vermuten, unterscheidet sich die Morphologie der hergestellten Partikel voneinander deutlich. In beiden Fällen werden TiO_2 Stäbchen erhalten, deren Homogenität zwischen den Proben stark schwankt. Durch Zersetzung von Ti-OLA erhält man wohldefinierte Stäbchen von ca. 30 nm Länge und einem Aspektverhältnis von etwa 1:10. Die mit Undecensäure modifizierten Pulver enthalten ebenfalls vornehmlich elongierte Strukturen, die jedoch in Größe und Homogenität stärker variieren. Abbildung 4.17 zeigt eine höher aufgelöste Aufnahme beider Proben sowie ein Beugungsbild, welches für Probe Ti-OLA wiedergegeben ist. Die inhomogenen Beugungsringe in Abbildung 4.17 ergänzen die TEM-Befunde, da die Elektronenbeugung entlang der Vorzugsrichtung zu einer größeren Beugungsintensität führt,

als entlang der energetisch ungünstigeren Achse senkrecht zur Flächennormalen. Die HRTEM Aufnahme in Abbildung 4.17 D zeigt die Kristallinität der Strukturen.

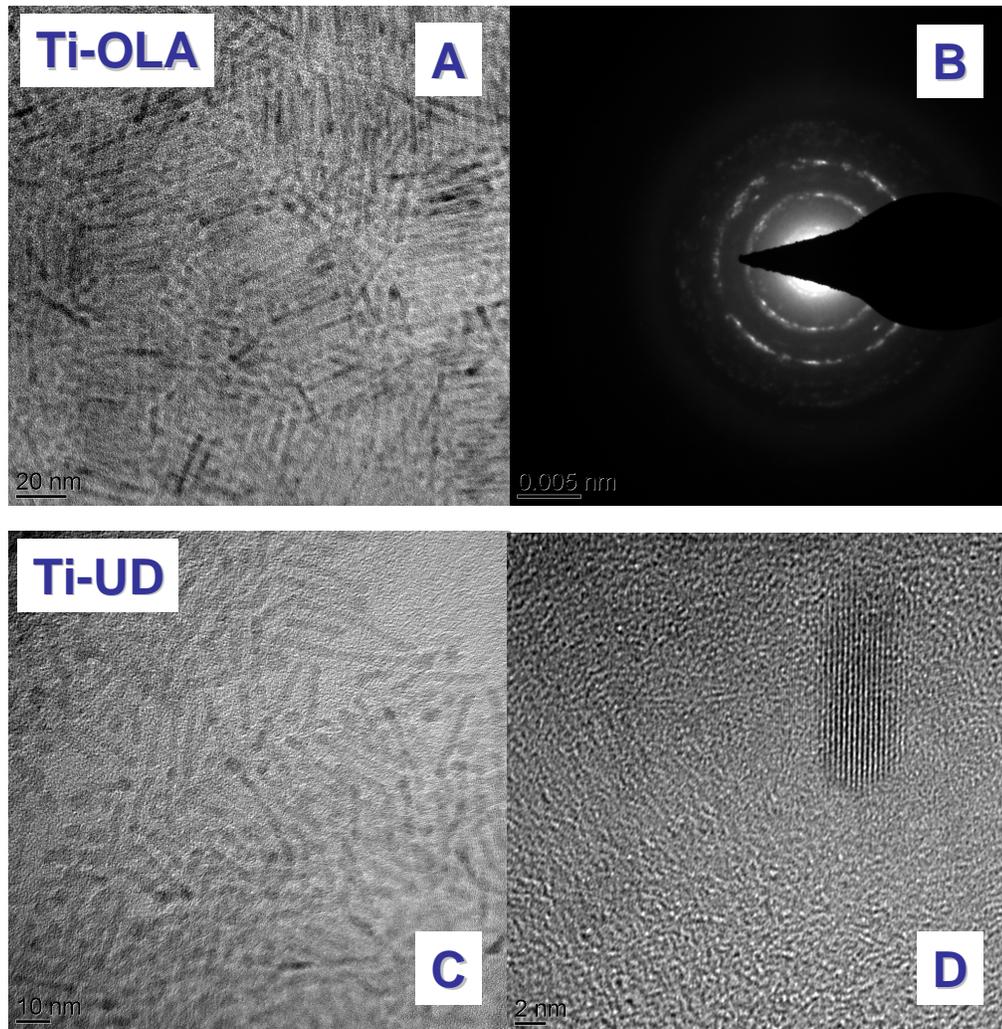


Abbildung 4.17: Hochauflösende TEM-Aufnahmen an Partikeln, enthalten nach Zersetzung von Ti-OLA (A) und Ti-UD (C,D), sowie das Beugungsbild (B) der Probe Ti-OLA. Das inhomogene Beugungsbild stützt die TEM-Befunde, welche eine anisotrope Partikelmorphologie zeigen.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass durch Zersetzung von Ti-OLA homogene Anatasstübchen mit gutem Aspektverhältnis hergestellt werden konnten. Aufgrund der geringen Dispersität ist die Bildung dicht gepackter Überstrukturen möglich,

welche anhand der Übersichtsaufnahme in Abbildung 4.18 gut zu erkennen sind.

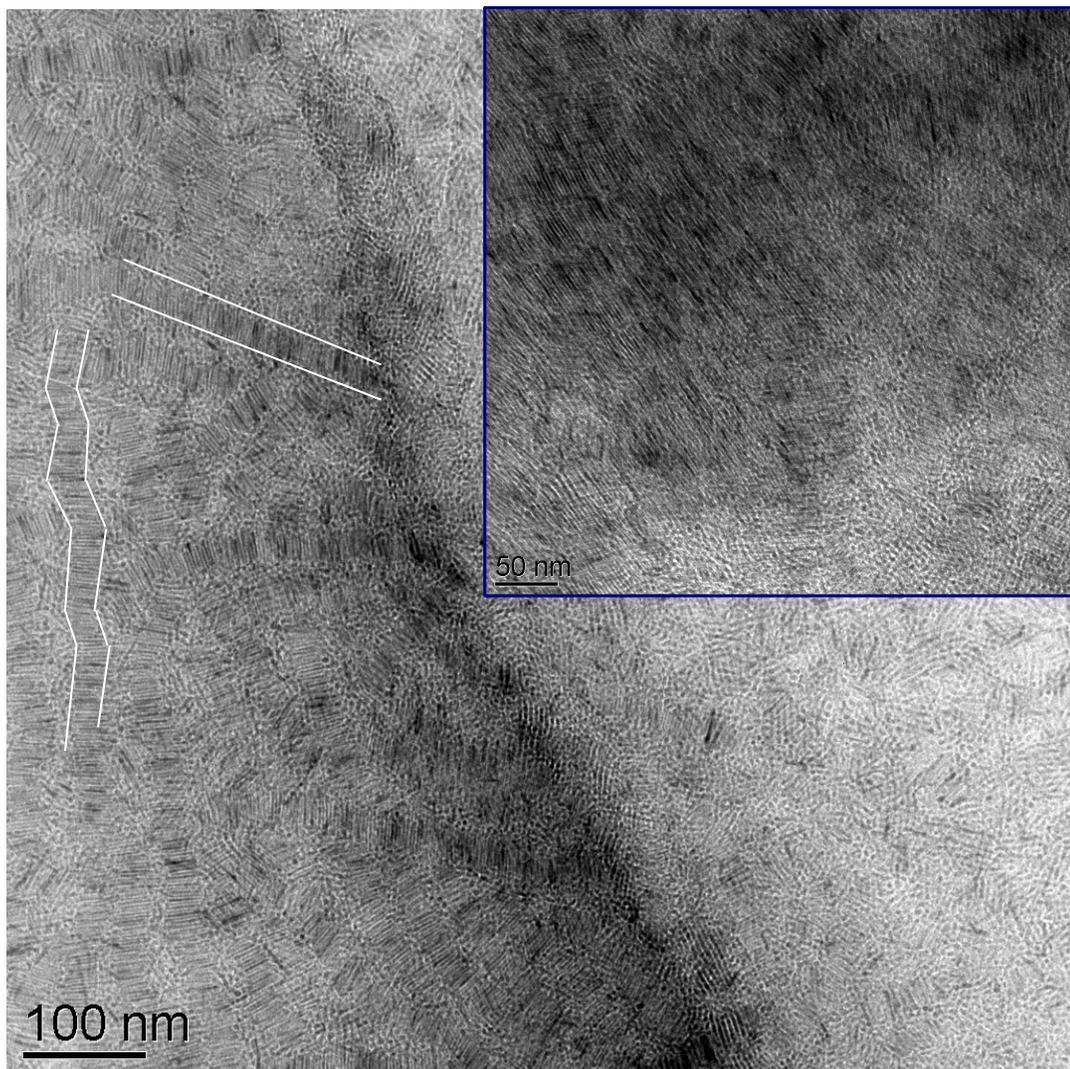


Abbildung 4.18: Übersicht-TEM Aufnahme, welche die Bildung gepackter elongierter Strukturen über eine Fläche von mehreren hundert Nanometern zeigt. Die weißen Linien in der Hauptgrafik indizieren diese beispielhaft. Das blau hinterlegete Inset zeigt einen Ausschnitt einer über die Fläche gepackten Anordnung der Stäbchen.

Zur Oberflächencharakterisierung der Oleat- und Undecylenat-modifizierten Stäbchen wurden FTIR-Spektren aufgenommen, welche in Abbildung 4.19 gezeigt sind.

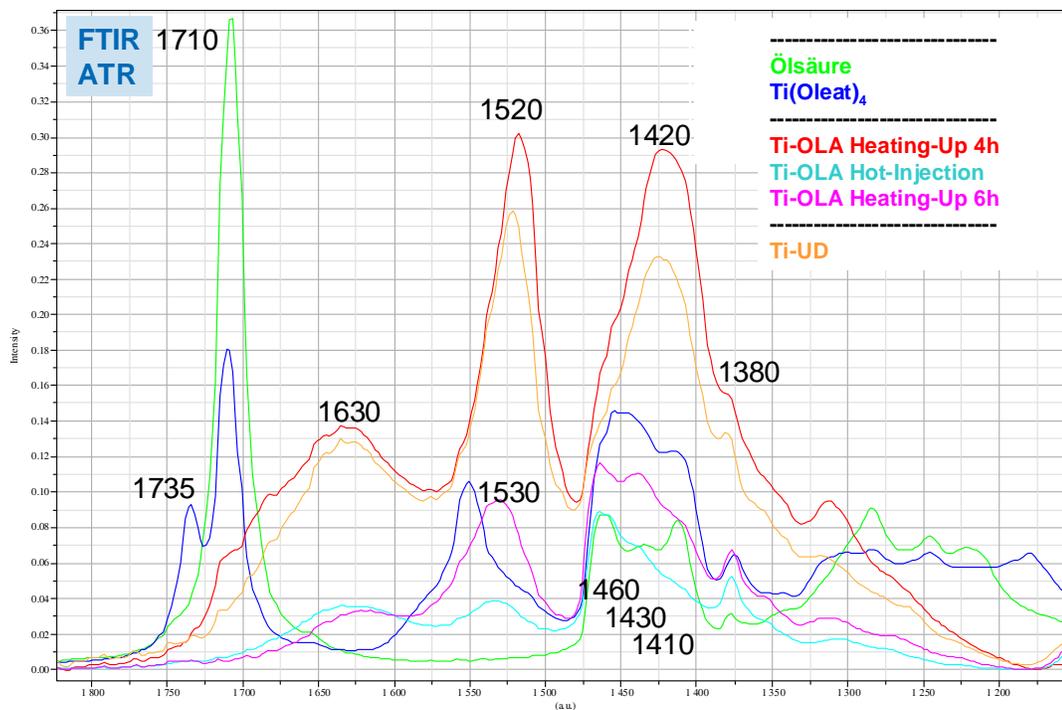


Abbildung 4.19: FTIR-Spektren im Bereich von 1800 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} für die Edukte Titanoleat (blau) und Ölsäure (grün). Die Charakterisierung mittels der Heating-Up Methode nach 4 h (rot) und 6 h (violett) sind im Vergleich zu Partikel mittels der Literaturmethode (cyan) gezeigt. Die organogene Kurve zeigt das Spektrum der Undecylenat-modifizierten Partikel.

Die grüne und blaue Kurve zeigen Ölsäure und Titanoleat als Referenzsubstanzen an. Für das Oleat lassen sich anhand der Differenz zwischen den asymmetrischen (1710 cm^{-1} , 1530 cm^{-1}) und symmetrischen (1420 cm^{-1}) C-O-Streckschwingungen der Carboxylatgruppe die wahrscheinlichsten Koordinationsmodi bestimmen. Die Grundlagen hierzu wurden im vorherigen Kapitel für die Eisencarboxylate diskutiert. Man errechnet mit $\Delta\nu_1=110\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_2=290\text{ cm}^{-1}$ hierfür zwei charakteristische Frequenzdifferenzen, welche für eine bidentate bzw. monodentate Anbindung der Oleatliganden an das Metallzentrum sprechen.

Für die umgesetzten Partikel findet man für Ti-UD und Ti-OLA die gleichen Bindungsmodi, wobei die Carboxylatgruppen die Oberfläche der Stäbchen vornehmlich ionisch (charakteristische Bande bei $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$), sowie durch bidentate und verbrückende Koordination stabilisieren.

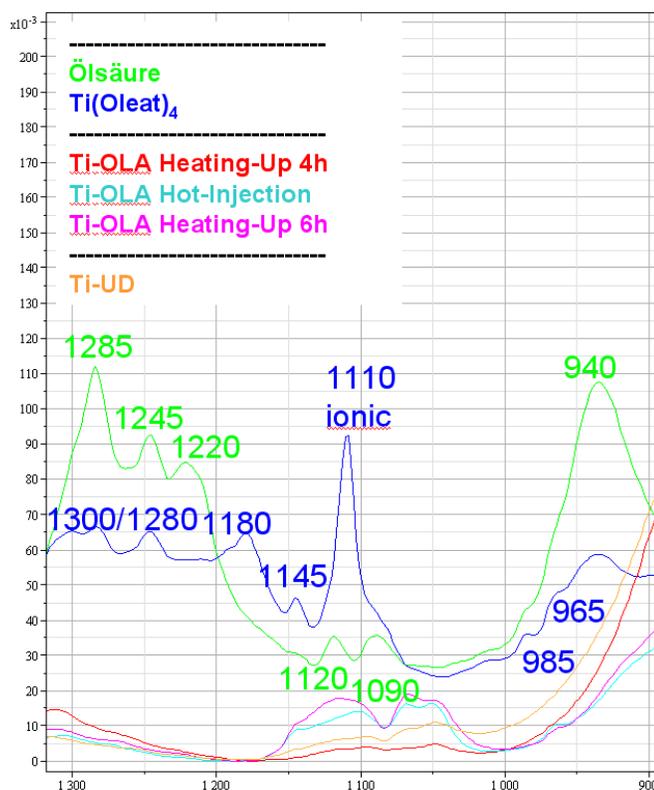


Abbildung 4.20: FTIR-Ausschnittsspektren für die Edukte Titanoleat (blau) und Ölsäure (grün). Die Charakterisierung mittels der Heating-Up Methode nach 4 h (rot) und 6 h (violett) sind im Vergleich mittels der Literaturmethode hergestellten Partikeln (cyan) gezeigt. Die orangene Kurve zeigt das Spektrum der Undecylenat-modifizierten Partikel.

Nicht zu beobachten ist die endständige Doppelbindung der 10-Undecylenatgruppe. Bis auf die Intensität findet sich kein Unterschied zwischen den Spektren der mit Ölsäure beziehungsweise mit 10-Undecensäure beschichteten Partikel. Aufgrund der Komplexität und Vielfalt der beobachteten Schwingungsübergänge ist hier eine genaue Identifizierung der einzelnen Schwingungsbanden schwierig. Somit sind weitere

Untersuchungen wie XPS-Messungen nötig um die Anbindung der bifunktionellen Carbonsäure an die Anatasoberfläche genauer zu überprüfen.

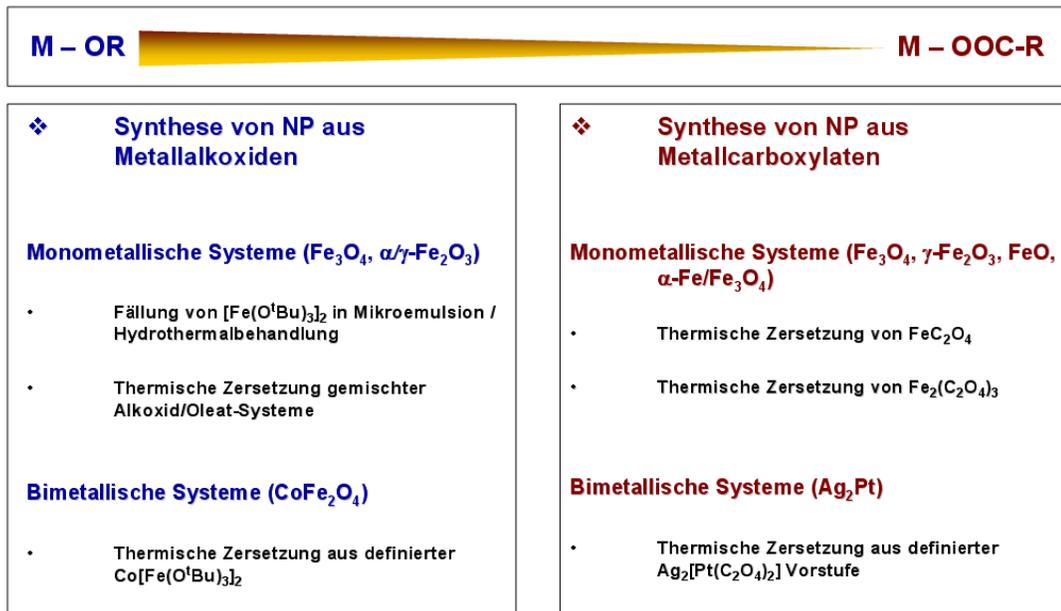
4.3.1 Zusammenfassung

Im behandelten Kapitel wurde besprochen wie ausgehend von Titancarboxylaten Anatas-Nanostäbchen mittels einer vereinfachten Aufheizmethode erhalten werden konnten. Im Falle der sterisch anspruchsvolleren Ölsäure konnten kristalline Stäbchen mit definiertem Aspektverhältnis erhalten werden. Die Länge der Stäbchen lag bei 20-30 nm bei einer Dicke von 2-4 nm. Für Undecensäure wurden ebenfalls Stäbchen erhalten, allerdings mit erhöhter Dispersität. In allen Fällen waren die Produkte kristallin, was mittels XRD nachgewiesen wurde. Anders als für die Eisen-Undecylenat-Komplexe gelang der Nachweis der Doppelbindung auf der Partikeloberfläche nicht, weshalb hierzu weitere Untersuchungen notwendig sind. Des Weiteren besteht noch Optimierungsbedarf hinsichtlich der Partikelsynthese um das Aspektverhältniss durch Variation der Parameter gezielt einstellen zu können.

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung oxidischer und metallischer Phasen ausgehend von Metallalkoxiden und Metallcarboxylaten. Der Ansatz beruht auf der Entwicklung gut zugänglicher Vorstufen, welche in der Flüssigphase zersetzt werden können und die kontrollierte Synthese fester Phasen ermöglichen. Im Verlauf der Arbeit wurden unterschiedliche Metall-Ligand Reaktivitäten getestet und deren Applikationspotential evaluiert, indem anstatt der stark basischen Metallalkoxid-Komplexe zunehmend Metallcarboxylate zum Einsatz kamen.

In einem ersten Schritt wurden Eisenoxidpartikel durch Hydrolyse des monometallischen $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ in w/o-Mikroemulsion und anschließende Hydrothermalbehandlung im Temperaturbereich von 175 - 250°C hergestellt. Je nach Reaktionsführung konnten Maghemit, Magnetit und Haematit in kristalliner Phase erhalten werden. Der Zusatz von CTAB als Co-Emulgator führte zur Bildung hexagonaler Haematitpartikel mit Größen zwischen 50 und 200 nm, während durch Zugabe von Hydrazin als Reduktionsmittel in stöchiometrischer Menge 15-30 nm große sphärische Magnetitpartikel erhalten wurden, deren Phase mittels Mössbauerspektroskopie bestätigt wurde. In nichtionischer Emulsion mit Brij 30 beziehungsweise bei Zusatz von



DBS als anionischem Co-Emulgator wurde eine bimodale Verteilung von Magnetitpartikeln beobachtet. Die Größe der kleineren (sphärischen) Partikel lag für beide Systeme bei $d_1=10$ nm, während eine zweite Partikelphase mit kubischer oder plättchenartiger Morphologie im Größenbereich von 20-100 nm gefunden wurde. Zusätzlich wurde der Einfluss der Behandlungstemperatur auf die Kristallinität der erhaltenen Pulver untersucht, wobei ein Anstieg der Kristallitgröße von 10 nm (200°C) auf 24 nm (250°C) festgestellt werden konnte. Mittels hochauflösender TEM-Aufnahmen und Williamson-Hall Methode wurde für alle bei $T > 175^\circ\text{C}$ hergestellten Pulver eine hohe Kristallinität bei gleichzeitig nur geringer Verspannung von maximal 0.7% bestätigt.

Nach Herstellung verschiedener $[\text{Fe}(\text{OtBu})_3]_2$ / OLA Gemische wurden diese hinsichtlich ihres thermisches Zersetzungsverhaltens untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich für unterschiedliche Gemischzusammensetzungen eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur ergibt, welche mit dem Oleatanteil korreliert. Je höher der Oleatanteil, desto höher die Zersetzungstemperatur des Gemisches. Somit ist

durch Einstellung der Vorstufenzusammensetzung eine gezielte Steuerung der Zersetzungstemperatur in einem Bereich 213 - 309 °C von ca. 90 K möglich. Im Folgenden wurde eine Partikelsynthese ausgehend von den verschiedenen Vorstufenzusammensetzungen etabliert und die erhaltene Partikelmorphologie, -größe und -phase mittels TEM und Pulverröntgendiffraktometrie bestimmt. Es konnten Partikel mit mittleren Größen zwischen 10 und 30 nm durch Variation von Vorstufenzusammensetzung und Zersetzungstemperatur hergestellt werden. Die Dispersität der Systeme lag im Bereich zwischen 25 und 11%. Abschließend wurde eine 1,2-Dodecandiol / Ölsäure Vorstufe hergestellt, welche bei 340°C die Herstellung nahezu monodisperser Partikel ermöglicht.

Weiterhin wurde die magnetische Phasenbildung ausgehend vom bimolekularen Alkoxid $[Fe(O^tBu)_3]_2$ untersucht. Durch Einbettung und Hydrolyse mit unterschiedlichen Mengen Wasser konnte der Übergang vom rein paramagnetischen Alkoxid zum kristallinen Ferrihydrit gezeigt werden. Magnetisierungsmessungen bei konstanter Temperatur und konstantem Feld zeigten die Ausbildung magnetischer Domänen geringer Größe. Die Ergebnisse werden durch Mössbauerspektroskopie und XRD-Resultate gestützt.

Daraufhin wurde die Herstellung von $CoFe_2O_4$ Nanopartikeln durch thermische Zersetzung einer heterobimetallischen Vorstufe $CoFe_2(O^tBu)_8$ beschrieben und mit über das dual-source Konzept erhaltenen Nanopartikeln verglichen. Die erhaltenen Pulver wurden mittels Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenspektroskopie untersucht. Die Zersetzung der einzelnen Vorstufen wurde mittels DSC/TG – Messungen untersucht und diskutiert. Im Falle der $CoFe_2(O^tBu)_8$ - Vorstufe konnten Partikel mit einer Größe von ca. 6 nm Größe hergestellt werden. Die erhaltenen Phasen wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert, das Reflexpro-

fil konnte phasenreinem CoFe_2O_4 zugeordnet werden. Die Bildung von Nebenphasen wurde nicht beobachtet. Für ein Gemisch zweier Vorstufen wurde eine bimodale Partikelgrößenverteilung erhalten und anhand von DSC / TG Messungen aufgrund eines unterschiedlichen Zersetzungsverhaltens der Einzelkomponenten erklärt. Im Allgemeinen muss die Synthese jedoch weiter optimiert werden, um speziell die Dispersität der hergestellten Partikel noch deutlich zu reduzieren. Dies könnte zum Beispiel durch Einführung zusätzlicher Diol - und Oleatgruppen in die Ausgangsverbindung realisiert werden. Hierdurch könnten eine homogenere Keimbildung und Partikelstabilisierung erreicht werden.

Weiterhin wurde die Bildung oxidischer und metallischer Nanopartikel des Eisens untersucht. Bei hohen Temperaturen oder durch Zusatz von TMAO als Oxidationsmittel konnten ausgehend von $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ als eisenhaltige Vorstufe nahezu monodisperse Partikel erhalten werden, welche sich zu Monolagen und 3D- Überstrukturen anordnen ließen. Des Weiteren wurde die Phasenbildung auf Basis der zweiwertigen Eisenstufe FeC_2O_4 bei Zusatz von TMAO untersucht. TEM - Untersuchungen zeigten, dass verglichen mit Syntheseansätzen ohne Verwendung von TMAO, bei Zusatz von Oxidationsmittel weniger disperse Systeme erhalten werden konnten. Zusätzlich wurde der Einfluss der Behandlungszeit auf die Qualität und -phase der dargestellten Pulver untersucht. Eine vollständige Zersetzung von FeC_2O_4 wurde für Behandlungszeiten im Bereich von 90 min ermittelt, während bei $t \leq 40$ min unzersetzte kristalline Oxalatvorstufe mittels Röntgendiffraktion nachgewiesen werden konnte. Bei einer Zersetzungstemperatur von 400°C in Tridodecylamin als hochsiedendem Lösemittel wurden schließlich kubische Partikel erhalten, welche anhand von Elektronenbeugungsexperimenten vornehmlich metallisches Eisen und geringere Mengen an oxidischer Phase enthielten. Zur Bestimmung der genauen Zusammen-

setzung dieser Partikel, sowie für Aussagen zum Bildungsmechanismus sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig. Hierzu gehören EELS-, in-situ XRD-Messungen zur Phasenbildung, sowie Mössbauerspektroskopische Messungen zur Ermittlung des Anteils an oxidischer und metallischer Phase.

Das anschließende Kapitel beschäftigt sich schließlich mit der Verwendung einer bimetallic Oxalatvorstufe zur Darstellung nanoskaliger Legierungspartikel des Systems Ag-Pt durch thermische Zersetzung der bimetallic Vorstufe $\text{Ag}_2\text{Pt}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Temperaturen zwischen 150°C und 260°C und Zersetzungszeiten zwischen 5 bis 90 min.

Die Zusammensetzung der Partikel wurde mittels EDX-Analyse ermittelt, man erhält ein Elementverhältnis, welches sehr gut mit dem in der Ausgangsverbindung vorhandenen Ag:Pt-Verhältnis von 1:2 übereinstimmt. Die thermische Analyse zum Zersetzungsverhalten der Ausgangsverbindung macht einen zweistufigen Zersetzungsmechanismus der Ausgangsverbindung wahrscheinlich. Dabei wird zunächst die Bildung von Silberkeimen angenommen, die mit fortschreitendem Prozessverlauf die Bildung des Kompositmaterials aus der Vorstufe heraus katalysieren. TEM - Analysen zeigen bei allen Temperaturen kristalline Nanopartikel mit Primärpartikelgrößen von ca. 9 nm. Darüber hinaus findet man in der Mehrzahl der Proben Keime von wenigen Nanometer Größe (1 - 2nm). UV-Vis Messungen in Abhängigkeit von der Zersetzungsdauer zeigten eine Verschiebung der Plasmonenbande von anfangs 424 nm hin zu 354 nm, wofür die Bildung von Ag_2Pt Kompositpartikeln diskutiert wurde. Die Phasenbestimmung mittels Pulverröntgendiffraktion ermöglicht die Identifizierung von Pulvern, welche eine Gitterkonstante aufweisen, die mit $a=3.995 \text{ \AA}$ für Temperaturen von $T > 180^\circ\text{C}$ zwischen der von Platin und Silber liegt.

Im Anschluss an die Entwicklung kontrollierter Partikelsynthesen wurde eine eingestellte Oberflächenfunktionalisierung oxidischer Nanopartikel mit einer endständigen Doppelbindung durch Zersetzung von Undecylenat - Komplexen vorgenommen. Anhand von FTIR-Untersuchungen wurde eine mögliche Struktur der verwendeten Carboxylatkomplexe postuliert und das Zersetzungsverhalten des Eisen-undecylenat Komplexes mittels DSC-TG Messungen genauer untersucht.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse zeigen, dass die letzte Dissoziationsstufe, anders als bei Verwendung der gesättigten Undecylat-Vorstufe um fast 140 K später erfolgt, woraus geschlossen werden konnte, dass es möglich ist die Vinylfunktionalität im Edukt bei den gegebenen Bedingungen in das Produkt zu übertragen. Die so hergestellten Partikel wurden durch Zugabe eines Emulgators in eine stabile Miniemulsion überführt, welche für weitere Arbeiten zur Herstellung von Polymer-Eisenoxid Kompositpartikeln genutzt werden können. Mittels TEM und Elektronenbeugung wurde eine sphärische Morphologie der Partikel bestätigt mit einer mittleren Partikelgröße von 25 nm, wobei kristalline Spinellphase durch Indizierung der Beugungsbilder identifiziert werden konnte.

Abschließend wurde gezeigt wie ausgehend von Titancarboxylaten Anatas - Nanostäbchen mittels einer vereinfachten Aufheizmethode erhalten werden konnten. Im Falle der sterisch anspruchsvolleren Ölsäure konnten kristalline Stäbchen mit definiertem Aspektverhältnis erhalten werden. Die Länge der Stäbchen lag bei 20 - 30 nm bei einer Dicke von 2-4 nm. Für Undecensäure wurden ebenfalls Stäbchen erhalten, allerdings mit erhöhter Dispersität. In allen Fällen waren die Produkte kristallin, was mittels XRD nachgewiesen wurde.

Anders als für die Eisen-Undecylenat-Komplexe gelang der Nachweis der Doppelbindung auf der Partikeloberfläche nicht, weshalb hierzu weitere Untersuchun-

gen notwendig sind. Des Weiteren besteht noch Optimierungsbedarf hinsichtlich der Partikelsynthese, um das Aspektverhältniss durch Variation der Parameter gezielt einstellen zu können.

Kapitel 6

Experimentaltteil und Analysemethoden

6.1 Messmethoden

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für alle diskreten Systeme, die kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes versagen die herkömmlichen optischen Methoden, da diese die Strukturen nicht mehr abbilden können und Beugungseffekte auftreten. Da Elektronen eine kürzere Wellenlänge als das Licht besitzen, können Nanostrukturen mittels TEM-Methoden abgebildet werden. Elektronenmikroskop und Lichtmikroskop besitzen prinzipiell den selben schematischen Aufbau, wobei statt der Lichtquelle im Elektronenmikroskop eine Elektronenquelle genutzt wird, die Elektronen erzeugt, welche mit Spannungen zwischen 60 und 200kV beschleunigt werden. Da Elektronen als Elementarteilchen eine Masse besitzen, benötigt man im Elektronenmikroskop ein Hochvakuum, welches die Ablenkung durch Zusammenstöße der Elektronen mit Gasteilchen minimiert. Bessere Auflösung wird durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung erreicht, da nach De-Broglie die Wellenlänge umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit des Teilchens ist. Eine Bildgebung im Elektronenmikroskop erreicht man mittels Beugung. Trifft

der Elektronenstrahl auf Materie, so wird dieser gebeugt und man erhält auf dem Schirm ein Bild, das prinzipiell Unterschiede in Probendicke und Elektronendichte der Substanz darstellt. Die TEM-Aufnahmen wurden an einem JEM 200 CX Transmissions-Elektronen-Mikroskop der Firma Philips angefertigt.

Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Als Standardmethode zur Charakterisierung kristalliner Materialien dient die Röntgen(pulver)diffraktometrie. Beim Auftreffen eines Röntgenstrahls auf ein Atom wird dieser vereinfacht dargestellt in alle Richtungen gebeugt. An den Netzebenen eines Kristalls allerdings wird monochromatische Röntgenstrahlung unter bestimmten Bedingungen reflektiert, beziehungsweise beobachtet man, dass bestimmte Strahlungsanteile unter bestimmten Bedingungen durch den Kristall abgelenkt werden. Für diese nach William Bragg benannte Beziehung gilt:

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

Die Bragg-Gleichung verknüpft dabei den Abstand d der Netzebenen im kristallinen Festkörper mit der Wellenlänge der eingestrahnten Röntgenstrahlung und dem Einfallswinkel θ zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene. n ist dabei eine natürliche Zahl. Nur bei Erfüllung der Bragg-Beziehung wird der Röntgenstrahl in Analogie zur Lichtoptik reflektiert (obwohl es sich um ein Beugungsphänomen handelt) und man kann mit einem Detektor die Lage der Bragg-Peaks detektieren, welche Informationen über die Lage der Gitterebenen im Kristall ermöglicht. Die Röntgendiffraktometrie kann genutzt werden, um Mikrospannungen im Material zu detektieren, welche eine Peakverbreiterung (Integrale Halbwertsbreite) zur Folge haben. Alle Diffraktogramme wurden an einem Siemens D500 Diffraktometer der

Firma Siemens bei Raumtemperatur aufgenommen. Da sich aus den Versuchen meist geringe Probenmengen ergaben wurden die Proben in wenig Toluol oder Wasser re-dispergiert und als Film auf einem reflexlos geschnittenen Si-Einkristall aufgebracht. Als Röntgenquelle wurde monochromatische $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung verwendet und bei konstantem Einfallswinkel von 0.5° beziehungsweise 1° zwischen Röntgenröhre und Probe gemessen. Im Falle der Ferrihydrit-Proben wurden die Messungen an einem PW-1140 Diffraktometer der Firma Philips unter Verwendung von $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommen.

Thermische Analyse

Unter dem Begriff thermische Analyse versteht man eine Vielzahl von Methoden, welche genutzt werden können, um das Verhalten eines physikalischen Systems als Funktion seiner Temperatur darzustellen. Die dabei gewonnenen Informationen können zum Beispiel genutzt werden, um das thermische Zersetzungsverhalten von Materialien im Rahmen der Materialsynthese zu beobachten und die Reaktionsführung in dieser Hinsicht zu optimieren. Da die Temperatur die Hauptvariable dieser Analysemethoden darstellt, wird das zu untersuchende System einem festgelegten Temperaturprogramm unterworfen, bei dem das System mit einer bestimmten Heizrate aufgeheizt oder abgekühlt wird. Auf isotherme Methoden, die das Verhalten bei einer festen Temperatur untersuchen, soll hier nicht weiter eingegangen werden. Folgende Verfahren wurden im Rahmen dieser Arbeit genutzt:

Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

oder Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK) Der englische Begriff wird weitaus häufiger verwendet und soll daher auch in dieser Arbeit genutzt werden. Die DSC bezeichnet ein Verfahren bei dem anders als bei der Differenz-Thermoanalyse

(DTA) die Enthalpieänderung (dH) einer Probe direkt gemessen werden kann und nicht indirekt über die Temperaturänderung (dT).

Thermogravimetrie (TG) Die Thermogravimetrie liefert Informationen über die Gewichtsänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und für isotherme Methoden von der Behandlungszeit. Mittels Infrarotspektroskopie (IR) und Massenspektroskopie (MS) können die während der thermischen Behandlung freiwerdenden flüchtigen Verbindungen identifiziert werden, was Rückschlüsse auf den Zersetzungsmechanismus während der Phasenbildung zulässt.

Die thermische Analyse wurde an einem *Simultaneous Thermal Analyzer* STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch durchgeführt, welcher mit Inertgas (Stickstoff, Argon) und synthetischer Luft betrieben werden kann. Gewöhnlich wurden Flüsse zwischen 10 und 50 sscm (standard square cubic centimeter = ml) eingestellt. Als Tiegelmaterial wurden Aluminiumtiegel verwendet, welche sich in eine Handschuhbox kaltverschweißen ließen, um auch feuchtigkeit- und luftempfindliche Proben zu messen. Standardmäßig wurde, wenn nicht anderslautend ausgeführt, im Temperaturbereich zwischen 35-600°C gemessen.

CHN-Analyse

CHN-Analysen wurden an einem CHN-Analysator RC 412 der Firma LECO durchgeführt.

Magnetische Messungen

Mössbauer-Spektroskopische Aufnahmen wurden an einem konventionellen Mössbauerspektrometer in Transmissiongeometrie mit einer ^{57}Co -Quelle (50mCi) in einer Rh-Matrix zwischen 4.2K und Raumtemperatur durchgeführt. Hyperfeinfeldparameter

wie Isomerenverschiebung und Quadrupolaufspaltung wurde mit der Analysensoftware NORMOS durchgeführt. Als Standard zur Kalibrierung der Isomerenverschiebung und der Geschwindigkeit wurde α -Fe bei 296 K gemessen.

SQUID-Messungen wurden an einem SQUID MPMS-xl Magnetometer der Firma Quantum Design durchgeführt. Zero-field-cooled (ZFC) und Field-cooled (FC) Kurven wurden zwischen 5 und 300 K aufgenommen mit einem angelegten Feld $H_{FC} = 100Oe$. Die Kurven wurden erhalten, indem die Probe zuerst von Raumtemperatur ohne Anlegen eines Feldes (ZFC) auf die Minimaltemperatur von 5 K heruntergekühlt wurde. Danach wurde das Magnetfeld eingeschaltet und die Magnetisierung bis zu einer Temperatur von 300 K gemessen. Nach Messung des letzten Punktes wurde die Probe erneut bei angelegtem Feld heruntergekühlt bis zu einer Temperatur von 5 K um die entsprechenden MxT-Kurven zu erhalten. Frequenzabhängige Messungen der AC-abhängigen magnetischen Suszeptibilität wurden bei Frequenzen zwischen $0.01Hz < f < 1500Hz$ und einem Feld zwischen $1 - 4Oe$ durchgeführt.

6.2 Allgemeine Arbeitstechniken und Methoden

Hier werden die Synthesen der untersuchten Nanopartikelsysteme beschrieben. Zunächst erfolgt die Beschreibung zur Herstellung der Vorstufen, gefolgt von der Partikelsynthese aufbauend auf diesen Vorstufen. Abschließend wird die Oberflächenmodifikation der synthetisierten Partikel behandelt. Die Herstellung der hydrolyseempfindlichen Alkoxidvorstufen erfolgt mittels modifizierter Schlenk-Technik unter Schutzgas. Die verwendeten Lösemittel wurden, falls nicht gesondert erwähnt, vorher destilliert und mittels Standardmethoden getrocknet. Die Aufbewahrung der wasserfreien Lösemittel erfolgte unter Natriumdraht beziehungsweise Molsieb (3 \AA).



Abbildung 6.1: Aufnahme einer modifizierten Stock'schen Vakuum- und Inertgasapparatur

6.3 Vorstufen zur Herstellung oxidischer Partikel

$\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

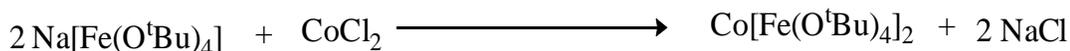
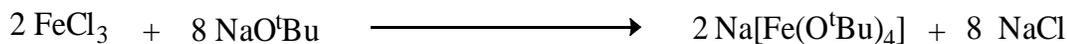


Die Synthese von $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ wird durch Salzeliminierungsreaktion zwischen einem Moläquivalent FeCl_3 und drei Moläquivalenten NaO^tBu realisiert. 17.20g FeCl_3 (0.106 mol) werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit 50ml wasserfreiem THF aktiviert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der so entstandenen Suspension wird eine Lösung von 30.57g NaO^tBu (0.318 mol) in 300ml THF zugegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird weitere 48h bei 60°C gerührt und das entstandene NaCl von der tiefgrünen Lösung abfiltriert. Nach Abdestillieren des Lösemittels wird der erhaltene gelb-grüne Rückstand im Vakuum (10^{-2} Torr) sublimiert und man erhält 23.4g grünes dimeres Eisenbutoxid $[\text{Fe}(\mu - \text{O}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ in Form eines kristallinen Pulvers in 80%iger Ausbeute.

$\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_x(\text{OLA})_y$

Heteroleptische Eisenalkoxide wurden aufgrund der hohen Basizität der tert-Butoxid-Liganden mittels Säure-Base-Reaktion hergestellt. Hierzu werden 2.75g $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (10 mmol) in 50ml wasserfreiem Toluol gelöst. Zu der tiefgrünen Lösung wird einer Lösung der entsprechenden Menge Ölsäure in 10ml Toluol zugetropft, worauf sich je nach Grad der Umsetzung die Lösung von grün nach rot bzw. rot-braun verfärbt. Nach Zugabe wird die Reaktionslösung über Nacht bei 80°C erhitzt und der entstandene Alkohol, sowie das Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Nach Trocknen im Vakuum (10^{-2} Torr) erhält man das Produkt in Form eines rot-braunen Öls in 95% Ausbeute.

Co[Fe(O^tBu)₄]₂

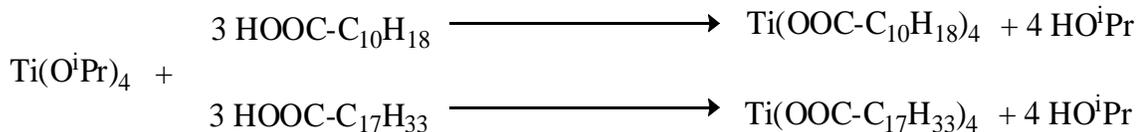
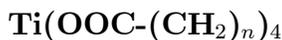


10.00g FeCl₃ (0.0617 mol) werden mit 50ml wasserfreien THF aktiviert und mit 27.67 g KO^tBu (0.2466 mol) in einer Mischung aus 100ml THF und 300ml Toluol vereint und 48h bei 60°C zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Man erhält nach Abdestillieren des Lösemittels K[Fe(O^tBu)₄], welches in 250ml Toluol gelöst wird. Durch Zugabe der so hergestellten Lösung zu einer Suspension von 4g CoCl₂ (0.0308 mol) in 50ml Toluol erhält man nach 12h erhitzen bei 60°C den paramagnetischen Komplex. Die Farbe der Lösung wechselt von grün-braun nach violett. Nach Abtrennen des entstandenen KCl durch Filtration und Abziehen des Lösemittels unter Vakuum wird der Rückstand mittels Sublimation(125°C, 10⁻² Torr) gereinigt und man erhält den heterobimetallischen Komplex in Ausbeuten bis zu 70%.

Ag₂[Pt(C₂O₄)₂] · 2 H₂O

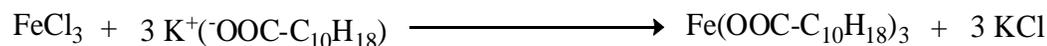


200mg K₂[Pt(C₂O₄)₂] · 2 H₂O (412.3 μmol) werden in 6ml Wasser bei 65°C gelöst. Durch langsames Zutropfen von 140mg Silbernitrat (824.6 μmol) in 4ml Wasser erhält man das Produkt in Form eines grün-gelben Niederschlags in quantitativer Ausbeute. Der Niederschlag wird mehrmals mit Eiswasser gewaschen, in Ethanol suspendiert, abfiltriert und über Nacht bei 45°C im Hochvakuum getrocknet.



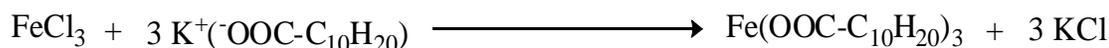
Die Herstellung der Titancarboxylate erfolgt durch Ligandaustausch und Säure-Base-Reaktion von Titan(IV)-iso-propylat (TIP) mit dem entsprechenden 4molaren Überschuss an Carbonsäure. In einer typischen Reaktion werden 3 ml TIP (10 mmol) in 10ml absolutem Toluol gelöst und innerhalb einer Stunde unter Schutzgas zu einer Lösung von 7.375 g Undecensäure (40 mmol) in 100ml Toluol getropft. Danach wird über Nacht bei 100°C gerührt um den entstandenen Alkohol zu entfernen und das Lösemittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Man erhält das Produkt in Form einer blass gelben Flüssigkeit.

Alternative Wege zum Up-Scaling der Eisencarboxylatsynthese

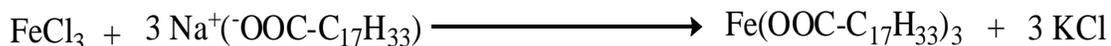


10.00g 11-Undecensäure (0.0543 mol) werden in 50ml Wasser suspendiert und mit 3.04 g KOH (0.0543 mol) umgesetzt. Zu der frisch bereiteten Carboxylat-Lösung wird langsam eine Lösung von 2.934 g FeCl₃ (0.0181 mol) in 20 ml hinzugegeben. Nach Zugabe des FeCl₃ beobachtet man die Ausfällung des tiefroten Eisencarboxylates. Danach wird bei 80°C für 4h erhitzt um die Fällung abzuschließen. Danach werden 50ml an Hexan hinzugefügt und für weitere 90min zum Rückfluss erhitzt. Dabei löst sich das lipophile Produkt in der organischen Phase, welche nach Beendigung der

Reaktion mit einem Scheidetrichter abgetrennt wird. Im Anschluss wird die organische Phase dreimal mit je 10ml destilliertem Wasser ausgeschüttelt und über MgSO₄ über Nacht getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknung bei 80°C im Vakuum erhält man das Produkt in Form eines zähflüssigen öligen Rückstandes.



Fe(OOC-C₁₀H₂₀)₃ 10.00g 11-Undecansäure (0.0537 mol) werden in 50ml Wasser suspendiert und mit 3.01 g KOH (0.0537 mol) umgesetzt. Zu der frisch bereiteten Carboxylat-Lösung wird langsam eine Lösung von 2.902 g FeCl₃ (0.0179 mol) in 20 ml hinzugegeben. Nach Zugabe des FeCl₃ beobachtet man die Ausfällung des tiefroten Eisencarboxylates. Danach wird bei 80°C für 4h erhitzt um die Fällung abzuschließen. Danach werden 50ml an Hexan hinzugefügt und für weitere 90min zum Rückfluss erhitzt. Dabei löst sich das lipophile Produkt in der organischen Phase, welche nach Beendigung der Reaktion mit einem Scheidetrichter abgetrennt wird. Im Anschluss wird die organische Phase dreimal mit je 10ml destilliertem Wasser ausgeschüttelt und über MgSO₄ über Nacht getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknung bei 80°C im Vakuum erhält man das Produkt in Form eines wachsartigen roten Feststoffes.



Fe(OOC-C₁₇H₃₃)₃ 50.00g FeCl₃ (0.308 mol) werden in einem 1l-Einhalskolben eingewogen in 200ml Wasser gelöst und zu einer Lösung von 343,11g Natriumoleat

(80%, 0.924 mol) in 100ml Isopropanol, 50ml Wasser und 300ml Hexan gegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird die Lösung für 4h zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildet sich das rot-braune Eisenoleat, welches sich in der organischen Phase löst. Die organische Phase wird mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt um evtl. vorhandene freie Säure aufzunehmen, viermal mit je 20ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 über Nacht getrocknet. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknung bei 80°C im Vakuum erhält man das Produkt in Form eines rotbraunen zähflüssigen Öles.

6.4 Herstellung der Nanopartikel

Herstellung von Eisenoxid - Nanopartikeln aus Mikroemulsion

Herstellung der Mikroemulsion Zunächst wurde eine W/O - Mikroemulsion hergestellt. Dazu wird 1l einer Mikroemulsion mit einem Volumenanteil von 82 % Cyclohexan, 13 % Brij 30 und 5 % Wasser hergestellt, indem die entsprechenden Volumina einpipetiert und für 30 min bei ca. 500 rpm gut durchmischt werden. Die Homogenisierung der milchigen Emulsion erfolgt mittels eines Stator-Rotor-Dispergiergerätes bei 14.000 rpm. Die Emulsion wird dazu in einem Wasserbad viermal für je fünf Minuten und einem Pausenintervall von 10min einer konstanten Scherung unterworfen. Danach wird eine klare Emulsion mit einem Öl-zu-Wasser - Verhältnis von 19:1 erhalten, welche für die weiteren Experimente verwendet wurde.

Partikelsynthese Die Variation der Syntheseparameter zur Darstellung der Partikel erfolgt wie in Kapitel 2 beschrieben. Eine typische Synthese wurde folgendermaßen durchgeführt. 2.22g $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (8.1 mmol) werden in 20ml Cyclohexan gelöst und innerhalb von 5min zu 115ml Mikroemulsion getropft. Mit fortschreitender

Hydrolyse erfolgt ein Farbumschlag der Emulsion nach rot-braun. Die so erhaltenen Dispersion wird für 30 min gerührt und dann in einen 250 ml Druckaufschlussbehälter überführt. Bei einem eingestellten Füllgrad von 54 % wird die Probe für 400 min bei 200°C hydrothermal behandelt. Die hergestellten Partikel werden durch Zusatz von 200 ml Ethanol ausgefällt und bei 5000g abzentrifugiert bei einer Ausbeute von >97%.

Herstellung von Eisenoxid - Nanopartikeln aus Oleat / Alkoxid - Gemischen

3mmol der Vorstufe $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_x(\text{OLA})_y$ werden in 5ml trockenem Trioctylamin bei 100°C in einem Tropftrichter gelöst. Die heiße Lösung wird innerhalb von 30 Sekunden zu einer 340°C heißen Lösung von 282 mg Ölsäure (1 mmol) und 134 mg Oleylamin (0.5mmol) in 15ml Trioctylamin gegeben. Nach Zugabe schlägt die Farbe der Lösung von rot-braun nach schwarz um und es ist eine Gasentwicklung festzustellen, welche die Zersetzung des Carboxylats anzeigt. Nach 60 minütigem Erhitzen bei 340°C ist die Partikelbildung abgeschlossen und die Partikel können durch Zugabe von 50ml Methanol zur abgekühlten Lösung ausgefällt und bei 7000g abzentrifugiert werden.

Aufarbeitung Die Aufarbeitung erfolgt durch redispergieren der Partikel in Cyclohexan und abermaliges Fällen durch Zusatz von Ethanol oder Aceton. Überschüssige Ölsäure löst sich dabei im Ethanol, die unpolaren Partikel jedoch nicht. Alle aufgereinigten Partikel dieser Methode sind gut dispergierbar in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol, Cyclohexan oder Dichlormethan.

Herstellung von Eisenoxid - Nanopartikeln aus Eisenoxalaten

Die eisenhaltigen Oxalatvorstufen wurden in Form ihrer Salzhhydrate ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) über die Firma Sigma-Aldrich bezogen.

Die Zersetzung der Vorstufe erfolgt als Heating-up Prozeß durch Vorlage der Oxalatvorstufen ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) in je 10 ml Tridodecylamin. Zusätzlich wurde die Stabilisatormenge bei 282 mg Ölsäure (1 mmol) und 134 mg Oleylamin (0.5mmol) konstant gehalten. Üblicherweise werden 242 mg $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol) im Lösemittel/Stabilisator - Gemisch in einem 50ml Kolben vorgelegt und unter Stickstoff bei 365°C für 120 min zersetzt. Die anfangs gelbe Suspension schlägt beim Erreichen der Zersetzungstemperatur unter Gasentwicklung in schwarz um, was die Bildung der Partikel anzeigt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur, können die Partikel durch Zugabe von ca. 50 ml Ethanol ausgefällt und bei ca. 7000g abzentrifugiert werden.

Aufarbeitung Die Aufarbeitung erfolgt durch redispergieren der Partikel in Cyclohexan und abermaliges Fällern durch Zusatz von Ethanol oder Aceton. Überschüssige Ölsäure löst sich dabei im Ethanol, die unpolaren Partikel jedoch nicht. Alle aufgereinigten Partikel dieser Methode sind gut dispergierbar in unpolaren Lösemitteln wie Toluol, Cyclohexan oder Dichlormethan.

Herstellung von Ag-Pt Nanopartikeln aus $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

Üblicherweise erfolgt die Darstellung der Nanopartikel nach den in Kapitel 3.2. beschriebenen Parametern. In einer typischen Synthese werden 146 mg $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ (0.25 mmol), 2.82g Ölsäure (10 mmol) und 1.34g Oleylamin (5 mmol) in 10ml Dibenzylether vorgelegt und bei einer Temperatur von 150°C für 60 min zersetzt. Die Farbe der blassgelben Suspension ändert bei Erreichen der Zersetzungstemperatur

auf tiefrot, was die Zersetzung der Oxalatvorstufe und Bildung der Ag-Pt - Partikel anzeigt. Durch Zugabe von Methanol zur abgekühlten Lösung können die Partikel in Form eines rot-braunen wachsartigen Feststoffes von der Reaktionslösung abgetrennt werden.

Aufarbeitung Die Aufarbeitung erfolgt durch redispergieren der Partikel in Cyclohexan und abermaliges Fällern durch Zusatz von Ethanol oder Aceton. Überschüssige Ölsäure löst sich dabei im Ethanol, die unpolaren Partikel jedoch nicht. Alle aufgereinigten Partikel dieser Methode sind gut dispergierbar in unpolaren Lösemitteln wie Toluol, Cyclohexan oder Dichlormethan. Zur Stabilisierung der Partikel in kolloidaler Suspension werden pro 10 ml Lösemittel 50 μ l Oleylamin zugesetzt

Herstellung bifunktionaler Eisenoxidpartikel

Üblicherweise erfolgt die Darstellung der Nanopartikel nach den in Kapitel 4. beschriebenen Parametern. Üblicherweise werden 1.816g $\text{Fe}(\text{OOC}-\text{C}_{10}\text{H}_{18})_3$ (3 mmol), 184mg Undecensäure (1 mmol), 134 mg Oleylamin (0.5 mmol) und 20 ml Triocetylamin in einem 50ml Einhalskolben vorgelegt und auf 360°C . Die anfangs tiefrote Suspension schlägt beim Erreichen der Zersetzungstemperatur unter Gasentwicklung in schwarz um, was die Bildung der Partikel anzeigt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur, können die Partikel durch Zugabe von ca. 50 ml Ethanol ausgefällt und bei ca. 12000g abzentrifugiert werden.

Aufarbeitung Die Aufarbeitung erfolgt durch mehrmaliges redispergieren der Partikel in Cyclohexan und anschließendes Fällern durch Zusatz von Ethanol oder Aceton. Überschüssige Ölsäure löst sich dabei im Ethanol, die unpolaren Partikel jedoch nicht. Alle aufgereinigten Partikel dieser Methode sind gut dispergierbar in unpolaren Lösemitteln wie Toluol, Cyclohexan oder Dichlormethan.

Herstellung der TiO_2 - Nanostäbchen

Die Synthese der Anatas-Nanopartikel erfolgt durch thermische Zersetzung verschiedener Titancarboxylat-Vorstufen in hoher Konzentration. Üblicherweise werden 7 mmol Carboxylatvorstufe, 282 mg Ölsäure (0.1 mmol), sowie 134 mg Oleylamin (0.05 mmol) in 4ml Tridodecylamin vorgelegt und auf 380°C erhitzt. Die Zersetzung der Vorstufe beginnt bei einer Temperatur von ca. 280°C in Form einer heftigen Gasentwicklung, welche nach 120min beendet ist. Man erhält eine klare gelbe Suspension. Aus dem warmen Reaktionsgemisch können die Anatas-Stäbchen durch Zugabe von 100 ml eines Ethanol/Aceton-Gemisches (1:4) und anschließender Zentrifugation separiert werden.

Aufarbeitung Zur Aufreinigung werden die hergestellten Partikel durch Zugabe von Ethanol aus der warmen Lösung ausgefällt. Durch den hohen Oleat- oder Ölsäureanteil während der Synthese sind mehrere Reinigungsschritte notwendig. Die ausgefallten Partikel werden abzentrifugiert, in Chloroform aufgenommen und in einer Mischung aus Aceton und Ethanol gefällt. Nach nochmaliger Wiederholung der Prozedur wird mehrmals mit Isopropanol gewaschen um weitere Adsorbatmoleküle zu entfernen. Die aufgereinigten Partikel zeigen eine sehr gute Löslichkeit in apolaren Lösemittel wie Toluol und Chloroform. Zur Präparation von XRD-Proben wurden die Partikel in Aceton suspendiert und auf einen reflexlos geschnittenen Siliziumeinkristall aufgebracht.

Herstellung der CoFe_2O_4 - Nanopartikel

Die Synthese der Nanopartikel wurde in Docosan (Siedepunkt: 369°C) durchgeführt. Hierbei werden 2.54g Ölsäure (9mmol) und 10g Docosan eingewogen zum Rückfluss erhitzt. Die Zersetzung der Vorstufe erfolgt nach Zugabe von 755mg $\text{Co}[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$

(1mmol), welches in 2g Docosan bei 100°C gelöst ist. Nach Einspritzen in die heiße Lösung ändert sich die Farbe der Lösung von violett zu tiefschwarz unter der Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte. Um den Zersetzungsprozess und die Partikelbildung abzuschließen wird weitere 30min zum Rückfluss erhitzt und die niedrigsiedenden Zersetzungsprodukte durch Destillation entfernt.

Aufarbeitung Zur Aufreinigung wird die heiße Lösung auf 80°C abgekühlt und die hergestellten CoFe_2O_4 Nanopartikel durch Zugabe von Ethanol zur heißen Lösung ausgefällt. Zur Aufreinigung wird der schwarze Rückstand in 5ml Chloroform redispersiert und durch Zutropfen einer Mischung aus 2ml Methanol und 4ml Aceton erneut ausgefällt. Nach Zentrifugation erhält man 175mg der Ölsäure-beschichteten Nanopartikel in einer Ausbeute von 75%.

Herstellung von Polystyrol / Ferrihydrit - Komposit

Zur Herstellung des Materials werden 275 mg $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ (1 mmol) in 2 ml trockenem, frisch destilliertem Styrol - Monomer gelöst und nach Zugabe von 15 mg trockenem DBPO und Addition von 14.4 mg (0.8 mmol), 36 mg (2mmol) beziehungsweise 54 mg (3mmol) Wasser bei 80°C thermisch polymerisiert. Zusätzlich wird $\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ohne Zugabe von Wasser im Polymer eingebettet. Nach 30 min ist die Polymerisation abgeschlossen und man erhält die schwarz-braunen Proben in Form eines formstabilen Polymers.

Literaturverzeichnis

- [1] C. C. Berry and A. S. G. Curtis. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 36(13):R198–R206, Jul 7 2003.
- [2] H. Boennemann and R. M. Richards. Nanoscopic metal particles - synthetic methods and potential applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (10):2455–2480, 2001.
- [3] M. Debe. Handbook of fuel cells-fundamentals, technology, and applications, 2003.
- [4] E. Duguet, S. Vasseur, S. Mornet, and J. M. Devoisselle. Magnetic nanoparticles and their applications in medicine. *Nanomedicine*, 1(2):157–168, Aug 2006.
- [5] S. Dutz, R. Hergt, J. Mürbe, J. Töpfer, R. Müller, M. Zeisberger, W. Andra, and M. E. Bellemann. Magnetic nanoparticles for biomedical heating applications. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 220(2):145–151, 2006.
- [6] M. A. M. Gijs. Magnetic bead handling on-chip: new opportunities for analytical applications. *Microfluidics and Nanofluidics*, 1(1):22–40, Nov 2004.
- [7] U. Jeong, X. W. Teng, Y. Wang, H. Yang, and Y. N. Xia. Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications. *Advanced Materials*, 19(1):33–60, Jan 8 2007.
- [8] B. H. Kear and P. R. Strutt. Chemical processing and applications for nanostructured materials. *Nanostructured Materials*, 6(1-4):227–236, 1995.
- [9] M. M. J. Modo, J. W. M. Bulte, S. W. Charles, and J. Popplewell. Properties and applications of magnetic liquids. *Molecular and Cellular MR Imaging*, 6(4):153–161, 2007.

- [10] S. Mornet, F. Grasset, J. Portier, and E. Duguet. Maghemite/silica nanoparticles for biological applications. *Eur. Cells Mater.*, 3(SUPPL. 2):110–113, 2002.
- [11] J. Muerbe, A. Rechtenbach, and J. Toepfer. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2-3):426–433, 2008.
- [12] J. Roger, J. N. Pons, R. Massart, A. Halbreich, and J. C. Bacri. Some biomedical applications of ferrofluids. *European Physical Journal-Applied Physics*, 5(3):321–325, Mar 1999.
- [13] L. Schlapbach and A. Züttel. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature*, 414:353–358, 2001.
- [14] 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.
- [15] J. H. Sinfelt. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts, and Applications*, 1983.
- [16] P. Tartaj, M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, S. Veintemillas-Verdaguer, and C. J. Serna. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290:28–34, Apr 2005.
- [17] P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fievet-Vincent, and F. Fievet. Monodisperse ferromagnetic particles for microwave applications. *Advanced Materials*, 10(13):1032–1035, 1998.
- [18] N. Toshima and T. Yonezawa. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, 22(11):1179–1201, 1998.
- [19] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*, 15(5):353–389, 2003.
- [20] C. M. Fang, S. C. Parker, and G. De With. Atomistic simulation of the surface energy of spinel MgAl_2O_4 . *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8):2082–2084, 2000.
- [21] B. J. Jonsson, T. Turkki, V. Strom, M. S. ElShall, and K. V. Rao. Oxidation states and magnetism of Fe nanoparticles prepared by a laser evaporation technique. *Journal of Applied Physics*, 79(8):5063–5065, Apr 15 1996.
- [22] R. Karmhag, G. A. Niklasson, and M. Nygren. Oxidation kinetics of nickel nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 89(5):3012–3017, Mar 1 2001.

- [23] K. Simeonidis, S. Mourdikoudis, I. Tsiaoussis, N. Frangis, M. Angelakeris, O. Kalogirou, A. Delimitis, and C. Dendrinos-Samara. Oxidation process of Fe nanoparticles. *Modern Physics Letters B*, 21(18):1143–1151, Aug 10 2007.
- [24] S. W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, and Y. W. Kim. Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles. *Nano Letters*, 3(9):1289–1291, 2003.
- [25] S. Mathur, H. Shen, R. Rapalaviciute, A. Kareiva, and N. Donia. Kinetically controlled synthesis of metastable YAlO_3 through molecular level design. *Journal of Materials Chemistry*, 14(21):3259–3265, 2004.
- [26] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, and S. Hüfner. Single-step preparation of nanocomposites. *Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*, 386-3:341–346, 2002.
- [27] H. Shen and S. Mathur. Molecular ways to nanoscale particles and films. *Journal De Physique Iv*, 12(Pr4):1–8, Jun 2002.
- [28] 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(1-4):191–194, Jul 1999.
- [29] Dmitri V. Talapin. Lego materials. *ACS Nano*, 2(6):1097–1100, 2008.
- [30] G. Schmid. Nanoparticles: From Theory to Application. *Nanoparticles*, 2004.
- [31] 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.
- [32] D. E. Speliotis. Magnetic recording beyond the first 100 years. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 193(1-3):29–35, 1999.
- [33] 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.
- [34] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9):3893–3946, Sep 2004.
- [35] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, 404(6773):59–61, 2000.
- [36] H. J. Fan, P. Werner, and M. Zacharias. Semiconductor nanowires: From self-organization to patterned growth. *Small*, 2(6):700–717, 2006.

- [37] 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.
- [38] A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, and E. E. Fullerton. Magnetic recording: Advancing into the future. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(19):R157–R167, 2002.
- [39] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. Colloidal synthesis and self-assembly of CoPt₃ nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 124(38):11480–11485, 2002.
- [40] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li. Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1):273–279, 2004.
- [41] J. Joo, T. Yu, Y. W. Kim, H. M. Park, F. Wu, J. Z. Zhang, and T. Hyeon. Multigram scale synthesis and characterization of monodisperse tetragonal zirconia nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 125(21):6553–6557, 2003.
- [42] M. A. El-Sayed. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of Chemical Research*, 34(4):257–264, 2001.
- [43] T. Hyeon. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, 9(8):927–934, 2003.
- [44] F. V. Mikulec, M. Kuno, M. Bennati, D. A. Hall, R. G. Griffin, and M. G. Bawendi. Organometallic synthesis and spectroscopic characterization of manganese-doped CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 122(11):2532–2540, 2000.
- [45] R. Si, Y. W. Zhang, L. P. You, and C. H. Yan. Rare-earth oxide nanopolyhedra, nanoplates, and nanodisks. *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(21):3256–3260, 2005.
- [46] 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.
- [47] S. A. Corr, Y. K. Gun'ko, A. P. Douvalis, M. Venkatesan, and R. D. Gunning. Magnetite nanocrystals from a single source metallorganic precursor: Metallorganic chemistry vs. biogeneric bacteria. *Journal of Materials Chemistry*, 14(6):944–946, 2004.

- [48] M. Lazell, S. J. Norager, P. O'Brien, and N. Revaprasadu. The use of dithio- and diselenocarbamates as precursors to nanoscale materials. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 16(1-2):129–133, Oct 20 2001.
- [49] N. Lecerf, S. Mathur, H. Shen, M. Veith, and S. Hüfner. Chemical vapour and sol-gel syntheses of nano-composites and -ceramics using metal-organic precursors. *Scripta Materialia*, 44(8-9):2157–2160, May 18 2001.
- [50] B. Ludolph, M. A. Malik, P. O'Brien, and N. Revaprasadu. Novel single molecule precursor routes for the direct synthesis of highly monodispersed quantum dots of cadmium or zinc sulfide or selenide. *Chemical Communications*, (17):1849–1850, Sep 7 1998.
- [51] M. A. Malik, P. O'Brien, and N. Revaprasadu. Precursor routes to semiconductor quantum dots. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 180(3-4):689–712, Mar-Apr 2005.
- [52] S. Mathur, M. Veith, T. Ruegamer, E. Hemmer, and H. Shen. Chemical vapor deposition of MgAl_2O_4 thin films using different Mg-Al alkoxides: Role of precursor chemistry. *Chemistry of Materials*, 16(7):1304–1312, Apr 6 2004.
- [53] M. J. Moloto, N. Revaprasadu, P. O'Brien, and M. A. Malik. N-alkylthiourea-cadmium (II) complexes as novel precursors for the synthesis of CdS nanoparticles. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 15(5):313–316, may 2004.
- [54] N. Moloto, N. Revaprasadu, M. J. Moloto, P. O'Brien, and M. Helliwell. N,N'-diisopropyl- and N,N'-dicyclohexylthiourea cadmium(II) complexes as precursors for the synthesis of CdS nanoparticles. *Polyhedron*, 26(14):3947–3955, Aug 31 2007.
- [55] P. S. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G. A. Kolawole, and P. O'Brien. $\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CSNHNHCSNH}_2)\text{Cl}_2$: a new single-source precursor for the preparation of CdS nanoparticles. *Polyhedron*, 22(23):3129–3135, Oct 15 2003.
- [56] P. S. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, G. Kolawole, and P. O'Brien. Cadmium ethylxanthate: A novel single-source precursor for the preparation of CdS nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 12(9):2722–2725, 2002.
- [57] P. S. Nair, T. Radhakrishnan, N. Revaprasadu, and P. O'Brien. Some effects of single molecule precursors on the synthesis of US nanoparticles. *Materials Science and Technology*, 21(2):237–242, Feb 2005.
- [58] K. C. Patil, D. Gajapathy, and V. R. P. Verneker. Low temperature ferrite formation using metal oxalate hydrazinate precursor. *Materials Research Bulletin*, 17(1):29–32, 1982.

- [59] N. Pradhan and S. Efrima. Single-precursor, one-pot versatile synthesis under near ambient conditions of tunable, single and dual band fluorescing metal sulfide nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(8):2050–2051, 2003.
- [60] N. Revaprasadu, M. A. Malik, J. Carstens, and P. O’Brien. Novel single-molecule precursor routes for the direct synthesis of InS and InSe quantum dots. *Journal of Materials Chemistry*, 9(11):2885–2888, Nov 1999.
- [61] N. Revaprasadu, M. A. Malik, and P. O’Brien. Synthesis of TOPO-capped nanocrystals of copper sulphide from a single-source precursor, [Cu(S₂CNMe(n-Hex)₂]. *South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie*, 57:40–43, 2004.
- [62] N. Revaprasadu, M. A. Malik, P. O’Brien, and G. Wakefield. Deposition of zinc sulfide quantum dots from a single-source molecular precursor. *Journal of Materials Research*, 14(8):3237–3240, Aug 1999.
- [63] G. Rollmann, P. Entel, and V. Crisan. First-principles investigations of precursor molecules for microclusters. *Phase Transitions*, 75(1-2):31–39, 2002.
- [64] M. Veith, S. Kneip, S. Faber, and E. Fritscher. Metal/metal oxide composites by single source precursor CVD. *Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials, Part 1*, 269-2:303–306, 1998.
- [65] 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, Nov 1999.
- [66] A. L. Willis, Z. Y. Chen, J. Q. He, Y. M. Zhu, N. J. Turro, and S. O’Brien. Metal acetylacetonates as general precursors for the synthesis of early transition metal oxide nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, page Article ID 14858, 2007.
- [67] D. Wostek-Wojciechowska, J. K. Jeszka, P. Uznanski, C. Amiens, B. Chaudret, and P. Lecante. Synthesis of gold nanoparticles in solid state by thermal decomposition of an organometallic precursor. *Materials Science-Poland*, 22(4):407–413, 2004.
- [68] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, and V. Huch. Low temperature synthesis of nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂ (YAG) and Ce-doped Y₃Al₅O₁₂ via different sol-gel methods. *Journal of Materials Chemistry*, 9(12):3069–3079, 1999.
- [69] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, K. Bartz, M. Heintz, and V. Huch. Synthesis of a NdAlO₃/Al₂O₃ ceramic-ceramic composite by single-source precursor cvd. *Chemistry of Materials*, 12(2):271–274, Feb 2000.

- [70] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser, and R. Haberkorn. Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 17(2):145–158, Feb 2000.
- [71] M. Veith, S. Mathur, H. Shen, N. Lecerf, S. Hufner, and M. H. Jilavi. Single-step preparation of oxide-oxide nanocomposites: Chemical vapor synthesis of LnAlO₃ /Al₂O₃ (Ln = Pr, Nd) thin films. *Chemistry of Materials*, 13(11):4041–4052, Nov 2001.
- [72] H. S. Park, M. Mokhtari, and H. W. Roesky. Cd(SeR_f)₂ (R_f=2,4,6-(CF₃)₃)C₆H₂) - An improved CVD single source precursor for II-VI semiconductors: Synthesis, growth and characterization. *Chemical Vapor Deposition*, 2(4):135–139, Jul 1996.
- [73] F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur, and M. Veith. Microemulsion mediated sol-gel synthesis of nano-scaled MAl₂O₄ (M=Co, Ni, Cu) spinels from single-source heterobimetallic alkoxide precursors. *Journal of Materials Chemistry*, 9(8):1755–1763, 1999.
- [74] 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.
- [75] A. G. Roca, M. P. Morales, and C. J. Serna. Synthesis of monodispersed magnetite particles from different organometallic precursors. *Ieee Transactions on Magnetism*, 42(10):3025–3029, Oct 2006.
- [76] C. Pascal, J. L. Pascal, F. Favier, M. L. E. Moubtassim, and C. Payen. Electrochemical Synthesis for the Control of gamma-Fe₂O₃ Nanoparticle Size. Morphology, Microstructure, and Magnetic Behavior. *Chem. Mater.*, 11:141–147, 1999.
- [77] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M. P. Morales, and P. Herrasti. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. *Electrochimica Acta*, 53(8):3436–3441, 2008.
- [78] S. Veintemillas-Verdaguer, MP Morales, and CJ Serna. Continuous production of gamma-Fe₂O₃ ultrafine powders by laser pyrolysis. *Materials Letters*, 35(3):227–231, 1998.
- [79] O. Bomati-Miguel, L. Mazeina, A. Navrotsky, and S. Veintemillas-Verdaguer. Calorimetric study of maghemite nanoparticles synthesized by laser-induced pyrolysis. *Chemistry of Materials*, 20(2):591–598, 2008.
- [80] A. A. Bharde, R. Y. Parikh, M. Baidakova, S. Jouen, B. Hannoyer, T. Enoki, B. L. V. Prasad, Y. S. Shouche, S. Ogale, and M. Sastry. Bacteria-mediated

- precursor-dependent biosynthesis of superparamagnetic iron oxide and iron sulfide nanoparticles. *Langmuir*, 24(11):5787–5794, 2008.
- [81] A. Bharde, D. Rautaray, V. Bansal, A. Ahmad, I. Sarkar, S. M. Yusuf, M. Sanyal, and M. Sastry. Extracellular biosynthesis of magnetite using fungi. *Small*, 2(1):135–141, Jan 2006.
- [82] M. Sastry, A. Ahmad, M.I. Khan, and R. Kumar. Biosynthesis of metal nanoparticles using fungi and actinomycete. *Current Science*, 85(2):162–170, 2003.
- [83] I. Martinez-Mera, M. E. Espinosa-Pesqueira, R. Perez-Hernandez, and J. Arenas-Alatorre. Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature. *Materials Letters*, 61(23-24):4447–4451, 2007.
- [84] RG Finke and T.M. Nanoclusters. *Solution-Phase Synthesis, Characterization and Mechanism of Formation in Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*, ed. DL Feldheim and CA Foss, Jr. Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [85] K. Torigoe and K. Esumi. Preparation of bimetallic Ag-Pd colloids from silver(I) bis(oxalato)palladate(II). *Langmuir*, 9(7):1664–1667, 1993.
- [86] T. Hyeon, Lee Su Seong, J. Park, Y. Chung, and Na Hyon Bin. Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *Journal of the American Chemical Society*, 123(51):12798–12801, 2001.
- [87] K. S. Suslick, M. Fang, and T. Hyeon. Sonochemical synthesis of iron colloids. *Journal of the American Chemical Society*, 118(47):11960–11961, 1996.
- [88] F. X. Redl, C. T. Black, G. C. Papaefthymiou, R. L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C. B. Murray, and S. P. O’Brien. Magnetic, electronic, and structural characterization of nonstoichiometric iron oxides at the nanoscale. *Journal of the American Chemical Society*, 126(44):14583–14599, Nov 2004.
- [89] J. Rockenberger, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos. A new nonhydrolytic single-precursor approach to surfactant-capped nanocrystals of transition metal oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 121(49):11595–11596, 1999.
- [90] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li. Monodisperse MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1):273–279, 2004.
- [91] 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.

- [92] D. V. Goia and E. Matijevic. Preparation of monodispersed metal particles. *New Journal of Chemistry*, 22(11):1203–1215, 1998.
- [93] J. S. Bradley. The chemistry of transition metal colloids. *Clusters and Colloids*, pages 459–544, 1994.
- [94] T. Hyeon. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, 9(8):927–934, 2003.
- [95] M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter, S. Calvin, and V. G. Harris. Chemically prepared magnetic nanoparticles. *International Materials Reviews*, 49(3-4):125–170, Jun-Aug 2004.
- [96] Z. Cvejic, S. Rakic, A. Kremenovic, B. Antic, C. Jovalekic, and P. Colom-ban. Nanosize ferrites obtained by ball milling: Crystal structure, cation distribution, size-strain analysis and raman investigations. *Solid State Sciences*, 8(8):908–915, Aug 2006.
- [97] J. S. Luo, S. F. Liu, L. D. Wang, Y. Fan, L. G. Zhang, P. P. Zhang, and L. N. An. Effect of mechanical milling on photoluminescence of gamma-alumina nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(3):1414–1416, Mar 2008.
- [98] M. Salari, M. Rezaee, S. M. M. Koie, P. Marashi, and H. Aboutalebi. Effect of milling time on mechanochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles. *International Journal of Modern Physics B*, 22(18-19):2955–2961, Jul 30 2008.
- [99] L. L. Wang and J. S. Jiang. Preparation of alpha-Fe₂O₃ nanoparticles by high-energy ball milling. *Physica B-Condensed Matter*, 390(1-2):23–27, Mar 1 2007.
- [100] X. M. Wang, J. Zuo, P. Keil, and G. Grundmeier. Comparing the growth of PVD silver nanoparticles on ultra thin fluorocarbon plasma polymer films and self-assembled fluoroalkyl silane monolayers. *Nanotechnology*, 18(26):265–303, Jul 4 2007.
- [101] M. V. Cabanas, M. Vallet-Regi, M. Labeau, and J. M. Gonzalez-Calbet. Spherical iron oxide particles synthesized by an aerosol technique. *Journal of Materials Research*, 8(10):2694–2701, 1993.
- [102] J. E. Hampsey, S. Arsenault, Q. Y. Hu, and Y. F. Lu. One-step synthesis of mesoporous metal-SiO₂ particles by an aerosol-assisted self-assembly process. *Chemistry of Materials*, 17(9):2475–2480, May 3 2005.
- [103] J. Han, H. Chang, J. Lee, and H. Chang. The aggregation of thermally stable particles in a premixed flat flame aerosol reactor. *Aerosol Science and Technology*, 37(7):550–564, 2003.

- [104] Y. He, S. S. Talukdar, and M. T. Swihart. Computational fluid dynamics modeling of a laser-driven aerosol reactor. volume 2, pages 267–278, 2007.
- [105] S. Heidenreich, H. Büttner, and F. Ebert. Aerosols and their technical significance. *Aerosole und ihre technische bedeutung*, 75(12):1787–1809, 2003.
- [106] C. L. Huisman, A. Goossens, and J. Schoonman. Aerosol synthesis of anatase titanium dioxide nanoparticles for hybrid solar cells. *Chemistry of Materials*, 15(24):4617–4624, Dec 2 2003.
- [107] M. Jergel, F. Hanic, V. Strbik, J. Liday, G. Plesch, T. Melisek, and M. Kubranova. Thin BSCCO films prepared by deposition from aerosol. *Superconductor Science and Technology*, 5(11):663–670, 1992.
- [108] R. Strobel and S. E. Pratsinis. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials. *Journal of Materials Chemistry*, 17(45):4743–4756, 2007.
- [109] B. Xia, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama. Novel route to nanoparticle synthesis by salt-assisted aerosol decomposition. *Advanced Materials*, 13(20):1579–1582, 2001.
- [110] L. Zhang, M. B. Ranade, and J. W. Gentry. Synthesis of nanophase silver particles using an aerosol reactor. *Journal of Aerosol Science*, 33(11):1559–1575, 2002.
- [111] P. R. Evans, W. R. Hendren, R. Atkinson, and R. J. Pollard. Nickel-coated gold-core nanorods produced by template assisted electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(9):K79–K82, 2007.
- [112] K. Lepkova, J. Clohessy, and V. J. Cunnane. The pH-controlled synthesis of a gold nanoparticle/polymer matrix via electrodeposition at a liquid-liquid interface. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 19(37):12, Sep 2007.
- [113] Y. S. Her and E. Matijevic. Preparation of well-defined colloidal barium titanate crystals by the controlled double-jet precipitation. *Journal of Materials Research*, 10(12):3106–3114, 1995.
- [114] T. Iwasaki, K. Kosaka, N. Mizutani, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka, and T. Kawai. Mechanochemical preparation of magnetite nanoparticles by coprecipitation. *Materials Letters*, 62(25):4155–4157, Sep 30 2008.
- [115] J. P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chaneac, S. Cassaignon, E. Tronc, and P. Euzen. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *Journal of Materials Chemistry*, 14(21):3281–3288, 2004.

- [116] J. P. Jolivet, L. Vayssieres, C. Chaneac, and E. Tronc. Precipitation of spinel iron oxide: nanoparticle size control. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 432:145–150, 1997.
- [117] J. Lee, T. Isobe, and M. Senna. Preparation of ultrafine Fe₃O₄ particles by precipitation in the presence of PVA at high pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 177(2):490–494, 1996.
- [118] R. Müller, S. Dutz, R. Hergt, C. Schmidt, H. Steinmetz, M. Zeisberger, and W. Gawalek. Hysteresis losses in iron oxide nanoparticles prepared by glass crystallization or wet chemical precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 310(2):2399–2401, Mar 2007.
- [119] C. Ruby, A. Gehin, M. Abdelmoula, J. M. R. Genin, and J. P. Jolivet. Coprecipitation of Fe(II) and Fe(III) cations in sulphated aqueous medium and formation of hydroxysulphate green rust. *Solid State Sciences*, 5(7):1055–1062, 2003.
- [120] G. Viau, F. Fievet-Vincent, and F. Fievet. Monodisperse iron-based particles: Precipitation in liquid polyols. *Journal of Materials Chemistry*, 6(6):1047–1053, 1996.
- [121] J. Forsman, U. Tapper, A. Auvinen, and J. Jokiniemi. Production of cobalt and nickel particles by hydrogen reduction. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(5):745–759, 2008.
- [122] S. Hamada, Y. Kudo, and T. Tojo. Preparation and reduction kinetics of uniform copper particles from copper(I) oxides with hydrogen. *Colloids and Surfaces*, 67(C):45–51, 1992.
- [123] M. Harada and H. Einaga. Preparation of Pt/Rh bimetallic colloidal particles in polymer solutions using borohydride-reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308(2):568–572, Apr 2007.
- [124] Hideffumi Hirai, Yukomichi Nakao, and Naoki Toshima. Preparation of colloidal rhodium in poly(vinyl alcohol) by reduction with methanol. *J Macromol Sci Chem*, A12(8):1117–1141, 1978.
- [125] C. Y. Huang, H. J. Chiang, J. C. Huang, and S. R. Sheen. Synthesis of nanocrystalline Ag-Pd alloys by chemical reduction method. *Nanostructured Materials*, 10(8):1393–1400, Dec 1998.
- [126] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Evidence for seed-mediated nucleation in the chemical reduction of gold salts to gold nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 13(7):2313–2322, 2001.

- [127] 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, Sep 27 2007.
- [128] Z. S. Pillai and P. V. Kamat. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? *Journal of Physical Chemistry B*, 108(3):945–951, 2004.
- [129] T. Herricks, J. Chen, and Y. Xia. Polyol synthesis of platinum nanoparticles: Control of morphology with sodium nitrate. *Nano Letters*, 4(12):2367–2371, 2004.
- [130] D. M. Ledwith, A. M. Whelan, and J. M. Kelly. A rapid, straight-forward method for controlling the morphology of stable silver nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 17(23):2459–2464, Jun 21 2007.
- [131] A. L. Wang, H. B. Yin, M. Ren, Y. M. Liu, and T. S. Jiang. Synergistic effect of silver seeds and organic modifiers on the morphology evolution mechanism of silver nanoparticles. *Applied Surface Science*, 254(20):6527–6536, Aug 15 2008.
- [132] M. Racuciu, D. E. Creanga, and A. Airinei. Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications. *European Physical Journal E*, 21(2):117–121, Oct 2006.
- [133] S. Si, A. Kotal, T. K. Mandal, S. Giri, H. Nakamura, and T. Kohara. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes. *Chemistry of Materials*, 16(18):3489–3496, 2004.
- [134] L. Vayssieres, C. Chaneac, E. Tronc, and J. P. Jolivet. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: An example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205(2):205–212, 1998.
- [135] H. Yokoi, K. Yagishita, and Y. Nakanishi. Studies on the formation of magnetite colloidal dispersions in the presence of poly(vinyl alcohol). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 63(3):746–748, 1990.
- [136] E. Shevchenko, D. Talapin, A. Kornowski, F. Wiekhorst, J. Kotzler, M. Haase, A. Rogach, and H. Weller. Colloidal crystals of monodisperse FePt nanoparticles grown by a three-layer technique of controlled oversaturation. *Advanced Materials*, 14(4):287–290, 2002.
- [137] S. Sun. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of fept nanoparticles. *Advanced Materials*, 18(4):393–403, 2006.

- [138] B. H. Wang, W. B. Zhang, W. Zhang, C. Y. Yu, G. Wang, L. X. Huang, and A. S. Mujumdar. Influence of drying processes on agglomeration and grain diameters of magnesium oxide nanoparticles. *Drying Technology*, 25(4-6):715–721, 2007.
- [139] J. Eastoe and B. Warne. Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1(6):800–805, Dec 1996.
- [140] J. Esquena, Th F. Tadros, K. Kostarelos, and C. Solans. Preparation of narrow size distribution silica particles using microemulsions. *Langmuir*, 13(24):6400–6406, 1997.
- [141] F. Meyer, A. Dierstein, C. Beck, W. Hartl, R. Hempelmann, S. Mathur, and M. Veith. Size-controlled synthesis of nanoscaled aluminium spinels using heterobimetallic alkoxide precursors via water/oil microemulsions. *Nanostructured Materials*, 12(1-4):71–74, Jul 1999.
- [142] A. Pal, S. Shah, and S. Devi. Preparation of silver, gold and silver-gold bimetallic nanoparticles in w/o microemulsion containing tritonx-100. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3):483–487, Jul 2007.
- [143] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, and M. A. Lopez-Quintela. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 288(1-3):44–51, Oct 5 2006.
- [144] J. P. Chen, K. M. Lee, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis. Magnetic properties of microemulsion synthesized cobalt fine particles. *Journal of Applied Physics*, 75(10):5876–5878, 1994.
- [145] M. Chen and D. E. Nikles. Synthesis of spherical fepd and copt nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 91(10 III):8477, 2002.
- [146] M. P. Pileni, B. W. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki, and A. Filankembo. Direct relationship between shape and size of template and synthesis of copper metal particles. *Advanced Materials*, 11(16):1358–1362, 1999.
- [147] B. K. Paul and S. P. Moulik. Microemulsions: An overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 18(4):301–367, 1997.
- [148] C. Stubenrauch, T. Wielpuetz, T. Sottmann, C. Roychowdhury, and F. J. Di-Salvo. Microemulsions as templates for the synthesis of metallic nanoparticles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3):328–338, Mar 2008.
- [149] G. Li, K. Huang, Y. Jiang, P. Ding, and D. Yang. *Biochem. Eng. J.*, 2008.

- [150] L. X. Zhang, P. C. Li, X. H. Liu, L. W. Du, and E. Wang. The effect of template phase on the structures of As-synthesized silica nanoparticles with fragile didodecyldimethylammonium bromide vesicles as templates. *Advanced Materials*, 19(23):4279–4279, Dec 3 2007.
- [151] D. E. Zhang, X. J. Zhang, X. M. Ni, J. M. Song, and H. G. Zheng. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 octahedrons via an EDTA-assisted route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305(1):68–70, Oct 1 2006.
- [152] I. Skorvanek and R. C. O’Handley. Fine-particle magnetism in nanocrystalline fe-cu-nb-si-b at elevated temperatures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140-144(pt 1):467–468, 1995.
- [153] 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.
- [154] H. L. Nguyen, L. E. M. Howard, G. W. Stinton, S. R. Giblin, B. K. Tanner, I. Terry, A. K. Hughes, I. M. Ross, A. Serres, and J. S. O. Evans. Synthesis of size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 18(26):6414–6424, Dec 26 2006.
- [155] S. Sun and H. Zeng. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 124(28):8204–8205, 2002.
- [156] T. Hyeon. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, 9(8):927–934, 2003.
- [157] T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. W. Kim, and B. H. Park. Synthesis of highly crystalline and monodisperse cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(27):6831–6833, 2002.
- [158] S. W. Kim, J. Park, Y. Jang, Y. Chung, S. Hwang, T. Hyeon, and Y. W. Kim. Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles. *Nano Letters*, 3(9):1289–1291, 2003.
- [159] 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.
- [160] 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.
- [161] J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H. J. Noh, J. H. Park, C. J. Bae, J. G. Park, and T. Hyeon. Monodisperse nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, characterization, self-assembled superlattices,

- and catalytic applications in the suzuki coupling reaction. *Advanced Materials*, 17(4):429–434, 2005.
- [162] T. Sugimoto. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 28(C):65–108, 1987.
- [163] S. Kumar and T. Nann. Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials. *Small*, 2(3):316–329, 2006.
- [164] M. Casavola, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, F. Gozzo, E. F. Pinel, M. A. Garcia, L. Manna, R. Cingolani, and P. D. Cozzoli. Topologically controlled growth of magnetic-metal-functionalized semiconductor oxide nanorods. *Nano Letters*, 7(5):1386–1395, 2007.
- [165] M. A. Malik, P. O’Brien, and N. Revaprasadu. Synthesis of TOPO-capped Mn-doped ZnS and CdS quantum dots. *Journal of Materials Chemistry*, 11(9):2382–2386, 2001.
- [166] 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.
- [167] A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, and A. P. Alivisatos. Colloidal chemical synthesis and characterization of InAs nanocrystal quantum dots. *Applied Physics Letters*, 69(10):1432–1434, 1996.
- [168] Y. W. Cao and U. Banin. Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with InAs cores. *Journal of the American Chemical Society*, 122(40):9692–9702, 2000.
- [169] L. S. Li, N. Pradhan, Y. Wang, and X. Peng. High quality ZnSe and ZnS nanocrystals formed by activating zinc carboxylate precursors. *Nano Letters*, 4(11):2261–2264, 2004.
- [170] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, and T. Betley. Monodisperse 3d Transition-metal (Co, Ni, Fe) nanoparticles and their assembly into nanoparticle superlattices. *MRS Bulletin*, 26(12):985–991, 2001.
- [171] 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.
- [172] 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.

- [173] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanove, C. Amiens, and B. Chaudret. Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods. *Nano Letters*, 1(10):565–568, 2001.
- [174] P. A. Dresco, V. S. Zaitsev, R. J. Gambino, and B. Chu. Preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles. *Langmuir*, 15(6):1945–1951, 1999.
- [175] S. Gangopadhyay, G. C. Hadjipanayis, B. Dale, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, V. Papaefthymiou, and A. Kostikas. Magnetic properties of ultrafine iron particles. *Physical Review B*, 45(17):9778–9787, 1992.
- [176] M. Gheisari, M. Mozaffari, M. Acet, and J. Amighian. Preparation and investigation of magnetic properties of wüstite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(21):2618–2621, Nov 2008.
- [177] C. W. Jung. Surface properties of superparamagnetic iron oxide mr contrast agents: Ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil. *Magnetic Resonance Imaging*, 13(5):675–691, 1995.
- [178] K. M. Lee, S. G. Kim, W. S. Kim, and S. S. Kim. Properties of iron oxide particles prepared in the presence of dextran. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(3):480–485, may 2002.
- [179] C. R. Lin, C. C. Wang, and I. H. Chen. Synthesis and magnetic behavior of silica-coated cobalt ferrite hollow spheres. *Journal of Applied Physics*, 99(8):08N707, Apr 15 2006.
- [180] M. Pregelj, P. Umek, B. Drolc, B. Jancar, Z. Jaglicic, R. Dominko, and D. Arcon. Synthesis, structure, and magnetic properties of iron-oxide nanowires. *Journal of Materials Research*, 21(11):2955–2962, Nov 2006.
- [181] I. P. Suzdalev, Y. F. Krupianskii, Yu F. Krupianskii, and I. P. Suzdalev. Magnetic properties of ultrafine iron oxide particles. *Kinet. Katal.*, 10:1255, 1969.
- [182] Y. H. Zheng, Y. Cheng, F. Bao, and Y. S. Wang. Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 41(3):525–529, 2006.
- [183] Gaius Plinius Secundus. *Historia Naturalis*.
- [184] H. Stoecker. *Taschenbuch der Physik*, volume 4. Verlag Harry Deutsch, 2000.
- [185] E.; Hollemann A. F. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, volume 101. De Gruyter, 1995.

- [186] S. S. Guo, C. C. Zuo, W. H. Huang, C. Peroz, and Y. Chen. Response of superparamagnetic beads in microfluidic devices with integrated magnetic microcolumns. *Microelectronic Engineering*, 83(4-9 SPEC. ISS.):1655–1659, 2006.
- [187] V. Rocher, J. M. Siauque, V. Cabuil, and A. Bee. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*, 42(4-5):1290–1298, Feb 2008.
- [188] L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. J. Le Jeune, and P. Jallet. Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212(2):474–482, 1999.
- [189] C. Burtea, S. Laurent, A. Roch, L. Vander Elst, R. N. Muller, S. Boutry, S. Laurent, L. V. Elst, and R. N. Muller. Specific E-selectin targeting with a superparamagnetic MRI contrast agent. *J. Inorg. Biochem*, 99(1):15–22, 2005.
- [190] E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak, and B. K. Kim. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289:328–330, 2005.
- [191] H. S. Lee, E. H. Kim, H. P. Shao, and B. K. Kwak. Synthesis of SPIO-chitosan microspheres for MRI-detectable embolotherapy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293(1):102–105, May 1 2005.
- [192] M. S. Martina, J. P. Fortin, C. Menager, O. Clement, G. Barratt, C. Grabielle-Madelmont, F. Gazeau, V. Cabuil, and S. Lesieur. Generation of superparamagnetic liposomes revealed as highly efficient MRI contrast agents for in vivo imaging. *Journal of the American Chemical Society*, 127(30):10676–10685, Aug 3 2005.
- [193] A. Bjornerud and L. Johansson. The utility of superparamagnetic contrast agents in MRI: theoretical consideration and applications in the cardiovascular system. *Nmr in Biomedicine*, 17(7):465–477, Nov 2004.
- [194] E. X. Wu, H. Y. Tang, and J. H. Jensen. Applications of ultrasmall superparamagnetic iron oxide contrast agents in the MR study of animal models. *Nmr in Biomedicine*, 17(7):478–483, Nov 2004.
- [195] M. C. Bautista, O. Bomati-Miguel, X. Zhao, M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreno, R. P. de Alejo, J. Ruiz-Cabello, and S. Veintemillas-Verdaguer. Comparative study of ferrofluids based on dextran-coated iron oxide and metal nanoparticles for contrast agents in magnetic resonance imaging. *Nanotechnology*, 15(4):S154–S159, Apr 2004.
- [196] I. Hilger, W. Andra, R. Hergt, R. Hiergeist, and W. A. Kaiser. Magnetic thermotherapy of breast tumors: An experimental therapeutic approach. *Rofo-Fortschritte Auf Dem Gebiet Der Rontgenstrahlen Und Der Bildgebenden Verfahren*, 177(4):507–515, Apr 2005.

- [197] S. K. Pulfer, S. L. Ciccotto, and J. M. Gallo. Distribution of small magnetic particles in brain tumor-bearing rats. *Journal of Neuro-Oncology*, 41(2):99–105, 1999.
- [198] A. S. Lubbe, C. Bergemann, W. Huhnt, T. Fricke, H. Riess, J. W. Brock, and D. Huhn. Preclinical experiences with magnetic drug targeting: Tolerance and efficacy. *Cancer Research*, 56(20):4694–4701, Oct 15 1996.
- [199] M. Breunig, S. Bauer, and A. Goefferich. Polymers and nanoparticles: Intelligent tools for intracellular targeting? *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 68(1):112–128, Jan 2008.
- [200] I. Chourpa, L. Douziech-Eyrolles, L. Ngaboni-Okassa, J. F. Fouquenot, S. Cohen-Jonathan, M. Souce, H. Marchais, and P. Dubois. Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for magnetic drug targeting, as characterized by confocal raman microspectroscopy. *Analyst*, 130(10):1395–1403, 2005.
- [201] R. Weissleder, K. Kelly, E. Y. Sun, T. Shtatland, and L. Josephson. Cell-specific targeting of nanoparticles by multivalent attachment of small molecules. *Nature Biotechnology*, 23(11):1418–1423, 2005.
- [202] H. A. Jeng and J. Swanson. Toxicity of metal oxide nanoparticles in mammalian cells. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 41(12):2699–2711, Dec 2006.
- [203] S. M. Moghimi, A. C. Hunter, and J. C. Murray. Nanomedicine: current status and future prospects. *Faseb Journal*, 19(3):311–330, Mar 2005.
- [204] F. Meyer, A. Dierstein, C. Beck, W. Hartl, R. Hempelmann, S. Mathur, and M. Veith. Size-controlled synthesis of nanoscaled aluminium spinels using heterobimetallic alkoxide precursors via water/oil microemulsions. *Nanostructured Materials*, 12(1-4):71–74, Jul 1999.
- [205] F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare. Synthesis of nanosize silica in aerosol or reverse microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 170(1):8–17, 1995.
- [206] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, and G. Maire. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces*, 5(3):209–225, 1982.
- [207] D. H. Chen and S. H. Wu. Synthesis of nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions. *Chemistry of Materials*, 12(5):1354–1360, may 2000.
- [208] L. M. Gan, K. Zhang, and C. H. Chew. Preparation of silica nanoparticles from sodium orthosilicate in inverse microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 110(2):199–206, 1996.

- [209] M. Lade, H. Mays, J. Schmidt, R. Willumeit, and R. Schomacker. On the nanoparticle synthesis in microemulsions: detailed characterization of an applied reaction mixture. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 163(1):3–15, Mar 31 2000.
- [210] C. A. T. Laia, P. Lopez-Cornejo, S. M. B. Costa, J. d'Oliveira, and J. M. G. Martinho. Dynamic light scattering study of AOT microemulsions with nonaqueous polar additives in an oil continuous phase. *Langmuir*, 14(13):3531–3537, Jun 13 1998.
- [211] V. Chhabra, M. Lal, A. N. Maitra, and P. Ayyub. Preparation of ultrafine high density gamma ferric oxide using aerosol OT microemulsions and its characterization. *Colloid & Polymer Science*, 273(10):939–946, 1995.
- [212] D. S. Mathew and R. S. Juang. Preparation of cobalt ferrite and metal oxide nanoparticles in the microemulsions of cetyltrimethylammonium p-toluene sulfonate. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 37(3):305–309, may 2006.
- [213] S. Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, and P. Kuhn. Nanostructured films of iron, tin and titanium oxides by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 502(1-2):88–93, Apr 28 2006.
- [214] P. Debye and P. Scherrer. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen in Röntgenlicht. *Phys. Z*, 17:277–283, 1916.
- [215] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 26:98–100, 1918.
- [216] G.K. Williamson and W.H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminum and tungsten. *Acta Metall*, 1(1):22–31, 1953.
- [217] 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.
- [218] E. Lima, AD Arelaro, HR Rechenberg, EL Duarte, R. Itri, C. Cavelius, H. Shen, S. Mathur, and GF Goya. Magnetic characterization of ferrihydrite nanoparticles synthesized by hydrolysis of Fe metal-organic precursor. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 403(23-24):4156–4159, 2008.
- [219] S. Mathur. *Chemical Synthesis of Nanostructured Materials*. Habilitationsschrift, Universität des Saarlandes, 2004.
- [220] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, and G. Li. Monodisperse MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(1):273–279, 2004.

- [221] C. J. Cong, L. Liao, J. C. Li, L. X. Fan, and K. L. Zhang. Synthesis, structure and ferromagnetic properties of mn-doped zno nanoparticles. *Nanotechnology*, 16(6):981–984, 2005.
- [222] M. E. Mendoza, F. Donado, R. Silva, M. A. Perez, and J. L. Carrillo. Magnetite microcrystals for magneto-rheological fluids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(6):927–931, 2005.
- [223] C. Drouet and P. Alphonse. Synthesis of mixed manganites with high surface area by thermal decomposition of oxalates. *Journal of Materials Chemistry*, 12(10):3058–3063, 2002.
- [224] E. Jeanneau, N. Audebrand, and D. Louer. Crystal structure and thermal behavior of a new cadmium indium oxalate. *Journal of Solid State Chemistry*, 173(2):387–394, 2003.
- [225] V. Carles, C. Laurent, M. Brieu, and A. Rousset. Synthesis and characterization of Fe/Co/Ni alloys-MgO nanocomposite powders. *Journal of Materials Chemistry*, 9(4):1003–1009, 1999.
- [226] P. K. Dutta, P. K. Gallagher, and J. Twu. Raman spectroscopic study of the formation of barium titanate from an oxalate precursor. *Chemistry of Materials*, 5(12):1739–1743, 1993.
- [227] S. Caric. The structure of humboldtine. *Bull. Soc. Franc. Mineral Crist.*, 82:50–56, 1959.
- [228] R. L. Frost and M. L. Weier. Thermal decomposition of humboldtine. A high resolution thermogravimetric and hot stage Raman spectroscopic study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75(1):277–291, 2004.
- [229] R. Glenn Rupard, P. K. Gallagher, R. L. Frost, and M. L. Weier. Thermal decomposition of humboldtine. A high resolution thermogravimetric and hot stage Raman spectroscopic study. *Thermochim. Acta*, 272(1):11–26, 1996.
- [230] F. Mazzi and C. Garavelli. The structure of humboldtine. *Period Mineral*, 26:269–305, 1957.
- [231] V. Rao, A. L. Shashimohan, and A. B. Biswas. Studies on the formation of Fe_2O_3 (maghemite) by thermal decomposition of ferrous oxalate dihydrate. *Journal of Materials Science*, 9(3):430–433, 1974.
- [232] D. Dollimore. The thermal decomposition of oxalates: a review. *Thermochimica acta*, 117:331–363, 1987.
- [233] C. A. Mccammon and L. G. Liu. The Effects of Pressure and Temperature on Nonstoichiometric Wustite, FeO - the Iron-Rich Phase-Boundary. *Physics and Chemistry of Minerals*, 10(3):106–113, 1984.

- [234] H. Gleiter and M. Rühle. *Interface Controlled Materials*. Wiley-VCH, 2000.
- [235] A. J. Pearson. Tricarbonyl (diene) iron complexes: synthetically useful properties. *Accounts of Chemical Research*, 13(12):463–469, 1980.
- [236] Y. Shvo and E. Hazum. A simple method for the disengagement of organic ligands from iron complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1974(9):336–337, 1974.
- [237] 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.
- [238] H. K. Park, J. K. Yoon, and K. Kim. Novel fabrication of Ag thin film on glass for efficient surface-enhanced Raman scattering. *Langmuir*, 22(4):1626–1629, 2006.
- [239] B. Mayers, X. Jiang, D. Sunderland, B. Cattle, and Y. Xia. Hollow Nanostructures of Platinum with Controllable Dimensions Can Be Synthesized by Templating Against Selenium Nanowires and Colloids. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:13–364, 2003.
- [240] S. J. Kim, K. H. Jeong, and C. S. Kim. Crystallographic and magnetic properties of $\text{CoAl}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ thin films prepared by a sol-gel method. *Ieee Transactions on Magnetism*, 38(5):2628–2630, Sep 2002.
- [241] S. P. Zhang, D. W. Dong, Y. Sui, Z. G. Liu, H. X. Wang, Z. N. Qian, and W. H. Su. Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 415(1-2):257–260, May 18 2006.
- [242] J. Greeley, J. K. Norskov, and M. Mavrikakis. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 53:319–348, 2002.
- [243] Q. Jiang, S. Zhang, and M. Zhao. Size-dependent melting point of noble metals. *Materials Chemistry and Physics*, 82(1):225–227, Sep 28 2003.
- [244] P. R. Selvakannan and M. Sastry. Hollow gold and platinum nanoparticles by a transmetallation reaction in an organic solution. *Chemical Communications*, (13):1684–1686, 2005.
- [245] J. Chen, B. Wiley, J. McLellan, Y. Xiong, Z. Y. Li, and Y. Xia. Optical properties of Pd-Ag and Pt-Ag nanoboxes synthesized via galvanic replacement reactions. *Nano Letters*, 5(10):2058–2062, 2005.
- [246] A. Henglein and C. Brancewicz. Absorption spectra and reactions of colloidal bimetallic nanoparticles containing mercury. *Chemistry of Materials*, 9(10):2164–2167, 1997.

- [247] M. Michaelis, A. Henglein, and P. Mulvaney. Composite Pd-Ag particles in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 98(24):6212–6215, 1994.
- [248] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, and P. P. Edwards. Metal nanoparticles and their assemblies. *Chemical Society Reviews*, 29(1):27–35, 2000.
- [249] J. H. Sinfelt. Supported "bimetallic cluster" catalysts. *Journal of Catalysis*, 29(2):308–315, 1973.
- [250] J. H. Sinfelt. Structure of bimetallic clusters. *Accounts of Chemical Research*, 20(4):134–329, 1987.
- [251] W. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchansky, Y. Ding, Z. L. Wang, M. Swihart, and P. N. Prasad. A general approach to binary and ternary hybrid nanocrystals. *Nano Letters*, 6(4):875–881, 2006.
- [252] C. S. Ah, S. D. Hong, and D. J. Jang. Preparation of Au-coreAg-shell nanorods and characterization of their surface plasmon resonances. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(33):7871–7873, 2001.
- [253] C. S. Ah, S. J. Kim, and D. J. Jang. Laser-induced mutual transposition of the core and the shell of a Au@Pt nanosphere. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(11):5486–5489, 2006.
- [254] E. Andrade Sales, B. Benhamida, V. Caizergues, J.P. Lagier, F. Fiévet, and F. Bozon-Verduraz. Alumina-supported Pd, Ag and Pd-Ag catalysts: Preparation through the polyol process, characterization and reactivity in hexa-1, 5-diene hydrogenation. *Applied Catalysis A, General*, 172(2):273–283, 1998.
- [255] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, and K. Asakura. Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected Au-Pd bimetallic clusters prepared by the simultaneous reduction of HAuCl₄ and PdCl₂. *Journal of Physical Chemistry*, 96(24):9927–9933, 1992.
- [256] Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima, and Y. Maeda. Characterization and catalytic activity of core-shell structured gold/palladium bimetallic nanoparticles synthesized by the sonochemical method. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(25):6028–6032, 2000.
- [257] R. Harpeness and A. Gedanken. Microwave Synthesis of Core-Shell Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles. *Langmuir*, 20(8):3431–3434, 2004.
- [258] J. H. He, I. Ichinose, T. Kunitake, A. Nakao, Y. Shiraishi, and N. Toshima. Facile fabrication of Ag-Pd bimetallic nanoparticles in ultrathin TiO₂-gel films: Nanoparticle morphology and catalytic activity. *Journal of the American Chemical Society*, 125(36):11034–11040, Sep 10 2003.

- [259] T. Redjala, H. Remita, G. Apostolescu, M. Mostafavi, C. Thomazeau, and D. Uzio. Bimetallic Au-Pd and Ag-Pd clusters synthesised by gamma or electron beam Radiolysis and study of the reactivity/structure relationships in the selective hydrogenation of buta-1,3-diene. *Oil & Gas Science and Technology- Revue De L Institut Francais Du Petrole*, 61(6):789–797, Nov-Dec 2006.
- [260] B. H. Liu and J. Ding. Strain-induced high coercivity in CoFe_2O_4 powders. *Applied Physics Letters*, 88(4):–, Jan 23 2006.
- [261] L.M. Liz-Marzan and A.P. Philipse. Stable hydrosols of metallic and bimetallic nanoparticles immobilized on imogolite fibers. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(41):15120–15128, 1995.
- [262] J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland. Tuning the spectral and temporal response in PtAu core-shell nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*, 114(6):2760–2765, 2001.
- [263] Y. Y. Tong, T. Yonezawa, N. Toshima, and J. J. Van Der Klink. ^{195}Pt NMR of polymer-protected Pt/Pd bimetallic catalysts. *Journal of Physical Chemistry*, 100(2):730–733, 1996.
- [264] C. Damle, A. Kumar, and M. Sastry. Synthesis of Ag/Pd Nanoparticles and Their Low-Temperature Alloying within Thermally Evaporated Fatty Acid Films. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(2):297–302, 2002.
- [265] Y. M. Chung and H. K. Rhee. Dendrimer-templated Ag-Pd bimetallic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(1):131–135, Mar 1 2004.
- [266] C. M. Doudna, M. F. Bertino, F. D. Blum, A. T. Tokuhira, D. Lahiri-Dey, S. Chattopadhyay, and J. Terry. Radiolytic synthesis of bimetallic Ag-Pt nanoparticles with a high aspect ratio. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(13):2966–2970, 2003.
- [267] S. Remita, M. Mostafavi, and M. O. Delcourt. Bimetallic Ag-Pt and Au-Pt aggregates synthesized by radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 47(2):275–279, 1996.
- [268] Zhenmeng Peng and Hong Yang. Ag-Pt alloy nanoparticles with the compositions in the miscibility gap. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(7):1546–1551, 2008.
- [269] K.M.K. Yu, D. Thompsett, and S.C. Tsang. Ultra-thin porous silica coated silver-platinum alloy nano-particle as a new catalyst precursor. *Chemical Communications*, 2003(13):1522–1523, 2003.
- [270] T. Ozawa. Temperature Control Modes in Thermal Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64(1):109–126, 2001.
-

- [271] T. Ozawa. Thermal analysis - Review and prospect. *Thermochimica Acta*, 355(1-2):35–42, 2000.
- [272] T. Ozawa. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2(3):301–324, 1970.
- [273] D. R. Dowdy. Meaningful activation energies for complex systems. I: The application of the Ozawa-Flynn-Wall method to multiple reactions. *Journal of thermal analysis*, 32(1):137–147, 1987.
- [274] J. Opfermann and E. Kaiserberger. An advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis. *Thermochimica acta*, 203:167–175, 1992.
- [275] L. Chen, W. Zhao, Y. Jiao, X. He, J. Wang, and Y. Zhang. Characterization of Ag/Pt core-shell nanoparticles by UV–vis absorption, resonance light-scattering techniques. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(3):484–490, 2007.
- [276] P. D. Cozzoli, A. Kornowski, and H. Weller. Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 125(47):14539–14548, 2003.
- [277] Z. H. Zhang, X. H. Zhong, S. H. Liu, D. F. Li, and M. Y. Han. Aminolysis route to monodisperse titania nanorods with tunable aspect ratio. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(22):3466–3470, 2005.
- [278] S. T. Ting and K. P. Wang. Theoretical-study of magnetism in iron, cobalt, and nickel. *Physical Review B*, 41(12):8170–8174, Apr 15 1990.
- [279] M. Alden, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, and B. Johansson. Surface Magnetism in Iron, Cobalt, and Nickel. *Physical Review B*, 46(10):6303–6312, Sep 1 1992.
- [280] I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. Deheer. Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters. *Science*, 265(5179):1682–1684, Sep 16 1994.
- [281] I. M. L. Billas, A. Chatelain, and W. A. deHeer. Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 168(1-2):64–84, Apr 1997.
- [282] S. J. Zhao, S. Q. Wang, D. Y. Cheng, and H. Q. Ye. Three distinctive melting mechanisms in isolated nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(51):12857–12860, Dec 27 2001.
- [283] R. Evans, F. Dorfbauer, O. Myrasov, O. Chubykalo-Fesenko, T. Schrefl, and R. Chantrell. The effects of surface coating on the structural and magnetic properties of CoAg core-shell nanoparticles. *Ieee Transactions on Magnetics*, 43(6):3106–3108, Jun 2007.

- [284] M. W. Knight and N. J. Halas. Nanoshells to nanoeggs to nanocups: optical properties of reduced symmetry core-shell nanoparticles beyond the quasistatic limit. *New Journal of Physics*, 10:–, Oct 28 2008.
- [285] H. Zeng, P. M. Rice, S. X. Wang, and S. Sun. Shape-controlled synthesis and shape-induced texture of MnFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 126(37):11458–11459, 2004.
- [286] H. Zeng, S. H. Sun, J. Li, Z. L. Wang, and J. P. Liu. Tailoring magnetic properties of core/shell nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 85(5):792–794, Aug 2 2004.
- [287] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, S. Hüfner, and M. H. Jilavi. Structural and optical properties of NdAlO_3 nanocrystals embedded in an Al_2O_3 matrix. *Chemistry of Materials*, 14(2):568–582, Feb 2002.
- [288] S. Mathur, M. Veith, H. Shen, N. Lecerf, and S. Hüfner. Effect of Al_2O_3 matrix on the optical properties of NdAlO_3 in $\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic-ceramic composite. *Scripta Materialia*, 44(8-9):2105–2109, May 18 2001.
- [289] D. N. McIlroy, D. Zhang, M. G. Norton, W. L. O’Brien, M. M. Schwickert, and G. R. Harp. Synthesis and reactivity of Fe nanoparticles embedded in a semi-insulating matrix. *Journal of Applied Physics*, 87(10):7213–7217, May 15 2000.
- [290] M. B. Bush. Modeling of nanophase materials. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 161(1):127–134, Mar 15 1993.
- [291] R. L. Holtz, V. Provenzano, and M. A. Imam. Overview of nanophase metals and alloys for gas sensors, getters, and hydrogen storage. *Nanostructured Materials*, 7(1-2):259–264, 1996.
- [292] R. W. Siegel. Nanophase materials assembled from atom clusters. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 19(1-2):37–43, Apr 19 1993.

Magnetische Nanopartikel

Die magnetischen Eigenschaften vieler Festkörper lassen sich mit Hilfe der Quantenmechanik und verschiedener Atommodelle heutzutage relativ gut erklären. Dabei kann man das magnetische Verhalten von Materialien auf die mikroskopische oder atomare Struktur der Wechselwirkung zurückführen. Die meisten magnetischen Effekte und Phänomene lassen sich in den Nebengruppen besonders für die Ionverbindungen oder metallischen Phasen des Nickels, des Kobalts oder des Eisens finden.²⁷⁸⁻²⁸¹ Deren Magnetismus ist gut untersucht und kann auf die ungepaarten Spins der Elektronen in der 3d – Schale zurückgeführt werden. Einfache atomistische Modelle ermöglichen die Einteilung magnetischer Materialien nach diversen Gesichtspunkten. Die älteste, aber auch signifikanteste Einteilungsmöglichkeit stellt die Einteilung anhand des Effektes dar, der eintritt, wenn man das Material einem externen Magnetfeld aussetzt. Manche Materialien verstärken das äußere Magnetfeld, manche schwächen das äußere Magnetfeld. Die drei Hauptkategorien, die man daraufhin definieren kann, sind *Diamagnetismus*, *Paramagnetismus* sowie *Ferromagnetismus*. Darüber hinaus existieren weitere Magnetismusarten wie Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus als Teilbereich des Ferromagnetismus. Die Effekte, die man messen kann, wenn Materialien eine der oben genannten Magnetismusarten zeigen, einem Magnetfeld ausgesetzt werden, kann man leicht erklären, indem man den Ordnungszustand der Spins vor oder nach Anlegen eines magnetischen Feldes betrachtet. Jedes makroskopisch messbare magnetische Verhalten ist abhängig von drei Faktoren: Dem Vorhandensein ungepaarter Elektronen, der Wechselwirkung der Spins untereinander, sowie der Kristall- oder Molekülstruktur des Materials (diskrete Teilchen oder Festkörper).¹⁸⁵ Der wichtigste Beitrag zum Magnetismus ist derjenige, der auf die Austauschwechselwirkung zwischen den Atomen untereinander zurückgeführt werden kann.

A.0.1 Magnetisierung und magnetisches Dipolmoment

Das magnetische Dipolmoment \vec{p}_m eines die Fläche \vec{A} umlaufenden Stromes I ist definiert als:

$$\vec{p}_m = I \cdot \vec{A} \quad (\text{A.1})$$

Ohne Berücksichtigung der Quantelung des Drehimpulses wird von einem Elektron, das einen Atomkern umkreist, ein Kreisstrom erzeugt. Durch Summation aller magnetischen Dipolmomente \vec{p}_m einzelner Atome ergibt sich die Gesamtmagnetisierung eines Festkörpers. Definiert ist die Gesamtmagnetisierung \vec{M} als die Summe aller magnetischen Dipolmomente oder Elementarmagnete pro Volumeneinheit. Es gilt: .

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_1^n \vec{p}_m \quad (\text{A.2})$$

Die Magnetisierung von Materie kann in Relation zu einem von außen applizierten Feld \vec{H} in Relation gesetzt werden.

$$\vec{M} = \chi_m \cdot \vec{H} \quad (\text{A.3})$$

Der Proportionalitätsfaktor χ_m ist eine stoffabhängige Konstante, die als Suszeptibilität bezeichnet wird. Nach dem Wert und Vorzeichen der magnetischen Suszeptibilität kann auch die Einordnung verschiedener Stoffe anhand ihrer magnetischen Eigenschaften erfolgen. Üblich ist folgende Zuordnung:

Stoffklasse	χ_m
Diamagnetische Stoffe	-10^{-5} bis -10^{-4}
Paramagnetische Stoffe	$+10^{-5}$ bis -10^{-3}
Ferromagnetische Stoffe	$+10^4$ bis $+10^5$

A.0.2 Diamagnetismus

Das Phänomen des Diamagnetismus tritt bei allen Stoffen auf, ist jedoch in vielen Fällen von den meist besser messbaren anderen Magnetismusarten überdeckt. Nach außen hin besitzen rein diamagnetische Stoffe kein magnetisches Moment. Allerdings induziert ein externes magnetisches Feld innerhalb des Materials Kreisströme, die nach der Lenzschen Regel ein dem äußeren Feld entgegen gerichtetes Magnetfeld erzeugen (Abbildung A.1). Daher wird das externe Magnetfeld durch einen Diamagneten geschwächt. Die magnetische Suszeptibilität ist in diesem Fall kleiner 0. Die Temperaturabhängigkeit ist für diamagnetische Materialien nur schwach ausgeprägt, da die Stärke des schwächenden Magnetfeldes fast ausschließlich mit der Stärke des externen Feldes korreliert. Die diamagnetische Suszeptibilität ist damit unabhängig von der Feldstärke.

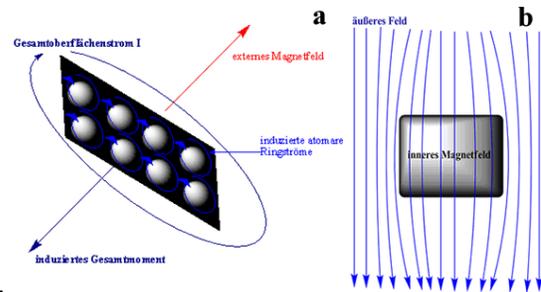


Abbildung A.1: Schematische Darstellung zum Verhalten diamagnetischer Stoffe bei Anlegen eines externen Feldes

A.0.3 Paramagnetismus

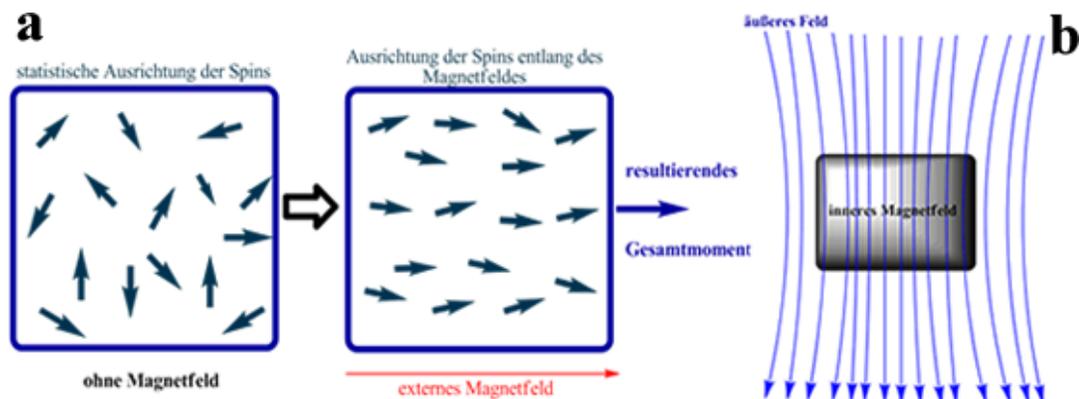


Abbildung A.2: Paramagnetismus

Paramagnetismus entsteht, wenn in einem Atom, Molekül oder Festkörper ungepaarte Elektronen vorhanden sind. Aufgrund der thermischen Bewegung der Atome sind die ungepaarten Spins im Festkörper ohne äußeres Magnetfeld statistisch ausgerichtet und die Summe aller Dipolmomente \vec{p}_m als vektorielle Größe resultiert mit 0. Durch Applikation eines externen Magnetfeldes orientieren sich die ungepaarten Spins teilweise parallel entlang des Magnetfeldes und verstärken dadurch im Gegensatz zu diamagnetischen Stoffen das äußere Magnetfeld (Abbildung A.2). Ein

diamagnetischer Effekt, der dem Paramagnetismus entgegen wirkt, tritt ebenfalls im Festkörper auf, ist aber betragslich viel geringer. Das messbare Verhalten wird deshalb im paramagnetischen Stoff maßgeblich durch ungepaarte Elektronen bestimmt. Der gemessene Wert χ_{para} ist durch den negativen diamagnetischen Anteil immer etwas kleiner, als die wahre paramagnetische Suszeptibilität.

Die Suszeptibilität ist betragsmäßig sehr klein, allerdings ist $\chi_m > 0$ im Gegensatz zum rein diamagnetischen Material. Zudem ist die paramagnetische Suszeptibilität temperaturabhängig. Eine Temperaturzunahme erschwert durch Verstärkung der Gitterschwingungen im Festkörper die Orientierung der Spins entlang des äußeren Feldes und bewirkt eine Verringerung von χ_{para} mit Zunahme der Temperatur. Diese Abhängigkeit kann durch das Curie-Gesetz beschrieben werden.

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (\text{A.4})$$

C ist hierbei die materialabhängige Curie-Constante, für die gilt:

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k} \mu_{mag}^2 \quad (\text{A.5})$$

μ_0 magnetische Feldkonstante, N_A Avogadro-Konstante, k Boltzmann-Konstante

Wird die Orientierung der Einzeldipole durch die Orientierung der Nachbardipole beeinflusst, so wird dies durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben, welches um die Curie-Temperatur Θ ergänzt wird.

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (\text{A.6})$$

Oberhalb der Curie-Temperatur wird ein rein paramagnetisches Verhalten beobachtet, unterhalb tritt kooperativer Magnetismus auf. Curie-Temperatur und Curie-Konstante sind materialabhängige Faktoren, dabei kann Θ sowohl positive, als auch negative Werte annehmen

A.0.4 Ferromagnetismus

Ferromagnetische Materialien bestehen aus Atomen oder Molekülen, die ein permanentes magnetisches Dipolmoment besitzen. Die Dipole sind im Festkörper miteinander gekoppelt und richten sich unterhalb der Curie-Temperatur parallel zueinander aus. Die Ausrichtung erfolgt ohne spontane magnetische Erregung, geht allerdings oberhalb der Curie-Temperatur aufgrund der verstärkten Wärmebewegung verloren. Schon das Anlegen geringer magnetischer Felder führt zu einer großen Magnetisierung, die zum Teil auch nach Abschalten des äußeren Feldes erhalten bleibt.

Ferromagneten besitzen eine Domänenstruktur innerhalb derer die Spins gleichgerichtet sind (Abbildung A.3). Bei Anlegen eines genügend starken Magnetfeldes richten sich ganze Domänen in Richtung des Feldes aus und bleiben auch nach Aus-

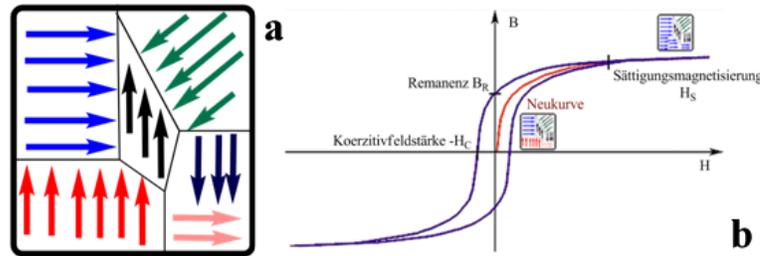


Abbildung A.3: Ferromagnetismus (a) Domänenstruktur ohne externes Magnetfeld (b) typische Hystereseschleife für $T < \Theta$.

schalten des Feldes zum Teil noch in Feldrichtung orientiert. Ab einer bestimmten Feldstärke \vec{H}_S , der Sättigungsmagnetisierung ändert sich die magnetische Flussdichte \vec{B} innerhalb des Ferromagneten nur noch marginal. Ab diesem Zeitpunkt ist die größte Zahl der Domänen in Feldrichtung ausgerichtet. Die Neukurve in Abbildung A.3 (b) gilt für gänzlich unbehandelte Ferromagneten, die zu Beginn völlig unmagnetisiert vorliegen. Magnetische Domänen innerhalb eines ferromagnetischen Stoffes bezeichnet man als Weiss-Bezirke. Die parallel ausgerichteten Spins der Weiss-Bezirke grenzen an andere Weiss-Bezirke mit anderer räumlicher Ausrichtung.

Die Grenze bezeichnet man dabei als Bloch-Wand. Während der Magnetisierung wachsen nun die Weiss-Bezirke, die schon in Richtung des Feldes ausgerichtet sind. Dies erfolgt durch Ausrichtung von Elektronenspins anderer Weiss-Bezirke in Richtung des Feldes. Da fast alle Ferromagneten keine perfekte Struktur besitzen, kommt es immer wieder zur Eindotierung von Fremdatomen und Störstellen innerhalb des Materials. Dadurch wird die Verschiebung von Bloch-Wänden innerhalb des Materials erschwert und es bilden sich Blasen innerhalb des Materials hinter denen die Spins noch nicht in Feldrichtung orientiert sind. Erst nach Überschreiten einer bestimmten Feldstärke klappen die Spins schlagartig um und es kommt zu einem raschen Anstieg der Magnetisierung. Nach Ausschalten des Feldes bleiben die meisten Spins weiterhin miteinander gekoppelt und kehren nicht mehr in den Ursprungszustand zurück.

Die resultierende Magnetisierung bezeichnet man als Remanenz \vec{B}_R oder Restmagnetisierung. Möchte man das Material wieder komplett entmagnetisieren, muss ein Magnetfeld angelegt werden, das entgegengesetzt dem ursprünglichen Feld orientiert ist. Die dazu nötige Feldstärke nennt man Koerzitivfeldstärke \vec{H}_C . Hysteresekurven geben Auskunft darüber, ob sich ein Ferromagnet weich- oder hartmagnetisch verhält. Stoffe mit hoher Remanenz und betragsmäßig hoher Koerzitivfeldstärke benötigen eine hohe Energie um magnetisiert und entmagnetisiert zu werden. Für Speichermedien werden Materialien benötigt, die sich möglichst hartmagnetisch verhalten, damit die Information möglichst verlust- und störungsfrei übertragen und gespeichert werden kann. Die Herstellung von Transformatorkernen verlangt dagegen die Nutzung möglichst weichmagnetischer Ferromagneten um mögliche Verluste in Form von Wärme, die bei Magnetisierung und Demagnetisierung entstehen, zu minimieren.

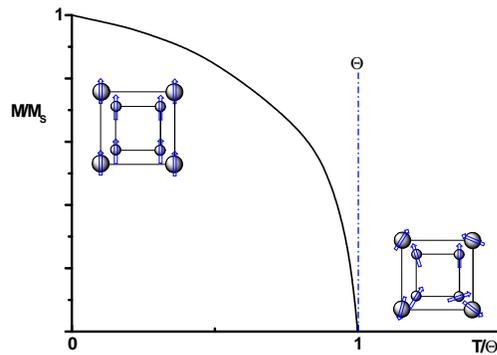


Abbildung A.4: Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ferromagnetischer Materialien.

Da ferromagnetische Materialien eine stark temperaturabhängige Magnetisierung zeigen, besteht hier über die Curie-Temperatur ein Zusammenhang zwischen Ferro- und Paramagnetismus. Abbildung A.4 zeigt den Wechsel von ferromagnetischer Kopplung der Spins zum Paramagnetismus bei Überschreiten der Curie-Temperatur.

A.0.5 Ferri- und Antiferromagnetismus

Ferri- und Antiferromagnetismus sind Grenzfälle der im obigen Kapitel aufgeführten Magnetismusarten. Abbildung A.5 zeigt die magnetische Ordnung der Spins innerhalb der beiden Materialklassen. Während die Spins im paramagnetischen Material zufällig ausgerichtet und im ferromagnetischen Material untereinander gekoppelt sind, beobachtet man für ferri- und antiferromagnetische Stoffe eine antiparallele Ausrichtung ungepaarter Spins zueinander. Im perfekten Antiferromagneten (a) sind die freien Spins komplett antiparallel ausgerichtet und betragsmässig gleich. Nach außen hin ist keine Magnetisierung messbar. Anders ist dies im Fall von ferrimagnetischen Stoffen. Diese verhalten sich makroskopisch wie ferromagnetische Materialien.

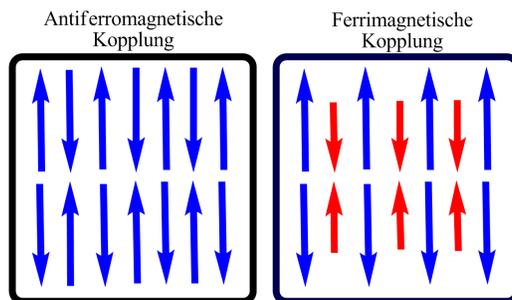


Abbildung A.5: Magnetische Ordnung in ferri- und antiferromagnetischen Materialien.

Die Spins sind parallel gekoppelt, allerdings heben diese sich in der Summe nicht vollständig auf. Durch das resultierende magnetische Moment sind diese Stoffe permanent magnetisiert. Die Kurvenverläufe in Abbildung A.6 zeigen die Auftragung der magnetischen Flussdichte \vec{B} oder Magnetisierung \vec{M} gegen die Magnetfeldstärke. Paramagnetismus, Antiferromagnetismus, sowie Diamagnetismus zeigen (ober-

halb von Θ) streng lineare Verläufe. Da der diamagnetische Effekt immer dem äußeren Feld entgegenwirkt ist \vec{M} ausschließlich negativ. Paramagnetische und antiferromagnetische Materialien verhalten sich gleich und zeigen lineare Verläufe ohne Restmagnetisierung. Ferri- und ferromagnetische Kopplungen zeigen den typischen wie in Abbildung A.6 gezeigten Magnetisierungsverlauf.

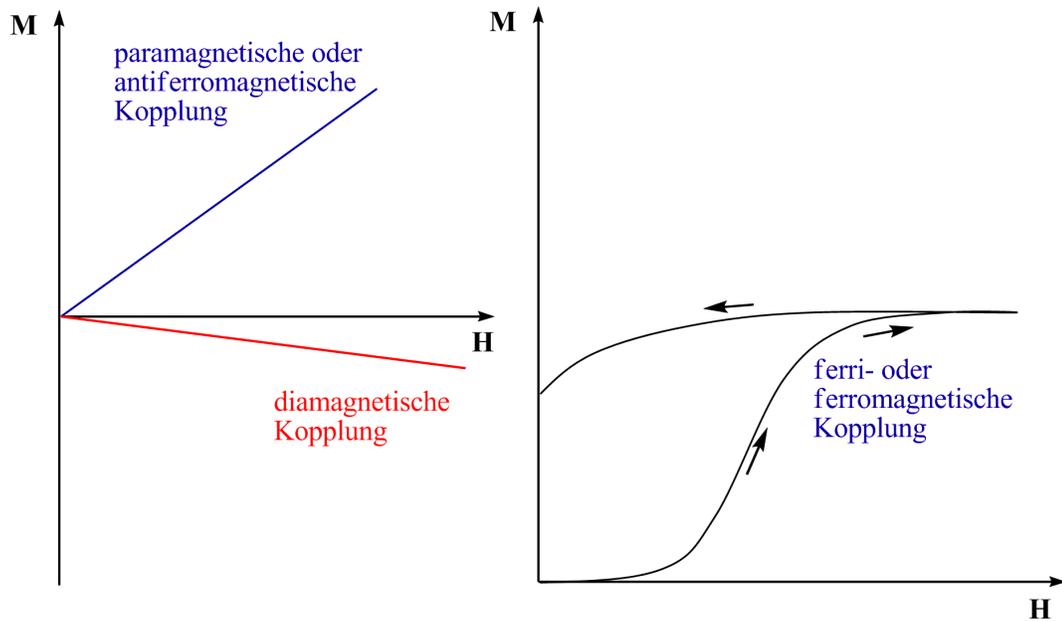


Abbildung A.6: Magnetisierungskurven diamagnetischer, paramagnetischer, antiferromagnetischer, ferrimagnetischer und ferromagnetischer Materialien.

Eigenschaften der Eisenoxide

Es gibt eine Vielzahl nanopartikulärer Systeme. Dabei spielt für die magnetischen Eigenschaften sowohl die Struktur als auch Art und Phasenzusammensetzung, sowie die Oberfläche eine Rolle. Eine Klassifikation anhand struktureller Merkmale scheint dabei sinnvoll.

Nanopartikel können:

- isoliert vorliegen, die Eigenschaften des Systems werden fast ausschließlich durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Einzelteilchen bestimmt.²⁸²
- durch eine Hülle in Form von Kern-Schale-Partikel voneinander isoliert vorliegen. Hierbei bestimmen sowohl Hüllen-, als auch Kernmaterial die Eigenschaften.^{283–286}
- in einer chemisch nicht-äquivalenten Matrix eingebettet sein. Das Matrixmaterial trägt wesentlich zu den Eigenschaften des Werkstoffes bei.^{287–289}
- als Nanophasenmaterial vorliegen, das sich aus einer großen Anzahl Nanopartikel zusammensetzt. Das physikochemische Verhalten dieser Gefüge wird fast ausschließlich durch die Wechselwirkung der Partikel untereinander bestimmt. Reaktivität, Härte und Leitfähigkeit sind in diesen Nanophasenmaterialien grenzflächenbestimmt.^{290–292}

Oxidische magnetische Systeme sind aus dicht gepackten Gittern von Sauerstoffatomen aufgebaut, in deren Tetraeder- oder Oktaederlücken die Eisenkationen eingebaut sind. Die Bindung innerhalb des Gitters ist hauptsächlich ionisch, allerdings bewirkt der kovalente Bindungsanteil, der durch Beteiligung der d-Orbitale verursacht wird, eine bevorzugte Verteilung der Kationen innerhalb des Gitters. Die vielfältigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Eisenoxide werden deshalb hauptsächlich durch die d-Elektronen der Eisenkationen und deren Verknüpfung innerhalb

des Gitters bestimmt. Unkoordinierte Fe^{3+} -Ionen besitzen fünf ungepaarte Elektronen ($3d^5$), welche jeweils die $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}$ und $d_{x^2-y^2}$ - Orbitale einfach besetzen. Das Fe^{2+} -Ion besitzt eine $3d^6$ -Konfiguration und besitzt zwei gepaarte Elektronen. In beiden Fällen sind die unkoordinierten freien Eisen-Kationen energetisch entartet, d.h. sie besitzen alle die gleiche Energie. Innerhalb des oxidischen Festkörpers ist diese Entartung aufgehoben. Das elektrostatische Feld der dichtest gepackten Sauerstoffionen führt hier zur Aufspaltung der Energiezustände. Eine oktaedrische Koordination des Eisenkations begünstigt energetisch die nicht axial ausgerichteten Energiezustände d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} , da diese die geringste elektrostatische Repulsion durch gitteraufspannende Sauerstoffionen erfahren. Für Kationen im Tetraederfeld ist die gegenteilige Konfiguration energetisch präferiert. Das katalytische oder chemische Verhalten wird in erster Linie durch die Oberfläche bestimmt. Das magnetische und physikalische Verhalten wird dagegen durch reduzierte Koordination an der Oberfläche beeinflusst. Von den 16 bisher bekannten Eisenoxiden und -hydroxiden besitzen nur drei für diese Arbeit eine praxisrelevante Bedeutung.

B.0.6 Hämatit - $\alpha - Fe_2O_3$

Hämatit stammt aus dem Griechischen und bekam seinen Namen wegen der blutartigen Farbe des Hämatitpulvers, welches als Farbpigment genutzt werden kann. Es kristallisiert in einer rhomboedrischen Korund-Struktur, in der die magnetischen Untergitter antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die Fe^{3+} -Ionen besetzen im Kristall $\frac{2}{3}$ der Oktaederlücken, die über die Kanten zu einer hexagonalen Wabenstruktur verknüpft sind.

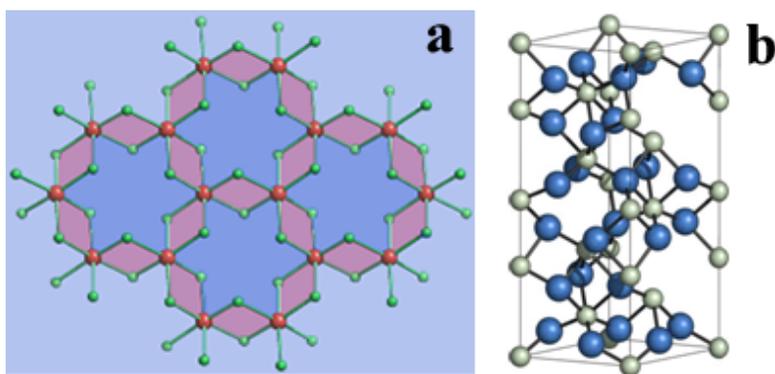


Abbildung B.1: Schematischer Ausschnitt der Hämatitstruktur (rot: Fe^{3+} , grün: O^{2-}) und der rhomboedrischen Elementarzelle (grün: Fe^{3+} , blau: O^{2-})

Strukturell unterscheidet sich Hämatit von der Korundstruktur, da die Schichtfolge der Sauerstoffionen entgegen der Notation der hexagonal dichtesten Packung mit der Schichtfolge $ABAB$ sich erst ab der sechsten Sauerstoffschicht wiederholt. Die Gitterkonstanten der sechs Formeleinheiten enthaltenden hexagonalen Einheitszelle

betragen $a=503,4$ pm und $c=1374,6$ pm Makroskopisch zeigt Hämatit durch die antiferromagnetische Kopplung bei Raumtemperatur keine Magnetisierung, allerdings werden zwei Phasenübergänge diskutiert. Oberhalb der Morin-Temperatur von 260 K ist $\alpha - Fe_2O_3$ ein antiferromagnetischer Isolator mit einer Bandlücke von 2.0-2.2 eV. Bei tieferen Temperaturen wird ein schwacher Ferromagnetismus beobachtet, der meist mit einer Verkipfung der magnetischen Untergitter erklärt wird. Beim Überschreiten der Curie-Temperatur von 956 K erfolgt der Übergang zu paramagnetischem Verhalten. Hämatit kann durch die großen strukturellen Unterschiede zu den anderen Eisenoxiden leicht mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert werden.

B.0.7 Maghemit - $\gamma - Fe_2O_3$

Maghemit besitzt eine inverse (II,III)-Spinellstruktur und zeigt ferrimagnetisches Verhalten, welches durch unvollständige anti-ferromagnetische Kopplung der magnetischen Untergitter verursacht wird. Strukturell und anhand vieler physikalischer Eigenschaften ist es dem Magnetit sehr ähnlich. Allerdings ist das Maghemit bisher in keinem in der Literatur beschriebenen Phasendiagramm enthalten, die das Fe-O-System beschreiben (Abbildung B.0.7), da noch nicht genügend thermodynamische Daten bezüglich der Phasenumwandlung von Maghemit in Hämatit vorliegen. Mittlerweile wird vermutet, dass es sich bei Maghemit um eine metastabile Verbindung handelt und eine kinetische Stabilisierung des $\gamma - Fe_2O_3$ vorliegt. Eine kinetische Stabilisierung setzt demzufolge eine Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlung voraus, welche im Falle der meisten Festkörperreaktionen mit der Oberfläche korreliert. Allerdings ist die Datenlage hierzu widersprüchlich, da sowohl von einer erhöhten Umwandlungsgeschwindigkeit mit abnehmender Partikelgröße

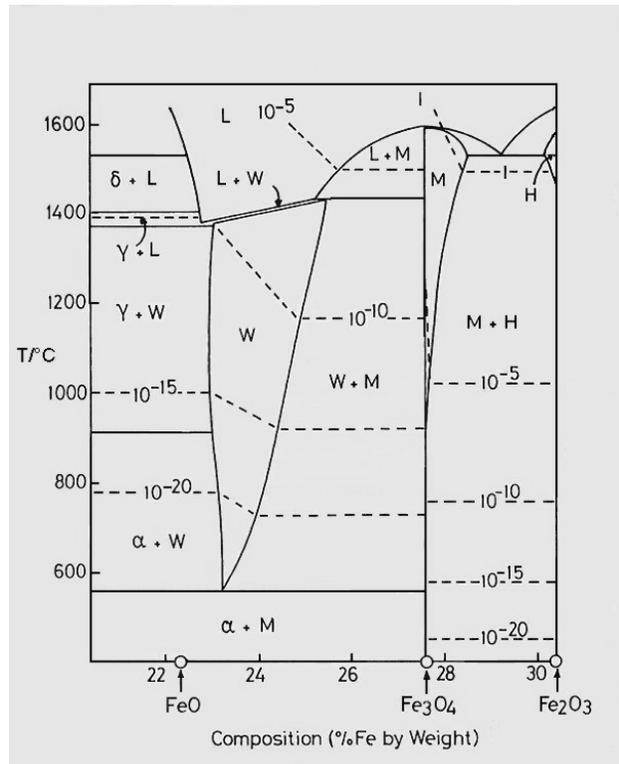


Abbildung B.2: Phasendiagramm des Systems Fe-O in Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks (Sauerstoffsobaren [bar] werden durch gestrichelte Linien dargestellt)

$$f(\gamma \rightarrow \alpha) \sim T$$

berichtet wird, als auch von einem umgekehrt proportionalen Verlauf der Pha-

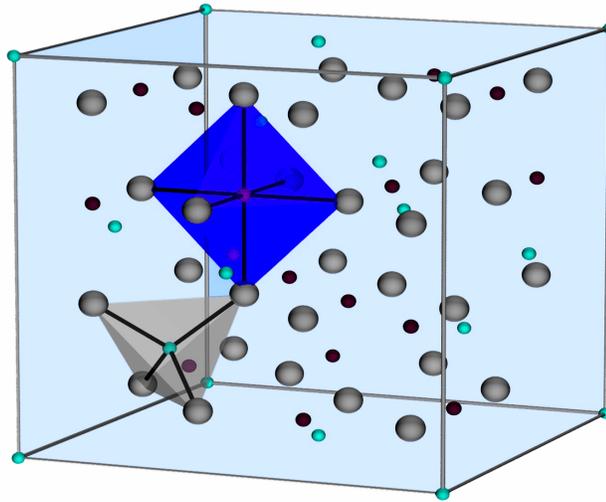


Abbildung B.3: Einheitszelle der inversen Spinellstruktur des Magnetits (grau: O^{2-} , türkis: Fe^{2+} , rot: Fe^{3+})

senumwandlung mit der Temperatur

$$f(\gamma \rightarrow \alpha) \sim \frac{1}{T}$$

Eine Curie-Temperatur konnte für Maghemit bisher nicht ermittelt werden, da diese oberhalb des Phasenüberganges $\gamma \rightarrow \alpha$ liegt

Aufgrund der engen strukturellen Verwandtschaft ist eine Unterscheidung zwischen Magnetit und Maghemit mittels einfacher Röntgendiffraktion schwierig. Daher muss zusätzlich die Mössbauerspektroskopie zur genaueren Identifizierung und Unterscheidung der beiden Phasen verwendet werden.

B.0.8 Magnetit - Fe_3O_4

Magnetit gehört wie Maghemit zur Gruppe der Ferrit-Spinelle und kristallisiert analog in der namensgebenden *inversen Spinellstruktur*. Es enthält sowohl Fe^{2+} und Fe^{3+} -Kationen, welche die Tetraeder- und Oktaederlücken einer kubisch dichtesten Packung aus Sauerstoffionen besetzen. Dabei sind der Tetraederlücken durch jeweils die Hälfte der Fe^{3+} -Ionen besetzt. Die übrigen Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen besetzen die Hälfte aller im Festkörper vorhanden Oktaederlücken (Abbildung B.3).

In der Literatur wird häufig die Schreibweise $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}]O_4$ verwendet um den Sachverhalt darzustellen. Oberhalb des Vervey-Überganges bei 118 K sind die Elektronen zwischen den Fe^{2+} und Fe^{3+} -Ionen delokalisiert. Die Leitfähigkeit des Magnetits ist deshalb außergewöhnlich hoch und liegt mit einer Bandlücke von 0.1eV sehr nah an der des reinen Metalls. Bei Unterschreiten der Vervey-Temperatur friert die Elektronenbeweglichkeit ein und die Leitfähigkeit sinkt um zwei Größenordnun-

gen In der Regel werden Gitterkonstanten zwischen 839,4 pm und 839,9 pm für die kubische Elementarzelle gemessen. Bei Raumtemperatur ist Magnetit ferrimagnetisch und besitzt eine Curie-Temperatur von 850 K. Das Zustandekommen des Magnetismus kann anhand der Kristallstruktur in Abbildung B.3 hinreichend erklärt werden. Die mit Kationen besetzten Oktaeder- bzw. Tetraederlücken spannen zwei unterschiedliche magnetische Untergitter auf. Eine Kopplung der Spins der beiden magnetischen Untergitter erfolgt durch den sogenannten Superaustausch über die Sauerstoffatome, welche die beiden Koordinationspolyeder verknüpfen. Der Superaustausch, also die Kopplung der Spins erfolgt dabei über rein elektrostatische Wechselwirkung.

B.0.9 Superparamagnetismus

Die Kristallstruktur spielt eine besondere Rolle für Festkörpersysteme mit geringer Sättigungsmagnetisierung. Erfahrungsgemäß ordnen sich die Spins im Material bevorzugt entlang bestimmter Kristallachsen an. In diese Richtungen lässt sich das Material in der Regel leicht magnetisieren. So lässt sich kristallines Eisen besonders leicht entlang der Würfelkanten magnetisieren. Möchte man das Material dagegen in eine andere ungünstigere Richtung entlang der Flächendiagonalen ummagnetisieren, so muss Energie aufgebracht werden um das System in einen energetisch ungünstigeren Zustand zu bringen. Konsequenz dieses Verhaltens ist, dass viele magnetische Materialien ein anisotropes Magnetisierungsverhalten zeigen. Die magnetische Anisotropie erhöht sich dabei mit der Anzahl der Spins, die entlang anderer Achsen ausgerichtet werden müssen, und ist volumen- und winkelabhängig, obwohl die Austauschwechselwirkung, die für die kollektive Anordnung der Spins im Ferromagnetikum verantwortlich ist, eine isotrope Wechselwirkung ist. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch ein von van Vleck postuliertes Modell, das zur Bestimmung der Paarwechselwirkungsenergie zwischen zwei benachbarten magnetischen Momenten genutzt werden kann. Hier wird die Symmetrie der Umgebung mitberücksichtigt, womit das anisotrope Verhalten für verschiedene Kristallachsen bestimmt werden kann. Polykristalline ferromagnetische Stoffe besitzen nach außen hin keine Nettoanisotropie, da durch die zufällige Ausrichtung der Kristallite im Material die magnetokristalline Anisotropie in allen Raumrichtungen gleich ist. Allerdings lässt sich eine Formanisotropie beobachten, da nicht-sphärische Körper meist bevorzugt entlang einer Achse magnetisiert werden können. Je größer die Abweichung von der Kugelform, desto größer sind Anisotropie und der Einfluss auf die Magnetisierung.

Domänenstruktur und Ein-Domänen-Systeme

Alle ferromagnetischen Stoffe sind aus Domänen aufgebaut. Innerhalb dieser Domänen oder Weiss'schen Bezirke sind die einzelnen Spins parallel zueinander ausgerichtet. Dadurch ergibt sich ein permanentes magnetisches Moment der gesamten Domäne als Summe der Einzelspins. Magnetische Materialien und Partikel ab einer bestimmten Größe sind in der Regel aus Multi- oder Mehr-Domänen Systeme.

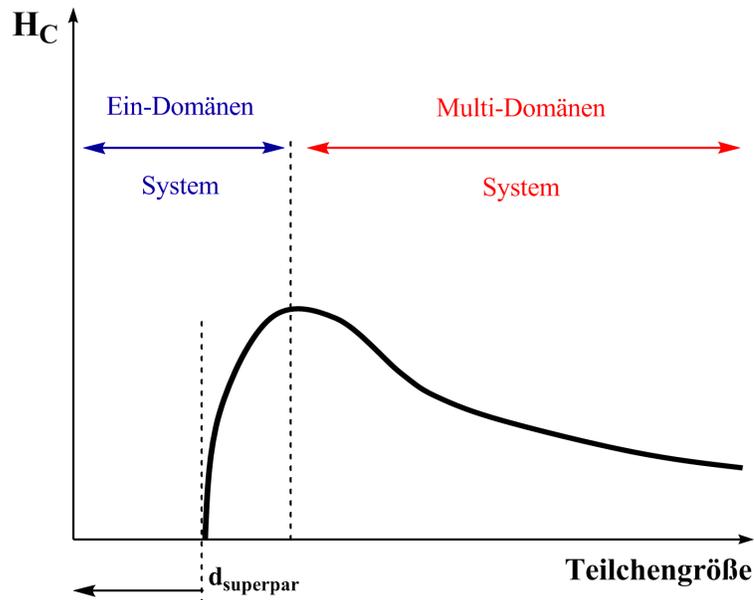


Abbildung B.4: Einfluß der Partikel- oder Teilchengröße auf die Koerzitivfeldstärke und Remanenz beim Übergang vom Multi - Domänen- zum Ein - Domänensystem

Dabei sind im unbehandelten Material die einzelnen Weiss'schen Bezirke statistisch orientiert. Unter Anlegen eines externen Feldes erfolgt die Ummagnetisierung der einzelnen Bezirke durch Verschiebung der Potentialwände (Bloch-Wall) zwischen den einzelnen Domänen. Wie zu erwarten sind die Spins an den Domänengrenzen nicht ohne äußeren Zwang frei orientierbar. Die Austauschenergie um Spins an einer Domänenwand um 180° zu drehen und eine gesamte Domäne umzumagnetisieren ist sehr hoch. Je nachdem was energetisch günstiger ist, erfolgt ein graduelles Umklappen der Spins, d.h. die einzelnen Spins verschieben sich nicht in einem Schritt um 180° , sondern nur um einen Bruchteil der des Gesamtwinkels, dabei entsteht eine Zone von mehreren hundert Einheitszellen, in der allerdings die Spinorientierung ungünstig ist. Ob nun ein direktes Umklappen der Spins an den Blochwänden erfolgt oder eine graduelle Ausrichtung der Spins über einen bestimmten Bereich erfolgt ist wiederum abhängig von der magnetischen Anisotropie der Partikel oder Teilchen. Stehen die Bloch-Wände günstig entlang einer Achse so ist das Umklappen erleichtert und der Spin kann in einem Schritt um 180° parallel orientiert werden. Ist die Ausrichtung energetisch erschwert, so beobachtet man meist die schrittweise Umorientierung der Spins.

Untersucht man nun den Einfluss der Partikelgröße auf die Magnetisierbarkeit des Materials so stellt man fest, dass mit abnehmender Partikelgröße die benötigte Koerzitivfeldstärke stetig steigt, und nach Überschreiten eines Maximums relativ schnell abfällt (Abbildung B.4).

Geht man von einem polykristallinen Material aus und reduziert die Partikelgröße, so nimmt statistisch die Anzahl und Größe der Weiss'schen Bezirke im Material

ab. Daraus ergibt sich eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass mit Magnetisierung des Materials keine Verschiebung der Potentialwälle durch Umklappen der Spins erfolgt, sondern ein komplettes Umklappen gesamter Domänen zur Magnetisierung erforderlich ist.

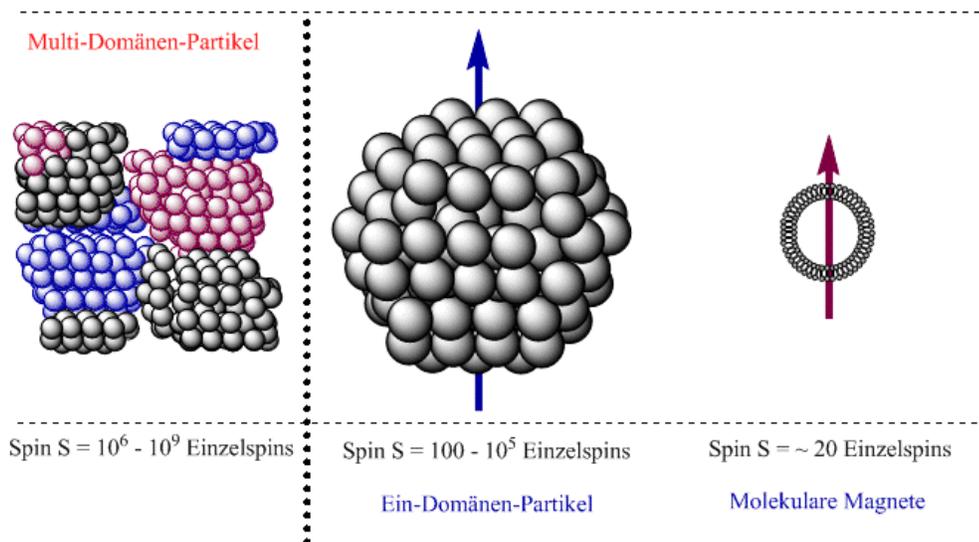


Abbildung B.5: Spinkopplung in Multi-Domänen und Single-Domänen Systemen

Dieser Vorgang ist verglichen mit einem bloßen Verschieben der Bloch-Barriere energieaufwändiger. Daher steigt die Kurve mit abnehmender Partikelgröße anfangs an. Sinkt nun die Größe des Partikels auf die Größe einer Domäne, so erhält man Ein-Domänen-Systeme (Abbildung B.5).

Da alle Spins im Material parallel ausgerichtet sind und kein Domänenwall mehr existiert, ist kein Umklappen von Domänenwällen zu, in Richtung des Feldes orientierten anderen Bezirken mehr möglich. Die einzige Möglichkeit ist die kollektive Änderung der Spinorientierung aller Spins des Ein-Domänen-Partikels entlang des Feldes, was sich in einer hohen Koerzitivfeldstärke niederschlägt. Verringert sich das Teilchenvolumen nun weiterhin, so beobachtet man ein Abfallen der zur Magnetisierung nötigen Feldstärke. Mit abnehmender Größe bleibt eine immer geringer werdende Zahl von Spins miteinander gekoppelt und es verringert sich die zur Umorientierung nötige Energie und der Einfluss der thermischen Bewegung der Teilchen wird stärker. Bei Unterschreiten einer kritischen Größe ist bei Normaltemperaturen eine stabile Ausrichtung des Gesamtmoments nicht mehr möglich, da der Beitrag der thermischen Energie die zur Ummagnetisierung nötige Energie übersteigt. Dieses Phänomen bezeichnet man als Superparamagnetismus, dabei reagieren aber, nicht wie im paramagnetischen Material, die Spins unabhängig voneinander auf das externe Feld, sondern die ferromagnetisch gekoppelten Blöcke auf das externe Feld.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Volumenanteil der an der Partikeloberfläche lokalisierten Atome in Abhängigkeit von Teilchengröße und einer hypothetischen Oberflächendicke zwischen 0.1 nm und 4 nm.	3
1.2	Schematische Darstellung des Bottom-Up und Top-Down Verfahrens .	5
1.3	Gibbsenergie als eine Funktion des Teilchenradius r und Beitrag des Volumen- und Oberflächenanteils zur Summenkurve	9
1.4	Schematische Illustration des Keimbildungsprozesses und des Partikelwachstums	11
1.5	Schematische Darstellung der (a) Heating-up oder Aufheizmethode (b) des Hot-Injection oder Heißinjektionsverfahrens	18
1.6	Magnetismus	23
2.1	(a) Schematischer Aufbau einer Mikroemulsion (b) Lichtstreuung an Micellen.	28
2.2	Vergleich eines nichtionischen Tensids (Brij 30) mit einem ionischen Tensid (AOT bzw. Aerosol-OT)	30
2.3	Autoklav-Schematischer Aufbau	33
2.4	Arbeitsschritte zur Herstellung nanokristalliner Eisenoxid-Partikel via Fällung der hydrolyselabilen $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ Vorstufe aus Mikroemulsion und anschließender Solvothermalbehandlung.	33
2.5	Röntgendiffraktogramm der Pulver, welche bei Zusatz unterschiedlicher Additive (CTAB, DBS) und Reaktanden (Hydrazin) erhalten wurden.	34
2.6	TEM-Aufnahmen der Eisenoxidpartikel nach Additivzusatz	35
2.7	Hochauflösende TEM-Aufnahmen der Eisenoxidpartikel hergestellt nach Zusatz von (a) Brij 30, (b) Hydrazin, (c) CTAB und (d) DBS	36

2.8	XRD Profile der bei unterschiedlicher Behandlungsdauer erhaltenen Pulver bei fester Lösemittelzusammensetzung und Zusatz von 0.33 moläq. Hydrazinhydrat. Als kristalline Phase konnte Magnetit (JCPDS-Karte: 75-0449) identifiziert werden. Die Reflexbreite verringert sich mit steigender Temperatur und zeigt eine steigende Kristallinität der Partikel an.	38
2.9	Vorgeschlagener Mechanismus zur Phasenbildung bei niedriger Temperatur.	39
2.10	Williamson-Hall Plot (Auftragung des Produktes von Halbwertsbreite β und $\cos\theta$ gegen $\sin\theta$) der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Pulver. θ gibt das Peakmaximum nicht-überlagerter Reflexe an. . . .	41
2.11	Aufnahmen der hergestellten Partikel bei unterschiedlicher Temperatur und identischer Lösungszusammensetzung.	43
2.12	Vorgeschlagener Mechanismus zur Redispergierung agglomerierter Pulver durch Zusatz von Ölsäure.	44
2.13	Hochauflösende TEM-Aufnahmen der bei unterschiedlicher Temperatur (siehe Inset) hergestellten Eisenoxid Nanopartikel.	45
2.14	Schematische Darstellung zur Kristallisation der Partikel während des Hydrothermalprozesses in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur.	46
2.15	Moessbauer-Spektren der hergestellten Proben. Die Kreise geben die gemessenen Daten wieder, während die angepassten Kurvenverläufe als durchgezogene Linie dargestellt sind. Alle bei 4.2 K gemessenen Spektren wurden an ein Sextett angepasst.	48
2.16	Syntheseweg zur Herstellung heteroleptischer Vorstufen für die thermische Zersetzung im hochsiedenden Lösemittel	51
2.17	TG-Kurven zur Zersetzung der hergestellten Gemische in Abhängigkeit vom Alkoholatanteil. Aufgrund unterschiedlicher Endmassen wurde auf den Umsatzgrad α normiert.	53
2.18	Auftragung der gemessenen DSC-Kurven für verschiedene Vorstufenstöchiometrien. Die Verschiebung der DSC-Peaks mit steigendem Ölsäureanteil (OLS) zu höheren Temperaturen ist zu beobachten. Alle Zersetzungen verlaufen als endothermer Prozess.	54
2.19	Auftragung der anhand von TG/DSC Daten berechneten Zersetzungstemperatur in Abhängigkeit von der Ligandzusammensetzung. Die Daten wurden durch Ermittlung der Onset-Temperatur aus den TG-Kurven erhalten.	55
2.20	TEM-Aufnahmen der Proben A ₁ bis A ₅ , welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer von 60 min und unterschiedlicher Vorstufenzusammensetzung zeigen.	58

2.21 HRTEM-Aufnahmen der Proben A ₁ bis A ₅ , welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer von 60 min und unterschiedlicher Vorstufenzusammensetzung zeigen. Die Partikel sind für jedes System kristallin mit steigendem amorphen Anteil im Randbereich.	59
2.22 Histogramme erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für A ₁ , A ₂ , A ₃ , A ₄ und A ₅ ermittelt sich jeweils eine mittlere Partikelgröße von 14.32 nm, 15.89 nm, 10.39 nm, 17.67 nm und 17.19 nm. Durchgezogene Linien geben die besten Anpassungen an eine Gaussverteilungsfunktion wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt. Die Kurve zeigt die Auftragung der ermittelten Partikelgrößen für die Proben A ₁ -A ₅ , sowie die berechnete Dispersität der Partikelsysteme. Der Fehlerbalken gibt die Varianz der Partikelgrößenverteilung wieder.	60
2.23 TEM-Aufnahmen der Proben A ₄ (zum Vergleich) B und C, welche bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. Partikelhomogenität und -größe nehmen mit steigender Temperatur zu.	62
2.24 Histogramme erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für A ₄ , B und C ermittelt sich jeweils eine mittlere Partikelgröße von 11.20 nm, 17.57 nm und 28.47 nm. Durchgezogene Linien geben die besten Anpassungen an eine Gaussverteilungsfunktion wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt.	63
2.25 Auftragung von Partikelgröße (schwarze Kurve) und Dispersität (blaue Kurve) gegen die Temperatur. Mit steigender Temperatur beobachtet man eine Zunahme der Partikelgröße sowie eine Abnahme der Dispersität.	64
2.26 Röntgendiffraktogramm der Pulver, welche bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten wurden. Als kristalline Phase kann kubische Spinellphase identifiziert werden (Magnetit JCPDS-Karte: 75-449). . . .	65
2.27 Auftragung von Kristallitgröße nach Williamson-Hall und Scherrer (schwarze Kurve) und Verspannung (blaue Kurve) gegen die Temperatur. Mit steigender Temperatur steigt die Kristallitgröße von 2.32 nm auf 15.05 nm. Die Verspannung tendiert gegen 0 %.	67
2.28 TEM-Aufnahmen und HRTEM-Aufnahmen aus der Zersetzung der Vorstufe [Fe(OLA) ₄ (DIOL)] welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer von 60 min und unterschiedlicher Vorstufenzusammensetzung zeigen. (OLA = Ölsäure, Diol = 1,2-Dodecandiol)	69
2.29 Histogramm der Partikelgrößenverteilung für Zersetzung der Diol substituierten Vorstufe. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt 20.09 ± 1.86 nm bei einer Dispersität von 9%.	70
2.30 Prinzip zur Einbettung magnetischen Materials in Polystyrol	72

2.31	Zero Field Cooling (ZFC) und Field Cooling (FC) Kurven der Proben (a) P0.0 und (b) P0.8, gemessen bei $H=80$ Oe. Vierecke geben die gemessenen Werte an, während die durchgezogene Linie den Zusammenhang nach Curie darstellt.	73
2.32	Blocking-Temperatur und Energiebarriere im superparamagnetischen Festkörper	74
2.33	Zero Field Cooling (ZFC) und Field Cooling (FC) Kurven der Proben (a) P2.0 und (b) P3.0, gemessen bei $H=80$ Oe. Vierecke geben die gemessenen Werte an.	75
2.34	Magnetisierung der Proben P0.0, P0.8 und P3.0 als Funktion des angelegten Feldes H bei $T=5$ K	76
2.35	Ausschnitt der $M(H)$ Kurven der Proben P0.0, P0.8 und P3.0 als Funktion des angelegten Feldes H bei $T=5$ K	77
2.36	Mössbauer-Spektren der Proben P0.0 (a), P0.8 (b), P2.0 (c) und P3.0 (d) bei Raumtemperatur (links) oder 4.2 K (rechts). Punkte repräsentieren die Messwerte, durchgezogene Linien die angepassten Kurven	78
2.37	XRD-Profil von Probe P3.0: Die Reflexe sind blau indiziert und stimmen mit dem Reflexprofil des Ferrihydrits (JCPDS: 46-1315) überein	81
2.38	Molekülstruktur ²¹⁹ von $\text{CoFe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_8$	82
2.39	Reaktionsführung bei Verwendung einer bimetallischen Vorstufe.	83
2.40	Reaktionsführung bei Verwendung zweier monometallischer Vorstufen.	83
2.41	TEM-Aufnahme und Histogramm von über die Single-Source-Vorstufe hergestellten CoFe_2O_4 Nanopartikeln	84
2.42	Hochauflösende TEM - Aufnahme von über die Single-Source-Vorstufe hergestellten CoFe_2O_4 Nanopartikeln	85
2.43	XRD - Aufnahme von über Single-Source-Precursor hergestellten Nanopartikeln	86
2.44	TEM-Aufnahme und Histogramm von über die Multi-Source-Vorstufe hergestellten CoFe_2O_4 Nanopartikeln	87
2.45	TG-Kurven der mono- und bimetallischen Vorstufen sowie einer Mischung der Vorstufen gemessen unter Argon bei einem Fluss von 40 sscm und einer Heizrate von 5 K/min.	88
2.46	DSC-Kurven der mono- und bimetallischen Vorstufen sowie einer Mischung der Vorstufen gemessen unter Ar bei einem Fluss von 40 sscm und einer Heizrate von 5 K/min.	89
3.1	Zersetzungsrouten zur Phasenbildung aus Metalloxalaten	94
3.2	Syntheseweg zur Herstellung oxidischer Nanopartikel aus Eisenoxalaten.	95
3.3	TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 613 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen Auflösungen. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol	97
3.4	amorpher Rückstand erhalten bei hohen Stabilisatorüberschüssen	98

3.5	TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 638 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen (a:1-2) Auflösungen. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol. (b) Nach Softwareauswertung erhaltenes Binärbild zur statistischen Auswertung und (c) Histogramm mit Lorentz-Fit. Die Primärpartikelgröße liegt bei 23 nm.	100
3.6	Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 638 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Das Inset a_2 zeigt die Netzebenen eines einzelnen Partikels mit $d = 480$ pm . . .	101
3.7	Histogramm mit Lorentzfit zur Bestimmung des Zirkularitätsfaktors der bei 638 K hergestellten Partikel	102
3.8	TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen (a_{1-2}) Auflösungen. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol. (b) Nach Softwareauswertung erhaltenes Binärbild zur statistischen Auswertung und (c) Histogramm mit Lorentz-Fit. Die Primärpartikelgröße liegt bei 26.4 nm. . .	103
3.9	(a) Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. (b) In Hochauflösung aufgenommenes Beugungsbild eines FeO-Kristallits mit Indizierung der intensivitätsstärksten Reflexe. Außenliegende schwache Reflexe sind zur Verdeutlichung hervorgehoben.	104
3.10	Histogramm mit Lorentzfit zur Bestimmung des Zirkularitätsfaktors der bei 653 K hergestellten Partikel	105
3.11	XRD-Profil der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten Pulver. Zunächst wird Magnetitphase erhalten, bei hoher Temperatur allerdings Wüstit. (blau) Indizierung der Reflexe für Magnetit nach JCPDS-Karte: 75-0449 (rot) Indizierung der Reflexe für Wüstit nach JCPDS-Karte: 79-1667. Die römischen Ziffern (I) und (II) geben die Lage des Hauptpeaks für kubische (JCPDS-Karte: 06-0696) und hexagonale (JCPDS-Karte: 34-0529) metallische Eisenphase an.	107
3.12	Profilanalyse eines Röntgendiffraktogramms mittels der Software X'Pert Highscore der Firma Siemens. In rot sind die geglätteten Daten gezeigt während grün die Basislinie anzeigt. Das berechnete Profil ist blau hinterlegt. Als Phase wurde Wüstit mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% bestimmt, während der Score für eine in der JCPDS-Datenbank vorhandene Eisenphase bei $<1\%$ lag.	108
3.13	Nelson-Riley-Plot der aus den XRD-Profilen für verschiedene Temperaturen ermittelten Gitterkonstanten.	111
3.14	(a) Hochauflösende TEM-Aufnahme der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. (b) Ausschnitt von Aufnahme a (blau hervorgehoben) an der Partikelgrenze.	113

3.15	XRD-Profile der durch in-situ- (B1) bzw. Nachoxidation (B2) erhaltenen Pulver. Für B2 wurde Magnetit anhand von Peakintensität und Peaklage identifiziert (blau). Indizierung der Reflexe für Magnetit nach JCPDS-Karte: 89-0691. Zur Datenverarbeitung wurden die Reflexe nach Savitzky-Golay geglättet und mit einer Lorentzfunktion angepasst.	116
3.16	Nelson-Riley-Plot zur Bestimmung der Gitterkonstante für Probe B2. (Kreise: Aus der Reflexlage ermittelte Werte zur Gitterkonstante Linie: Lineare Anpassung.)	117
3.17	TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 380°C erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol. Zusatz von Trimethylamin-N-Oxid (a,B2) nach bzw. (b,B1) vor Herstellung der Partikel.	118
3.18	Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 380°C erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1mmol. Zusatz von Trimethylamin-N-Oxid (B2) nach bzw. (B1) vor Herstellung der Partikel. Histogramme und Zirkularität für B2 und B1 in 1a-b, bzw. 2a-b gezeigt.	119
3.19	Hochauflösende TEM-Aufnahme der nachoxidierten Probe B2. Die Indizierung der Netzebenenabstände anhand JCPDS-Karte 89-0691 (Magnetit) sind in der Abbildung eingefügt. Literaturwerte in Klammern unterhalb des ausgemessenen Wertes	120
3.20	TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Ein Ölsäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Ölsäuremenge von 1.5 mmol. Zusatz von 1.5 mmol Trimethylamin-N-Oxid vor Herstellung der Partikel (analog zu B ₂). Die Partikel sind zu 2D- und 3D- Überstrukturen angeordnet.	123
3.21	Selbstanordnung der bei TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel. Bild (a) zeigt im Inset die Ausbildung einer zweiten Monolage durch Besetzung der bei hexagonaler 2D Anordnung erhaltenen Lücken. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des weiss hinterlegten Ausschnitts. In Bild (b) ist die Ausbildung einer Monolage gezeigt. Die Koordinationssphäre von 4 Partikeln ist weiss hervorgehoben. Zur besseren Lesbarkeit wurden die Originalbalken entfernt und neu eingefügt.	124
3.22	Histogramm der manuell ausgewerteten Daten zu Probe B ₃ . Die mittlere Partikelgröße beträgt 13.12 nm bei einer Dispersität der Probe von 4.2%.	125

3.23 (a) Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III)-Oxalat bei 653 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel bei einem Überschuss an TMAO als Oxidationsmittel (B ₃). (b) Beugungsbild der Probe. Durch Ausmessen und Berechnung der Netzebenenabstände konnte Spinellphase (Magnetit JCPDS-Karte Nr. 19-0629) als kristalline Phase zugeordnet werden. Eine Unterscheidung zwischen Magnetit und Maghemit ist anhand des Beugungsbildes nicht möglich. Entsprechende Reflexe sind anhand ihrer Millerschen Indices weiss hervorgehoben.	126
3.24 TEM - Aufnahmen der Proben C ₁ , C ₂ und C ₃ bei variabler Zersetzungsdauer zwischen 15 und 90 min und fixer Lösungszusammensetzung bzw. Temperatur. Unzersetztes Edukt ist für C ₁ anhand eines schwarzen Pfeils indiziert, findet sich jedoch in geringer Menge auch in Probe C ₂	128
3.25 Histogramme und Verteilungsfunktion der nach 15min, 40min und 90min erhaltenen Pulver. Nach 15min berechnet sich eine bimodale Verteilung mit einer mittleren Teilchengröße von $\langle d_1 \rangle = 7.85 \text{ nm}$ und $\langle d_2 \rangle = 19.39 \text{ nm}$. Diese reduziert sich für C ₂ auf $\langle d \rangle = 18.72 \text{ nm}$ und für C ₃ auf $\langle d \rangle = 16.52 \text{ nm}$	129
3.26 Auftragung der mittleren Partikelgröße in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer. Die berechnete prozentuale Dispersität ist für Primär- und Sekundärpartikel neben den berechneten Werten eingefügt. Die Balken stellen die aus der Kurvenanpassung berechnete Breite der Verteilung dar.	130
3.27 Zeitabhängige XRD-Profile der durch in-situ- Oxidation erhaltenen Pulver. (blau) Indizierung der Reflexe für Magnetit nach JCPDS-Karte: 75-0449. Rote Pfeile indizieren die Reflexlage kristallinen zweiwertigen und dreiwertigen Eisenoxalates (JCPDS-Karten FeC ₂ O ₄ : 14-0807, Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ : 14-0762).	131
3.28 Hochauflösende TEM-Aufnahmen einzelner Partikel der Proben C ₂ und C ₃ . Der weiße Balken zeigt eine Referenzlänge von 5nm an. . . .	132
3.29 (a) Hochauflösende TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(II)-Oxalat bei 673 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel unter Stickstoffatmosphäre.	133
3.30 (a) In Hochauflösung aufgenommenes Beugungsbild der Eisen/Eisenoxid Pulver (b) Indizierung der intensivsten Reflexe. Man findet eine Mischung aus α -Fe und Fe ₃ O ₄ . Die d-Werte wurden errechnet und die Reflexe anhand JCPDS Datenbank zugeordnet.	134
3.31 (a) Auftragung des Umsatzgrades α gegen die reziproke Temperatur bei einer Heizrate β von 5 K/min und 50sscm Ar für TMAO, Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , sowie Mischungen aus Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ / TMAO und Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ / TMAO / OLS. (b) Entsprechende DTG Kurven zur Ermittlung der Zersetzungstemperaturen für die verschiedenen Systeme.	136

3.32	Auftragung des Umsatzgrades α gegen die reziproke Temperatur bei einer Heizrate β von 5 K/min und 50 sscm Ar für eine Mischung aus $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ / OLS / TMAO im Vergleich zu einer Mischung von $\text{Fe}(\text{Oleat})_3$ / OLS.	139
3.33	DSC-Kurven der Edukte, sowie gemischter Systeme. Die einzelnen Substanzen sind farbig indiziert.	140
3.34	Vergleich der Zersetzungstemperaturen der verwendeten Edukte und Mischungen.	141
3.35	TG-Kurven zur Zersetzung von Silberplatinat bei Heizraten von 1 K/min, 2 K/min und 3 K/min. Für die Dehydratisierung wird ein mittlerer Masseverlust von 4.6 % bei einem theoretischen Wert von 5.78 % bestimmt. Die mittlere Endmasse von 67% korreliert mit dem theoretisch zu erwartenden Wert von 65.95% unter Annahme vollständiger Zersetzung von $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ zu Ag_2Pt	149
3.36	DTG- (a) und DSC-Kurven zur Zersetzung von Silberplatinat bei Heizraten von 1 K/min, 2 K/min und 3 K/min. Gepunktete Linien zeigen die zur Peaklagenbestimmung genutzten angefitzten Gausfunktionen. Die ermittelten Peaklagen sind für (a) indiziert.	151
3.37	Auftragung des Umsatzgrades α gegen die reziproke Temperatur in kK^{-1} . Für fixe Umsatzgrade α wird jeweils für jede Heizrate β der entsprechende Wert für T^{-1} abgelesen.	153
3.38	Ozawa-Auftragung des Logarithmus der Heizrate gegen die reziproke Temperatur in Kelvin für die unterschiedlichen Zersetzungsstufen. Für die Bildung der Ag-Keime wurden Umsatzgrade zwischen 0.2 und 0.26 zur Bestimmung der Aktivierungsenergie verwendet, für die weitere Bildung der Silber-Platin-Phase Umsatzgrade zwischen 0.55 bis 0.85.	154
3.39	Vgl. der gemessenen TG-Kurve des Silber-Platin-Oxalates mit der TG-Kurve des Kalium-Platin-Oxalates als Edukt. Die Verschiebung der Zer\setzungs\temperatur um der Silberverbindung 37 K ist in der Abbildung blau markiert.	155
3.40	Vgl. der gemessenen DSC-Kurve des Silber-Platin-Oxalates mit der TG-Kurve des Kalium-Platin-Oxalates als Edukt. Die Verschiebung der DSC-Peaks um 38K ist in der Abbildung blau hinterlegt. Die Ermittlung der Zersetzungsenthalpie erfolgt aus der Integration der DSC-Peaks anhand einer tangentialen Basislinie.	156
3.41	TEM - Übersichtsaufnahme der Probe AP_1 , hergestellt in Dibenzyl-ether. Der blaue Kasten zeigt die Ausbildung einer zweiten Monolage an.	160
3.42	TEM-Aufnahmen der Proben AP_1 bis AP_4 , welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer zwischen 15 und 90 min zeigen. Die ermittelte Primärpartikelgröße liegt für alle Proben bei 9 nm.	161

3.43	Histogramme erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für AP ₁ , AP ₂ , AP ₃ und AP ₄ ermittelt sich jeweils eine mittlere Partikelgröße von 8.98 nm, 9.31 nm, 9.07 nm und 8.63 nm. Durchgezogene Linien geben die besten Log-Normal Fits wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt.	162
3.44	Zirkularitätsfaktoren erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für AP ₁ , AP ₂ , AP ₃ und AP ₄ ermittelt sich jeweils eine Zirkularitätsfaktor von 0.96, 0.99, 0.95 und 0.924 nahe am idealen Wert 1. Durchgezogene Linien geben die besten Log-Normal Fits wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt.	163
3.45	Auftragung der Partikelgröße gegen die Behandlungszeit zeigt einen im gemessenen Bereich zeitunabhängigen Verlauf. Die gemittelte Partikelgröße und Dispersivität liegen bei 9.01 nm resp. 10%. Die für AP ₁ und AP ₄ bestimmte Keimgröße liegt im Mittel bei 1.65nm (rot hinterlegt). Die Homogenität der Partikel nimmt mit steigender Zersetzungsdauer zu mit $\langle z \rangle = 0.956$	165
3.46	HRTEM-Aufnahmen der Proben AP ₁ bis AP ₄ , welche die bei fixer Temperatur erhaltenen Partikel bei einer Behandlungsdauer zwischen 15 und 90min zeigen. Kleinere Partikel sind durch weiße Pfeile in AP ₁ indiziert, finden sich jedoch auch in Probe AP ₄	166
3.47	Hochauflösende TEM-Aufnahme eines Einzelpartikels der Probe A ₃ (a), sowie schematische Darstellung eines Kompositpartikels zweier nicht-mischbarer Phasen (b)	167
3.48	UV-Vis Spektren aufgenommen bei isothermer Zersetzung für Behandlungszeiten zwischen 2 und 14min in zwei Minuten Intervallen.	169
3.49	Wellenlänge am Maximum der Plasmonenbande als Funktion der Zersetzungszeit.	171
3.50	Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von Ag ₂ Pt Nanopartikeln bei isothermer Zersetzung	171
3.51	TEM-Aufnahmen der Proben AP ₂ , sowie AP ₅ bis AP ₈ , welche die bei fixer Behandlungszeit von 30min erhaltenen Partikel bei variabler Temperatur zeigen. Eine statistische Größenauswertung der Proben AP ₇ und AP ₈ war aufgrund der starken Agglomeration bzw. Aggregation nicht möglich.	172
3.52	Histogramme erhalten nach Auswertung der TEM-Aufnahmen. Für AP ₅ , AP ₆ , AP ₇ und AP ₈ ermittelt sich jeweils eine mittlere Partikelgröße von 8.23 nm, 8.84 nm, 8.27 nm und 8.47 nm. Durchgezogene Linien geben die besten Log-Normal Fits wieder, der Korrelationsfaktor ist blau hinterlegt.	173
3.53	Auftragung der Partikelgröße als Funktion der Temperatur bei T=30min und $\beta = 20$ K/min. Die Teilchengröße nimmt mit steigender Temperatur ab. AP ₄ (9.31nm), AP ₅ (9.23nm), AP ₆ (8.84nm), AP ₇ (8.27nm), AP ₈ (8.47nm).	174
3.54	Schematische Darstellung zur Phasenbildung bei steigender Temperatur	175

3.55	HRTEM-Aufnahmen der Proben AP ₇ und AP ₈ an ausgewählten Partikeln zur (a) Untersuchung der Kristallinität, sowie (b) zur Versinterung der Ag ₂ Pt-Partikel bei hoher Temperatur. Das Inlet in (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Aufnahmebereichs (schwarzer Kasten).	176
3.56	XRD-Profile der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Ag ₂ Pt Pulver. Die Synthesebedingungen sind oberhalb des jeweiligen Diffraktogrammes angezeigt. (blau) Indizierung der Reflexlage für reines Silber nach JCPDS-Karte: 87-0720 (rot) Indizierung der Reflexlage für reines Platin nach JCPDS-Karte: 88-2343.	177
3.57	Auftragung der für unterschiedliche Temperaturen ermittelten Gitterkonstanten gegen $\cos\theta\cot\theta$ nach Nelson-Riley. Durch lineare Kurvenanpassung kann aus dem y-Achsenabschnitt die Gitterkonstante bestimmt werden. (Referenzwerte entnommen aus JCPDS-Datenbank: $a_{Ag}=4.0722 \text{ \AA}$; $a_{Pt}=3.9700 \text{ \AA}$)	178
3.58	Auftragung der berechneten Gitterkonstanten gegen die Temperatur bei 5minütiger (rot) und 30minütiger Zersetzungsdauer. Die Referenzwerte für Silber (rot) und Platin (blau) sind als horizontale Balken an entsprechender Position eingefügt.	179
4.1	Schematische Darstellung zur Synthese modifizierter Eisenoxid und Titanoxid-Nanopartikel.	183
4.2	Koordinationsstypen und Bindungsmodi von Metallcarboxylaten an monovalentem Eisen. Die Differenzwerte zwischen asymmetrischer und symmetrischer C-O Streckschwingung der Carboxylatgruppe, welche den einzelnen Bindungsarten zugeordnet werden, sind unterhalb der Grafik angegeben.	185
4.3	FTIR-Spektren von mit Ölsäure (rot) und 10-Undecensäure (grün) beschichteten Eisenoxid Nanopartikeln. Die gemessenen Spektren der Referenzsubstanzen Ölsäure (OLA-H) und 10-Undecensäure (10-UD-H) sind in der Abbildung blau (OLA-H) oder cyan (10-UD-H) wiedergegeben.	186
4.4	FTIR-Spektren von mit 10-Undecensäure (blau) beschichteten Eisenoxid Nanopartikeln im Vergleich zur Carboxylatvorstufe. Die gemessenen Spektren der Referenzsubstanzen Ölsäure (OLA-H) und 10-Undecensäure (10-UD-H) sind in der Abbildung grün (OLA-H) oder rot (10-UD-H) wiedergegeben.	187
4.5	FTIR - Spektren von mit Ölsäure (blau) beschichteten Eisenoxid - Nanopartikeln im Vergleich zur Carboxylatvorstufe (rot). Ölsäure als Referenzsubstanz ist in der Abbildung grün wiedergegeben. Man erkennt die gute Ausprägung der Banden der asymmetrischen C-O-Streckschwingung der Carboxylatgruppe bei 1640cm^{-1} , 1610 cm^{-1} und $1560/70 \text{ cm}^{-1}$, welche zur Berechnung verwendet wurden.	189

4.6	Strukturvorschläge der über Säure-Base-Reaktion hergestellten Carboxylatkomplexe für Fe(Oleat) ₃ (blau) mit einer Koordinationszahl von 4, sowie Fe(10-Undecenylat) ₃ mit einer Koordinationszahl von 5 (rot).	190
4.7	Strukturen für mittels wässriger Synthese hergestelltes Fe(Oleat) ₃ nach Bronstein et al.	191
4.8	DSC- (schwarz) und DTG-Kurve (blau) der Zersetzung von Eisen(III) - undecylenat gemessen unter 40 sscm Argon. Die römischen Ziffern geben die Übergänge an, wobei (I) der Abstraktion monodentat gebundener Liganden sowie dem Beginn des Nukleationsprozesses (II) der Zersetzung stärker gebundener Liganden und damit dem Partikelwachstum und (III) der endgültigen Zersetzung der Vorstufe zugeordnet werden können.	192
4.9	DTG- (schwarz) und TG-Kurve (blau) der Zersetzung von Eisen(III) - undecylenat gemessen unter 40 sscm Argon. Die römischen Ziffern geben die Übergänge an, wobei (I) der Abstraktion monodentat gebundener Liganden, sowie dem Beginn des Nukleationsprozesses (II) der Zersetzung stärker gebundener Liganden und damit dem Partikelwachstum und (III) der Endgültigen Zersetzung der Vorstufe zugeordnet werden können.	193
4.10	DSC-Kurven der Zersetzung von Eisen(III) - undecenoat und Eisen(III) - undecanoat, gemessen unter 40 sscm Argon bei einer Heizrate von 10 K/min. Der Masseverlust im Bereich (III) aus der Zersetzung der Undecylenat-Vorstufe wird für die gesättigte Verbindung nicht beobachtet.	195
4.11	DSC-Kurven der Zersetzung von Eisen(III) - undecylenat und Eisen(III) - undecylat, gemessen unter 40 sscm Argon. Der endotherme Peak (III) aus der Zersetzung der Undecylenat-Vorstufe wird für die gesättigte Verbindung nicht beobachtet. Zum besseren Vergleich wurden beide Kurven normiert, so dass die DSC-Achse nur relative Werte wiedergibt.	196
4.12	Schematische Darstellung zum Transfer der Nanopartikel in die wässrige Lösung	198
4.13	Arbeitsschritte zur Herstellung einer Miniemulsion 10-US modifizierter Eisenoxid - Nanopartikel.	198
4.14	TEM-Aufnahmen der durch Zersetzung von 0.5 mmol Fe(III) - Undecylenat bei 633 K erhaltenen Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen (a:1-2) Auflösungen. Ein Undecylensäure:Oleylaminverhältnis von 2:1 wurde eingestellt bei einer Undecylsäuremenge von 1mmol, sowie TEM-Beugungsbild mit Indizierung der stärksten Reflexe, welche magnetischer Spinellphase zugeordnet werden konnten (JCPDS-Karte Nr. 89-0691) und Histogramm mit Gauss-Fit. Die Primärpartikelgröße liegt bei 25 nm.	199

4.15	Röntgendiffraktogramme von TiO_2 Nanostrukturen, erhalten durch thermische Zersetzung von Ti-OLA und Ti-UD mit Tridodecylamin als hochsiedendem Lösemittel. Die Reflexe wurden anhand JCPDS-Karte 21-1772 indiziert, welche die Werte für tetragonale Anatasphase wiedergeben. Der schwarze Pfeil über der blauen Kurve zeigt einen sehr breiten Reflex an, der möglicherweise für eine Verunreinigung durch Brookitphase spricht.	201
4.16	TEM - Aufnahmen von TiO_2 Nanorods erhalten durch Zersetzung von Titanoleat (Ti-OLA) und Titanundecenoat (Ti-UD).	202
4.17	Hochauflösende TEM-Aufnahmen an Partikeln, erhalten nach Zersetzung von Ti-OLA (A) und Ti-UD (C,D), sowie das Beugungsbild (B) der Probe Ti-OLA. Das inhomogene Beugungsbild stützt die TEM-Befunde, welche eine anisotrope Partikelmorphologie zeigen.	203
4.18	Übersichts-TEM Aufnahme, welche die Bildung gepackter elongierter Strukturen über eine Fläche von mehreren hundert Nanometern zeigt. Die weißen Linien in der Hauptgrafik indizieren diese beispielhaft. Das blau hinterlegte Inset zeigt einen Ausschnitt einer über die Fläche gepackten Anordnung der Stäbchen.	204
4.19	FTIR-Spektren im Bereich von 1800 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} für die Edukte Titanoleat (blau) und Ölsäure (grün). Die Charakterisierung mittels der Heating-Up Methode nach 4 h (rot) und 6 h (violett) sind im Vergleich zu Partikel mittels der Literaturmethode (cyan) gezeigt. Die orangene Kurve zeigt das Spektrum der Undecylenat-modifizierten Partikel.	205
4.20	FTIR-Ausschnittsspektren für die Edukte Titanoleat (blau) und Ölsäure (grün). Die Charakterisierung mittels der Heating-Up Methode nach 4 h (rot) und 6 h (violett) sind im Vergleich mittels der Literaturmethode hergestellten Partikeln (cyan) gezeigt. Die orangene Kurve zeigt das Spektrum der Undecylenat-modifizierten Partikel.	206
6.1	Aufnahme einer modifizierten Stock'schen Vakuum- und Inertgasapparatur	221
A.1	Schematische Darstellung zum Verhalten diamagnetischer Stoffe bei Anlegen eines externen Feldes	259
A.2	Paramagnetismus	259
A.3	Ferromagnetismus (a) Domänenstruktur ohne externes Magnetfeld (b) typische Hystereseschleife für $T < \Theta$	261
A.4	Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ferromagnetischer Materialien.	262
A.5	Magnetische Ordnung in ferri- und antiferromagnetischen Materialien.	262
A.6	Magnetisierungskurven diamagnetischer, paramagnetischer, antiferromagnetischer, ferrimagnetischer und ferromagnetischer Materialien.	263

B.1	Schematischer Ausschnitt der Hämatitstruktur (rot: Fe^{3+} , grün: O^{2-}) und der rhomboedrischen Elementarzelle (grün: Fe^{3+} , blau: O^{2-}) . . .	265
B.2	Phasendiagramm des Systems Fe-O in Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks (Sauerstoffisobaren [bar] werden durch gestrichelte Linien dargestellt)	266
B.3	Einheitszelle der inversen Spinellstruktur des Magnetits (grau: O^{2-} , türkis: Fe^{2+} , rot: Fe^{3+})	267
B.4	Einfluß der Partikel- oder Teilchengröße auf die Koerzitivfeldstärke und Remanenz beim Übergang vom Multi - Domänen- zum Ein - Domänensystem	269
B.5	Spinkopplung in Multi-Domänen und Single-Domänen Systemen . . .	270

Tabellenverzeichnis

1.1	Synthesemethoden für Nanopartikel	15
2.1	Schematischer Aufbau einer Micelle (linke Abbildung) und Darstellung des zusätzlichen Stabilisierungseffektes ionischer Tenside (rechte Abbildung)	31
2.2	Gewählte Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Eisenoxidpartikeln durch Fällung aus einer Mikroemulsion.	32
2.3	Einfluss des Additivzusatzes auf die hergestellten Partikel. 0.3 Moläquivalente Hydrazinihydrat wurden (bezogen auf die Menge an Eisen) wurden zugesetzt	36
2.4	Ausbeuten und Kohlenstoffanteil nach 400min Behandlungszeit. Die Ausbeute wurde durch Auswiegen der im Vakuum getrockneten Pulver in Bezug auf die eingesetzte Stoffmenge bestimmt. Der Kohlenstoffanteil wurde mittels CHN-Analyse bestimmt und gibt die gemittelten Werte aus mehreren Proben wieder.	37
2.5	Einfluss des Additivzusatzes auf die hergestellten Partikel	40
2.6	Auswertung der Mössbauerspektren der bei verschiedener Temperatur hergestellten Partikel	47
2.7	Gewählte Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von Ölsäure / Eisen(III)-tert-butoxid Gemischen. Als Stabilisator wurde 1mmol Ölsäure (OLA) beziehungsweise 0.5mmol Oleylamin im hochsiedenden Lösemittel vorgelegt.	56
2.8	Auswertung der Mössbauerspektren der Proben P0.0 bis P3.0	80
3.1	Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von 0.5mmol Fe(III)-Oxalat	96
3.2	Zusammenfassung der nach TEM- und XRD-Analyse erhaltenen Daten	113
3.3	Gewählte Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Oxalaten unter Anwesenheit eines Oxidationsmittels. Als Stabilisator wurde 1mmol Ölsäure (OLS) beziehungsweise 1-Undecensäure (UDS) und 0.5mmol Oleylamin zugesetzt	114

3.4	Gewählte Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von Eisen(II)-Oxalaten unter Anwesenheit eines Oxidationsmittels. Als Stabilisator wurde 1mmol Ölsäure (OLS) und 0.5mmol Oleylamin zugesetzt	127
3.5	Zusammenfassung der DSC/TG-Daten. Die Bestimmung der Zersetzungsenthalpie erfolgt durch Integration der DSC-Peakflächen. Die Zersetzungstemperaturen wurden anhand der DSC und TG-Kurven sowie ihrer Ableitungen bestimmt.	152
3.6	Zusammenfassung der DSC/TG-Daten der Zersetzung von Kaliumbis-oxalato-platinat bei einer Heizrate von 3 K/min unter 40sscm Argon. Zur Ermittlung der Gemischzusammensetzung wurden unterschiedliche Endprodukte mit den gemessenen Werten verglichen. . . .	157
3.7	Gewählte Reaktionsbedingungen zur Zersetzung von Silber-bis-oxalato-platinat. Als Stabilisator wurde 1mmol Ölsäure und 0.5mmol Oleylamin zugesetzt. Variable Parameter sind Zeit und Temperatur, die Vorstufenkonzentration in 10g Dibenzylether wurde konstant gehalten. . . .	159
3.8	Vergleich der röntgenographischen Strukturdaten von kubischem Silber und Platin. Die verwendeten Daten wurden für Silber aus der JCPDS-Karte 87-0720, für Platin aus der JCPDS-Karte 88-2343 entnommen.	167
4.1	Reaktionsbedingungen zur Herstellung der modifizierten Partikel . . .	184
4.2	Ergebnisse der IR-spektroskopischen Auswertung für verschiedene Edukte und Produkte	188
4.3	Ergebnisse der thermischen Analyse aus der Zersetzung von Eisenundecylenat. Die theoretischen Werte für eine dreistufige Zersetzung sind in der Tabelle angegeben.	194
4.4	Ergebnisse der thermischen Analyse aus der Zersetzung von Eisenundecylenat im Vergleich zur gesättigten Vorstufe Eisenundecylat	197