

INAUGURAL - DISSERTATION

**ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER
NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT DER
RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT HEIDELBERG**

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Sebastian James Lechner

aus Darmstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 2013

Entwicklung von Modellkatalysatoren auf Basis der Blockcopolymerananolithographie

Gutachter

Prof. Dr. Joachim P. Spatz

Physikalisch-Chemisches Institut

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme

Stuttgart

Prof. Dr. Reiner Dahint

Physikalisch-Chemisches Institut

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Abstract	1
Zusammenfassung	3
Motivation und Zielsetzung	5
I EINLEITUNG	7
1 Nanokatalyse	9
1.1 Einfluss der Partikelgröße	10
1.2 Einfluss der Partikelform und -morphologie	13
1.3 Einfluss des Trägermaterials	15
1.4 Einfluss der Partikelzusammensetzung	16
1.4.1 AuPt-Nanopartikel	18
2 Mizellare Blockcopolymeranolithographie	21
II MATERIALIEN UND METHODEN	30
3 Materialien, Gerätespezifikationen und allgemeine Angaben	31
3.1 Chemikalien	32
3.1.1 Amphiphile Polymere	33
3.1.2 Übergangsmetallkomplexe	33
3.2 Trägermaterialien	34
4 Synthese (bi-)metallischer Nanopartikel auf festen Substraten durch mizellare Blockcopolymeranolithographie (BCM)	37
4.1 Herstellung mizellarer Diblockcopolymerlösungen	37
4.2 Nanostrukturierung planarer Substrate	38
4.2.1 Reinigung der Substrate und Glasgefäße	38
4.2.2 Strukturierung mittels Tauchbeschichtung	39
4.2.3 Strukturierung mittels Rotationsbeschichtung	39
4.2.4 Präparation von TEM-Objekträgern	40
4.2.5 Plasmabehandlung planarer Substrate	40
4.3 Nanostrukturierung von 3D-Substraten	41
4.3.1 Plasmabehandlung pulverförmiger Proben	41
5 Künstliche Probenalterung	43
6 Charakterisierung und Analyse	43
III ERGEBNISSE UND DISKUSSION	46
7 Monometallische Nanopartikel auf planaren Substraten	47
8 Bimetallische Nanopartikel auf planaren Substraten	53
8.1 Größenverteilung bimetallischer Au _x Pt _{100-x} -Nanopartikel	56
8.2 Partikelzusammensetzung	60

8.2.1	Struktur bimetallischer M_xPt_{100-x} -Nanopartikel	61
9	Thermische Stabilität von M_xPt_{100-x}-Alloy-Nanopartikeln	66
9.1	Einfluss der Partikelzusammensetzung	69
9.1.1	Bimetallische Pt-Nanopartikel mit anderen Metallen als Gold	75
9.2	Einfluss des Trägermaterials	76
9.3	Einfluss äußerer Faktoren	81
10	(Bi-)metallische Nanopartikel auf 3D-Substraten	82
10.1	Thermische Stabilität von Alloy-Nanopartikeln auf 3D-Substraten	85
IV	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND PERSPEKTIVE	88
V	LITERATURVERZEICHNIS	92
VI	ANHANG	102
	Abkürzungsverzeichnis	103
	Abbildungsverzeichnis	105
	Tabellenverzeichnis	109
	Danksagung	110
	Eidesstattliche Versicherung	112

Abstract

Many heterogeneous catalysts used in industry today consist of nanometer-sized particles of a catalytically active material anchored to a support. One major problem that occurs in such catalyst systems is aging, which is characterized by agglomeration of the catalytically active species (Pt, for example) at elevated operation temperatures. The catalysts become less active due to the reduction in surface area to volume ratio, which is directly correlated with their activity. An approach to overcome the agglomeration could be mixing a second metal element to the catalytically active material, due to its stabilizing effects. Indeed, adding a second metal element to catalytically active nanoparticles is one way of improving their catalytic properties as well as their stability. Bimetallic nanoparticles combine size with various composition effects, giving them new physical and/or chemical properties that could not be obtained by varying either of them individually. Optimal size, structure and percentage composition of the catalytically active bimetallic nanoparticles are usually related.

Recently, several preparation techniques have been developed to produce monodisperse metal nanoparticles in order to study how particle size, composition and morphology affect catalytic performance. However, aggregation remains a major problem in the deposition of nanoparticles onto solid substrates. Block Copolymer Micelle Nanolithography (BCMNL) is one way to deposit nanoparticles in a controlled manner on solid substrates.

In this thesis BCMNL was developed further in order to synthesize separated, monodisperse and thermally stable bimetallic nanoparticles consisting of different transition metals like Au, Pt, Pd, Rh, Ni and Ag with varying percentage compositions not only on planar substrates but also on microspheres and mesoporous catalyst supports. For this, polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP) micelles dissolved in toluene were loaded with two different metal precursors. Planar substrates were either dip coated or spin coated whereas powder-like substrates were flushed with the micellar solution. Subsequent hydrogen plasma treatment was employed for removing the polymer and co-reducing the metal precursors. The bimetallic nanoparticles produced with the same diblock copolymer were separated and uniform in size and shape. HRSTEM-EDX studies revealed that the particles exhibited a random alloy-type structure although some of the combinations of metals (Au and Pt, for example) are known to be largely immiscible in bulk and tend to form a core@shell architecture at the nanoscale. The percentage compositions of the alloy nanoparticles could easily be adjusted by the loading ratio of the micelles with the corresponding metal precursors.

Even when the alloy particles were annealed to temperatures as high as 750 °C for 7 h under ambient pressure and moisture the two components did not segregate into a core@shell morphology. This is contrary to what is predicted by current theory. Moreover, annealing caused AuPt, NiPt and RhPt alloy particles to become partially embedded in silica substrates. The initial particle pattern obtained via BCMN remained on the substrate surfaces and the alloy particles were prevented from agglomerating. Alloying of Pt with a second metal element resulted in a thermal stabilization without further treatment with stabilizing agents or additional stabilization procedures.

The work presented in this thesis demonstrates a simple and effective route to the fabrication of thermally stable alloy nanoparticles of different transition metals with varying percentage compositions on planar and 3D substrates. Segregation of the metals and agglomeration of the synthesized alloy particles is prevented due to their partially embedding into silica substrates during annealing. The synthesized particles show potential as heterogeneous catalysts, especially for thermal conversions.

Zusammenfassung

Viele der heute industriell eingesetzten, heterogenen Katalysatoren bestehen aus nanoskopischen Partikeln eines katalytisch aktiven Materials, die auf ein Trägermaterial aufgebracht sind. Ein Hauptproblem solcher Katalysatorsysteme stellt die Alterung beziehungsweise die Agglomeration der katalytisch aktiven Spezies bei hohen Reaktionstemperaturen dar. Dies führt zu einer Verschlechterung der katalytischen Eigenschaften, da das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis verringert wird, welches in einem direkten Zusammenhang mit der Aktivität des katalytisch aktiven Materials steht. Ein Lösungsansatz dieses Problems könnte die Beimischung eines weiteren Metalls zur katalytisch aktiven Spezies sein. Bimetallische Nanopartikel vereinen die Größeneffekte der Nanopartikel mit den Kompositionseffekten der bimetallichen Spezies. Dies führt zu neuen physikalischen und/oder chemischen Materialeigenschaften, die nicht durch Anpassung der Größe oder Zusammensetzung allein erreicht werden können. Die Beimischung eines weiteren Metalls zu katalytisch aktiven Nanopartikeln stellt in der Tat eine Möglichkeit dar, die katalytische Aktivität und Stabilität zu verbessern.

Um den Einfluss von Partikelgröße, Partikelzusammensetzung und Partikelstruktur auf die katalytischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden verschiedene Herstellungsverfahren monodisperser Nanopartikel entwickelt. Die Agglomeration der Partikel bleibt jedoch ein zentrales Problem bei der Abscheidung auf festen Trägermaterialien. Die mizellare Blockcopolymeranolithographie (BCMNL) ist eine Möglichkeit der kontrollierten Strukturierung von verschiedenen Substraten.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die BCMNL dahin weiterentwickelt werden, dass sie die Synthese von monodispersen, thermisch stabilen, bimetallichen Nanopartikeln sowohl auf planaren als auch auf mesoporösen Katalysatorträgern und Mikrosphären ermöglicht. Die bimetallichen Nanopartikel konnten dabei kontrolliert aus verschiedenen Übergangsmetallen wie Au, Pt, Pd, Rh, Ni und Ag mit verschiedenen prozentualen Zusammensetzungen aufgebaut werden. Hierfür wurden in Toluol gebildete Mizellen aus amphiphilen Polystyrol-*block*-Poly(2-vinylpyridin)-Diblockcopolymeren (PS-*b*-P2VP) mit zwei verschiedenen Übergangsmetallkomplexen beladen. Die Strukturierung der planaren Substrate erfolgte entweder durch Tauchbeschichtung oder Rotationsbeschichtung, während pulverförmige Substrate mit der mizellaren Lösung durchspült wurden. Zur Entfernung des Polymers und der gleichzeitigen Reduktion der Metallionen wurden die Proben anschließend mit Wasserstoffplasma behandelt. Mit dem gleichen Polymer hergestellte, bimetalliche Partikel wiesen dabei gleiche Partikelgrößen und -formen auf. Mit HRSTEM-EDX-Untersuchungen konnte ein

Alloy-Strukturtyp mit einer ungeordneten Verteilung der beiden Metalle nachgewiesen werden, obwohl einige der Metalle (z.B. Au und Pt) als dreidimensionaler Festkörper mit einer makroskopischen Ausdehnung weitgehend als nicht mischbar gelten und auf der Nanometerskala zur Ausbildung von Kern@Schale-(engl. „core@shell“)Strukturen neigen. Die prozentuale Zusammensetzung der Alloy-Nanopartikel konnte relativ einfach über die Beladung der Mizellen mit dem entsprechenden Metallkomplex reguliert werden. Die beiden Metalle zeigten selbst dann keine Segregation in eine Core@Shell-Struktur, wenn sie bei 750 °C für sieben Stunden bei Umgebungsdruck und Luftfeuchtigkeit getempert wurden. Darüber hinaus wurden die AuPt-, NiPt- und RhPt-Alloy-Nanopartikel teilweise in die siliziumoxidhaltigen Substrate eingebettet. Die mittels BCMN erhaltene Anordnung der Nanopartikel auf dem Substrat blieb dabei unverändert, und eine Agglomeration der Nanopartikel trat nicht auf. Die Legierung von Pt-Nanopartikeln mit einem zweiten Metall führte somit zu einer thermischen Stabilisierung, ohne dass weitere Stabilisatoren zugegeben werden mussten oder zusätzliche Stabilisierungsschritte erforderlich waren.

In dieser Arbeit wird eine einfache aber effektive Syntheseroute vorgestellt, mit der thermisch stabile Nanolegierungen verschiedener Übergangsmetalle mit unterschiedlichen prozentualen Zusammensetzungen hergestellt werden können. Die so synthetisierten Nanopartikel können gezielt auf planaren und 3D-Substraten abgeschieden werden. Durch das teilweise Einsinken der Alloy-Nanopartikel in siliziumoxidhaltige Substrate während eines Temperprozesses wird sowohl eine Agglomeration der Partikel, als auch eine Segregation der beiden Metalle verhindert.

Motivation und Zielsetzung

Seit J. J. Berzelius im Jahr 1836 den Begriff der Katalyse definierte (abgeleitet vom griechischen „καταλυσιζ“: Auslösung, Loslösung)¹ wurde dieses Feld durch höhere Umweltstandards und den industriellen Bedarf stark voran getrieben. Mit Einführung der Nanowissenschaften und Nanotechnologie gab es enorme Fortschritte beim Design neuartiger Nanokatalysatoren. Dennoch gibt es weiterhin großen Bedarf bei der Verbesserung von Nanopartikelsynthesen und der Anwendung von Nanopartikeln in modernen Katalysatorsystemen.

Auf festen Trägern fixierte Nanopartikel sind eine bedeutende Untergruppe von heterogenen Katalysatoren. Jedoch entsprechen die meisten ihrer Syntheserouten nicht den Anforderungen der modernen Nanokatalyse. Diese verlangt nach Herstellungsverfahren, die eine volle Kontrolle über die Größe, Form und Zusammensetzung von katalytisch aktiven Nanopartikeln ermöglichen.²

Die katalytische Aktivität monometallischer Nanopartikel kann durch Beimischung eines weiteren Metalls gesteigert werden. Dabei werden die Größeneffekte der Nanopartikel mit den Kompositionseffekten der Bimetalle kombiniert. Platin gilt mit seinen außergewöhnlichen katalytischen Eigenschaften als eines der wichtigsten Metalle für den Einsatz in Brennstoffzellen, der chemischen Synthese und des Umweltschutzes. Durch die Kombination von Platin mit einem weiteren Metall kann die katalytische Aktivität in vielen Reaktionen häufig gesteigert werden. Darüber hinaus können, durch die Senkung des Platingehalts im Katalysator, Materialkosten reduziert werden.³

Neben der Aktivität sind auch die Stabilität und die Lebensdauer unter Reaktionsbedingungen der katalytisch aktiven Nanopartikel entscheidende Kriterien. Trotz der Verwendung von Stabilisatoren stellt die Agglomeration von Nanopartikeln immer noch ein Hauptproblem dar. Die Agglomeration bringt eine Verringerung der katalytischen Aktivität und Lebensdauer mit sich.⁴ Daraus ergibt sich die Notwendigkeit geeignete (Modell-)Katalysatorsysteme zu entwickeln, die eine Untersuchung und Verbesserung der Stabilität und Lebensdauer ermöglichen. Neben den klassischen Trägerkatalysatoren können metallische Nanopartikel durch Einkapselung in anorganische Hüllen unter Ausbildung einer Kern@Schale-Struktur selbst bei höheren Temperaturen stabilisiert werden.⁵⁻⁸ Obwohl diese Systeme eine hohe Stabilität und Lebensdauer aufweisen, sind die katalytisch aktiven Metallkerne hier für die Reaktanten schwer zugänglich. Die Entwicklung von Katalysatorsystemen, die eine hohe thermische Stabilität bei gleichzeitig guter Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Komponenten

gewährleistet, ist eine große Herausforderung bei der Entwicklung neuer Nanokatalysatoren.

Im Rahmen des Projekts werden, ausgehend von der mizellaren Blockcopolymer-nanolithographie (BCM_N), verschiedene Trägermaterialien mit bimetallicen Nanopartikeln unterschiedlicher Metalle und verschiedenen prozentualen Partikelzusammensetzungen strukturiert und auf ihre thermische Stabilität hin untersucht. Ziel ist es, Platinanopartikel durch Beimischung eines weiteren Metalls zu stabilisieren, so dass keine Agglomeration der Platinpartikel bei Temperaturen > 500 °C stattfindet.

I Einleitung

Die Nanotechnologie wird als eine der Schlüsseltechnologien der heutigen Zeit angesehen.⁹ Sie befasst sich mit der gezielten Darstellung, Charakterisierung und technologischen Nutzung von Komponenten und Materialien mit funktionsrelevanten Strukturgrößen zwischen 1 und 100 nm in mindestens einer Richtungsdimension. Für nanoskalige Materialien spielen sowohl das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen als auch quantenmechanische Effekte eine zunehmend große Rolle. Daraus resultieren Eigenschaften und Funktionalitäten, die sich erheblich von denen makroskopischer Strukturen, bestehend aus den gleichen chemischen Bausteinen, unterscheiden können. Beispiele hierfür sind Oberflächenbeschichtungen, Nanodrähte oder -röhren und Nanopartikel.¹⁰ Wissenschaftlich hat sich die Nanotechnologie zu einem interdisziplinären Forschungsgebiet¹¹ der Physik,¹²⁻¹⁴ Chemie,¹⁵⁻¹⁷ Biologie,¹⁸⁻²⁰ Medizin²¹⁻²³ oder auch Ingenieurwissenschaften^{24,25} entwickelt mit dem Ziel der Untersuchung und dem Verständnis grundlegender Wirkprinzipien auf der Nanometerskala.²⁶⁻²⁸ Die Bedeutung der Nanotechnologie für den technologischen Fortschritt äußert sich nicht zuletzt an der Verleihung des Physiknobelpreises 2010 an Andre Geim und Konstantin Novoselov für die Entdeckung des Graphens, einer nanoskaligen Kohlenstoffvariante.²⁹ Industriell besteht ebenfalls ein großes Interesse an der Entwicklung, Produktion und Anwendung von Nanomaterialien, wodurch u.a. Kosten gesenkt und Ressourcen geschont werden sollen. Wichtige Beispiele für industriell produzierte nanoskalige Materialien und Stoffe sind Polymerdispersionen für Lacke, Farben, die Textil- und Papierindustrie, Pigmente und UV-Absorber für kosmetische Produkte, Oberflächenbeschichtungen, Lebensmittelzusatzstoffe u.v.a.³⁰

Eine weitere, unter dem Aspekt des Umweltschutzes und der Ressourcenschonung oft genannte Schlüsseltechnologie ist die heterogene Katalyse. Es wird geschätzt, dass ca. 90 % aller chemischen Produktionsschritte katalysiert ablaufen.¹ Durch Optimierung der Produktionsschritte werden mit Hilfe von Katalysatoren Rohstoffe und Energie eingespart und die Umweltbelastung reduziert. Dabei sollen geeignete Katalysatoren die Reaktionsrate durch Herabsetzung von Reaktionsbarrieren erhöhen und/oder durch eine Steigerung der Selektivität die Produktion von mitunter toxischen Nebenprodukten senken. Der überwiegende Teil dieser Produktionsschritte verläuft heterogen katalysiert, d.h. Katalysator und Reaktanten/Produkte liegen dabei in unterschiedlichen Phasen vor. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse, bei der die Reaktanten, die Produkte und der Katalysator in einer einzigen Phase, meistens in einem Gas, einer Flüssigkeit oder einem überkritisches Fluid, vorliegen.³¹ Üblicherweise handelt es sich bei einem industriell verwendeten heterogenen Katalysator um einen Feststoff mit einer großen spezifischen Oberfläche. Die spezifische Oberfläche gibt die Gesamtheit der Oberflächen eines Stoffes pro Messeinheit an. Dieser Feststoff dient als Träger für die fein verteilten,

katalytisch aktiven Spezies. Die katalytisch aktiven Substanzen liegen meistens als Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 1 bis 20 nm vor.³² Deshalb werden die beiden zukunftssträchtigen Technologien Katalyse und Nanotechnologie oft in einem Atemzug genannt und unter dem Begriff der Nanokatalyse (siehe Abschnitt 1) zusammengefasst.³³

1 Nanokatalyse

Der Einsatz von Nanopartikeln in der heterogenen Katalyse ist nicht neu. Bereits seit den 1920er Jahren werden metallische Nanopartikel, Oxide und Sulfide entwickelt und als Katalysatoren für Kohlenwasserstoffkonvertierungen, Verknüpfungsreaktionen und partielle Oxidationsreaktionen eingesetzt. Sie repräsentieren neben der Färbung mit Goldkolloiden die älteste kommerzielle Anwendung der Nanotechnologie.³⁴

Die Nanokatalyse versucht die Vorteile der homogenen Katalyse mit denen der heterogenen Katalyse zu vereinen und die Nachteile beider zu minimieren. Die größten Vorteile der homogenen Katalyse sind die sehr hohe Effizienz und Selektivität, die Reaktionsführung unter sehr milden Reaktionsbedingungen, die große Zahl der aktiven Zentren (alle Metallatome) sowie die Kenntnisse über den Mechanismus. Die entscheidenden Nachteile gegenüber der heterogenen Katalyse sind jedoch die fehlenden Möglichkeiten den Katalysator vom Reaktionsgemisch abzutrennen und zu recyceln sowie die nicht vorhandene Option der Reaktionsführung bei hohen Temperaturen.³⁵ Gerade unter dem Aspekt der „grünen Chemie“ sind die Anforderungen an wiederverwendbaren Katalysatoren gestiegen.^{36,37}

Die Verwendung von metallischen Nanopartikeln, insbesondere die der Übergangsmetalle, ist in der Katalyse von entscheidender Bedeutung. Bedingt durch ihr großes Oberfläche zu Masse Verhältnis können Kosten eingespart und Ressourcen geschont werden. Außerdem zeigen sie u.a. bei milden Reaktionsbedingungen hohe Aktivitäten bei herausragender Selektivität in heterogen katalysierten Reaktionen und erfüllen damit die Anforderungen moderner „grüner Katalysatoren“.³⁸

Nanopartikel der Übergangsmetalle sind aus 10 bis zu 10^6 Metallatomen aufgebaute Cluster, die oft durch Liganden, Polymere oder Dendrimere stabilisiert sind. Ihre Größe kann von einem Nanometer bis hin zu einigen hundert Nanometern variieren, wobei der Durchmesser der katalytisch aktivsten nur wenige Nanometer beträgt. Im Gegensatz zu den in der heterogenen Katalyse verwendeten Metallspänen sind Metallnanopartikel nicht zuletzt durch die Möglichkeit der Oberflächenfunktionalisierung sehr gut in klassischen Lösungsmitteln löslich und können mittels spektroskopischer Methoden,

wie NMR, Infrarot- und UV/VIS-Spektroskopie oder Cyclovoltammetrie, untersucht werden. Nanopartikel können entweder als Katalysatoren in homogenen Systemen, fixiert auf festen oxidischen Trägermaterialien oder Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffnanoröhren für die heterogene Katalyse Verwendung finden. Das Feld der Nanokatalyse beinhaltet somit sowohl die homogene, als auch die heterogene Katalyse.³⁹

Besonders Nanopartikel der Edelmetalle sind wegen ihrer leichten Zugänglichkeit mittels etablierter Synthesetechniken und ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften für die Grundlagenforschung prädestiniert. Zudem sind sie wirtschaftlich von großer Bedeutung, da sie in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden oder eingesetzt werden könnten. In dieser Arbeit werden überwiegend Nanopartikel der Edelmetalle Platin und Gold behandelt (siehe Abschnitt 1.4.1).

Neben Partikelmaterial, -größe, -struktur und -morphologie nehmen auch Partikelzusammensetzungen und Trägermaterialien großen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des nanopartikulären Katalysators.⁴⁰ Im Folgenden werden diese Eigenschaften genauer betrachtet.

1.1 Einfluss der Partikelgröße

In dreidimensionalen Festkörpern mit einer makroskopischen Ausdehnung (engl. „bulk“) kann die Zahl der Oberflächenatome gegenüber der Zahl der inneren Atome, die seine intrinsischen Eigenschaften bestimmen, vernachlässigt werden. Nanopartikel zeichnen sich dagegen durch ein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis (A/V -Verhältnis) aus. Bei größer werdenden Materialdimensionen nimmt die Oberfläche quadratisch, das Volumen aber kubisch zu. Da der prozentuale Anteil der Oberflächenatome bei kleiner werdenden Partikeln sehr stark zunimmt (siehe Abbildung 1-1 a)), werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln ≤ 10 nm maßgeblich durch ihre Oberflächenatome bestimmt.⁴⁰

Die entscheidenden Vorgänge bei heterogen katalysierten Reaktionen laufen an der Oberfläche des Festkörpers ab. Je nach Reaktionsmechanismus ist immer mindestens ein Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Eigenschaften wie Selektivität, Aktivität, Löslichkeit und Sinterverhalten eines Katalysators werden somit von seiner Oberfläche bestimmt. Vereinfacht kann man sagen, je höher die spezifische Oberfläche des Katalysators, desto aktiver ist er, wobei die spezifische Oberfläche mit kleiner werdender Partikelgröße zunimmt. Die spezifische Oberfläche von Katalysatoren wird üblicherweise in Quadratmetern pro Gramm angegeben und errechnet sich aus $A/\rho V$ mit A der Fläche, ρ der Dichte und V dem Volumen eines Partikels. Die spezifische

Oberfläche von kommerziell eingesetzten Katalysatoren beträgt zwischen 100 - 400 m²/g.⁴¹

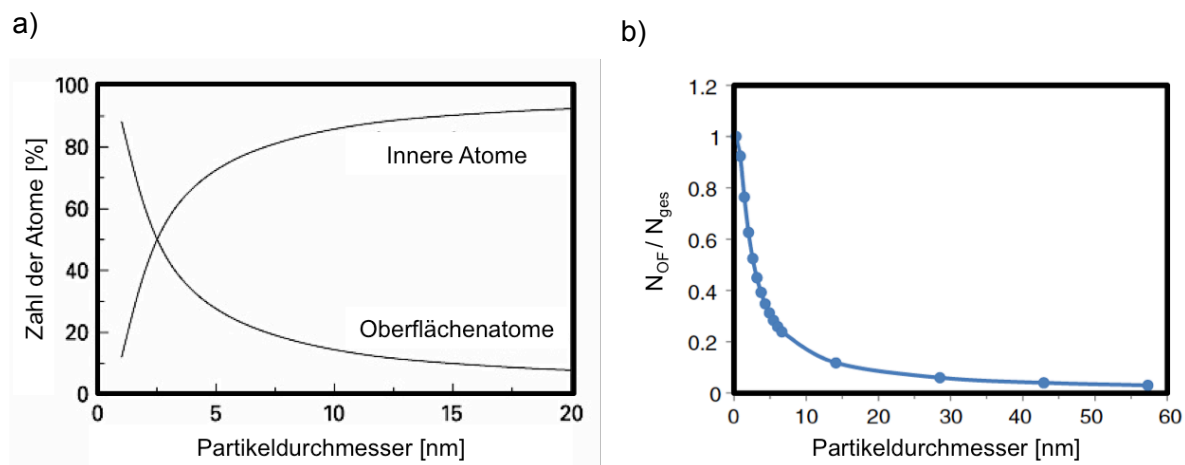


Abbildung 1-1: a) Prozentualer Anteil von inneren Atomen bzw. Oberflächenatomen in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers. Modifizierte Wiedergabe aus Lit.⁴² b) Änderung des N_{OF}/N_{ges} -Verhältnisses als Funktion des Partikeldurchmessers für ein typisches fcc-Metall. Modifiziert übernommen von Moshfegh⁴¹.

Das Ziel ist es, möglichst kleine Partikel der katalytisch aktiven Verbindung herzustellen, um hohe Aktivitäten zu erreichen. Dadurch können Reaktoren kleiner gebaut und bei großen Anlagen Investitionskosten eingespart werden. Andererseits kann bei teuren Katalysatormaterialien, wie bei Platin oder Rhodium, der Anteil „ungenutzter Atome“ im Inneren der Partikel verringert werden. Die sogenannte „Dispersion“ ist eine Maßzahl für den Anteil der tatsächlich wirksamen Atome. Sie ist definiert als Zahl der Oberflächenatome der katalytisch aktiven Substanz N_{OF} , geteilt durch die Gesamtzahl der Atome dieser Substanz. Bei einer Dispersion von 1 liegen alle Atome des Materials an der Oberfläche (siehe Abbildung 1-1 b)). Bei Partikelgrößen von unter einem Nanometer liegt die Dispersion für typische katalytische Materialien über 0.5 und sinkt ab etwa 10 nm unter 0.1, wobei die genauen Werte von den Atomradien sowie von der Partikelmorphologie abhängen.¹

Es gilt jedoch nicht pauschal: je kleiner ein Partikel desselben katalytisch aktiven Materials ist, umso höher ist seine Aktivität. Bei einigen Reaktionen wurde beobachtet, dass kleinere Partikeldimensionen eine herabgesetzte katalytische Aktivität zeigen. Es wird angenommen, dass bei der zu katalysierenden Reaktion anfallende Zwischenprodukte so stark auf der Partikeloberfläche adsorbieren, dass sie die Oberfläche blockieren und als Katalysatorgift wirken.⁴³⁻⁴⁵

Das wohl prominenteste Literaturbeispiel, wie sich die (katalytischen) Eigenschaften desselben Materials auf der Nanometerskala ändern, ist Gold. Es galt lange Zeit als

chemisch inert.^{46,47} 1987 wurde jedoch von Haruta *et al.* gezeigt, dass Goldnanopartikel < 5 nm effektive Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (CO) sein können.⁴⁸ Seitdem wurden viele Reaktionen entdeckt, die durch Goldnanopartikel zum Teil sehr selektiv katalysiert werden können. Goldnanopartikel sind u.a. hervorragend dazu geeignet, elementaren Sauerstoff oder Wasserstoff katalytisch zu aktivieren.^{39,49-55}

Dass die Partikelgröße nicht nur Einfluss auf die katalytische Aktivität, sondern auch auf die Selektivität, also den Reaktionsverlauf einer katalysierten Reaktion haben kann, wurde an der Hydrierung von Furan mit 1 – 7 nm großen Pt-Nanopartikeln gezeigt.⁵⁶ Pt-Partikel < 3 nm führen hauptsächlich zu Dihydrofuran. Es findet demnach nur eine partielle Hydrierung des aromatischen Ringsystems statt. Als Folge der Ringöffnung von Furan erhielt man mit 7 nm großen Pt-Partikeln Butanol. (siehe Abbildung 1-2).

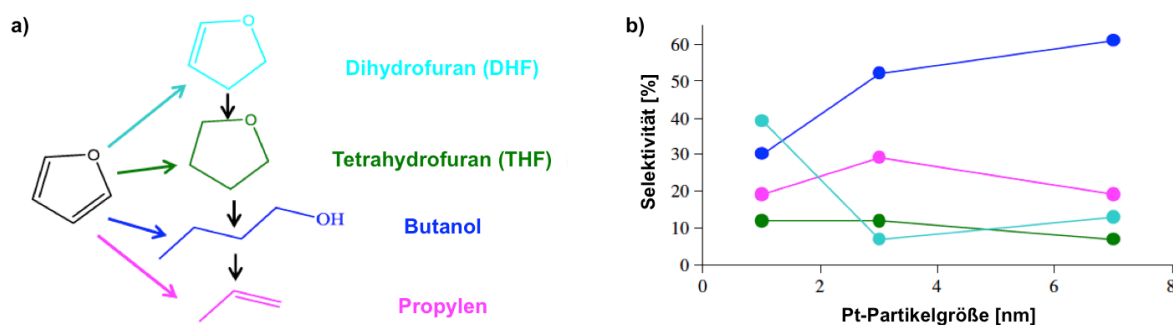


Abbildung 1-2: a) Reaktionsschema der sukzessiven Hydrierung von Furan. b) Selektivität für verschiedene Produkte als Funktion der Partikelgröße. Abgeändert aus K. An *et al.*⁵⁷

Die aus dem großen A/V-Verhältnis resultierenden, nicht-abgesättigten Bindungs- und freie Koordinationsstellen von Nanopartikeln bedingen auch die mit zunehmender Anzahl an Oberflächenatomen korrelierende Abnahme des Schmelzpunktes. Dieses Phänomen wurde insbesondere für Goldnanopartikel intensiv untersucht (siehe Abbildung 1-3) und spielt in heterogen katalysierten Reaktionen bei hohen Reaktions-temperaturen eine zunehmende Rolle.^{42,58}

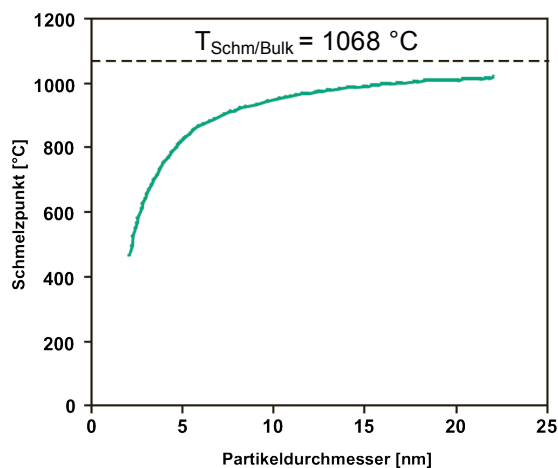


Abbildung 1-3: Gemessener Schmelzpunkt von Goldnanopartikeln als Funktion des Partikeldurchmessers. Modifiziert übernommen von Cortie⁵⁸.

Die Verringerung der Teilchengröße bringt jedoch nicht nur Vorteile mit sich. Sie ist mit einem starken Stabilitätsverlust der Nanopartikel gekoppelt. Bedingt durch die große spezifische Oberfläche liefert die Oberflächenenergie einen gewichtigen Beitrag zur Gesamtenergie des Systems. Das System verringert seine Grenzflächenenergie, indem kleinere Teilchen zu größeren agglomerieren. Damit wird die spezifische Oberfläche und somit die katalytische Aktivität des Materials reduziert.¹ Um eine Agglomeration bzw. Aggregation der katalytisch aktiven Nanopartikel zu verhindern, werden diese auf einem meist oxidischen Träger mit großer spezifischer Oberfläche abgeschieden und/oder durch geeignete Oberflächenmodifikationen mittels Polymeren, Dendrimeren und Liganden elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch stabilisiert.^{39,59}

1.2 Einfluss der Partikelform und -morphologie

Eine heterogen katalysierte Reaktion läuft an der Oberfläche des entsprechenden katalytisch aktiven Materials ab. Bereits 1925 stellte H. S. Taylor fest, dass die Reaktion nicht an der gesamten Oberfläche sondern nur an bestimmten Stellen, den sogenannten aktiven Zentren (engl. „active sites“) stattfindet.⁶⁰ Aktive Zentren sind besonders niedrig koordinierte Oberflächenatome an Ecken, Kanten und Stufen der katalytisch aktiven Spezies.⁶¹ Die Anzahl an aktiven Zentren wird durch die Partikelform bestimmt. Besonders häufig tauchen aktive Zentren in Nanopartikeln auf. Auch hier gilt die Feststellung, je kleiner der Partikel, umso größer ist die relative Anzahl an aktiven Zentren und umso aktiver ist die katalytisch aktive Substanz.

Der Einfluss der Partikelform auf die katalytische Aktivität und Stabilität von Platin-nanokristallen wurde intensiv von El-Sayed und seinen Mitarbeitern untersucht.⁶²⁻⁶⁴ Sie führten eine Studie mit verschiedenen Formen von Pt-Nanokristallen durch. Pt-Tetraeder, -Würfel und -Oktaeder wurden als Katalysator in einer Elektronentransferreaktion zwischen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ eingesetzt. Mit einer Zunahme der Oberflächenatome an Ecken und Kanten des Pt-Nanokristalls steigt die durchschnittliche Reaktionsrate exponentiell an. Das Verhältnis von den an Ecken und Kanten des Polyeders sitzenden Oberflächenatomen zu der Gesamtzahl an Oberflächenatomen ist für Tetraeder am größten und für eine kubische Pt-Nanokristalle am kleinsten. Demnach zeigen tetraedrische Pt-Nanokristalle die niedrigste Aktivierungsenergie, kubische die höchste.^{65,66} Es muss jedoch erwähnt werden, dass sich die Aktivierungsenergien und die Aktivitäten der unterschiedlichen Polyeder beim Durchlaufen mehrerer Reaktionszyklen immer mehr den Aktivitäten und Aktivierungsenergien für sphärische Partikel angleichen. Dies wird mit der Ablösung energiereicher Ecken- und Kantenatome erklärt.⁶⁷

Diese Studie war jedoch ausschließlich auf Kristallformen mit (111)- und (100)-Flächen beschränkt. Allgemein gilt, dass Flächen mit hohen Indices eine höhere Dichte an nicht-abgesättigten atomaren Ecken, Kanten und Stufen aufweisen.⁶⁸ Untersuchungen an Pt-Einkristalloberflächen belegen, dass die katalytische Aktivität von Flächen mit hohen Indices viel höher ist als die von Flächen mit niedrigen Indices wie (111) und (100).⁶⁹

Neben der Aktivität kann sich auch die Selektivität einer Reaktion mit der Partikelform der katalytischen Nanopartikel ändern. Die Abhängigkeit der Selektivität von der Partikelform des Katalysators wurde für die Hydrierung von Methylcyclopentan (MCP) mit sphärischen, kubischen, kuboktaedrischen und oktaedrischen Pt-Nanopartikeln untersucht (siehe Abbildung 1-4).⁷⁰ Jede dieser Partikelformen weist eine einzigartige Facettierung auf. Studien an Einkristallen belegen, dass die exponierte Kristallfläche großen Einfluss auf katalytische Aktivität und Selektivität hat. Die Hydrierung von MCP endet mit Ringöffnung. Anschließende Isomerisierung führt zu verschiedenen C₆-Isomeren. Dieser Reaktionsweg dominiert bei oktaedrischen (110) und sphärischen (hohe Indices) Pt-Nanopartikeln. Oktaeder liefern Hexan und die Sphären 2-Methylpentan. C₁-C₅-Produkte entstehen vorwiegend bei Platinwürfeln (100) durch weiteren C-C-Bindungsbruch. Bei höheren Temperaturen wird durch Ringschluss und anschließende Dehydrierung Benzol gebildet. Dieser Reaktionsweg wird vorwiegend bei Platinwürfeln (100) und Kuboktaedern beobachtet.

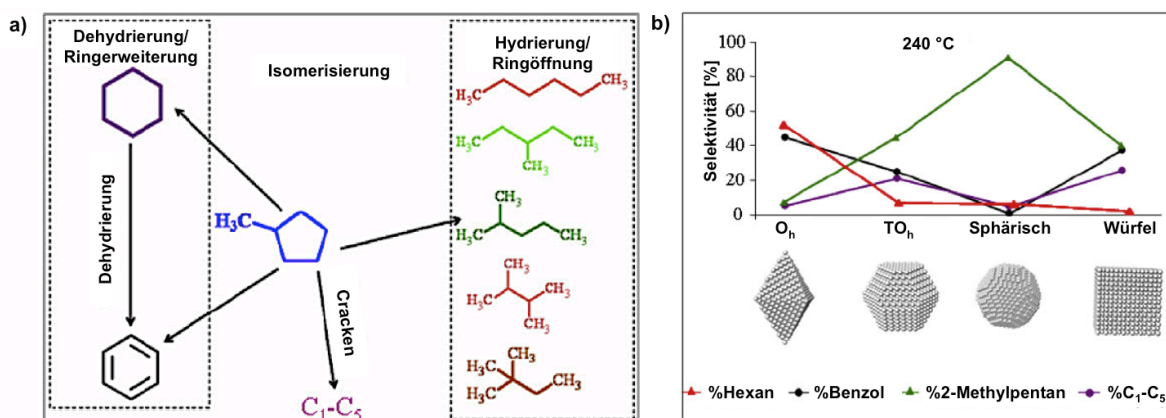


Abbildung 1-4: a) Reaktionsschema der Hydrierung von Methylcyclopentan mit möglichen Reaktionswegen und Produkten. b) Selektivität für verschiedene Reaktionsprodukte als Funktion der Pt-Partikelform. Modifiziert übernommen von K. An et al.⁵⁷

1.3 Einfluss des Trägermaterials

Die am meisten verbreiteten, industriell eingesetzten Katalysatoren bestehen aus Nanopartikeln der Übergangsmetalle oder Metalloxiden, die auf ein festes Trägermaterial fein verteilt aufgebracht sind. Es handelt sich dabei um sogenannte Trägerkatalysatoren.³¹ Die Träger werden dabei nach der Größe ihrer Oberfläche, der thermischen und chemischen Stabilität und ihrer mechanischen Festigkeit gewählt. Bisher wurden die katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln auf einer Vielzahl von Trägern wie SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO, CeO₂, WO₃, NbO₅, Ta₂O₅, SnO, die mesoporös, als Zeolithe oder Membranen vorliegen können, untersucht.^{49,57,71} Auch Kohlenstoff hat sich als Trägermaterial in Form von Aktivkohle oder Kohlenstoffnanoröhren (engl. „carbon nanotubes“, CNTs) bewährt.⁷²⁻⁷⁴ In der Literatur herrscht nach wie vor Uneinigkeit über die Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften vom Trägermaterial.³ Besonders wird dies deutlich am Beispiel der CO-Oxidation mittels Goldnanopartikeln. Es wurde vermutet, dass nur reduzierbare, „aktive“ Träger wie Fe₂O₃, TiO₂, NiO_x und CoO_x zu aktiven Katalysatoren führen würden.⁷⁵ Dennoch konnte gezeigt werden, dass auch „inaktive“, nichtreduzierbare und inerte Träger wie SiO₂, je nach Präparationsmethode der Goldnanopartikel, zu hochaktiven Katalysatoren führen.⁷⁶⁻⁷⁹ Darüber hinaus zeigen auf inerten Substraten (SiO₂) aufgebrachte Goldnanopartikel im Sub-3 nm-Größenbereich gute Aktivität und Selektivität bei der Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Luftsauerstoff. So kann Styrol selektiv zu Benzaldehyd oxidiert werden, wobei nur geringe Mengen an Styrolepoxid bzw. Acetophenon gebildet werden.⁸⁰

Katalysatorträger nehmen nicht nur Einfluss auf die katalytische Aktivität von Nanopartikeln. Entscheidender ist die Stabilisierung der katalytisch aktiven Spezies.^{81,82} Dies wird auch im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht. Wie ein Trägermaterial einen Katalysator beeinträchtigt, lässt sich allgemein nicht vorhersagen, da dies stark von der Präparationsmethode und der Nachbehandlung der Nanopartikel abhängt.⁸³ Es sind verschiedene Möglichkeiten denkbar: i) Stabilisierung der Nanopartikel (erhöhte Lebensdauer),⁸² ii) Veränderung der Partikelstruktur und Form,^{84,85} iii) Einkapseln der Nanopartikel bei höheren Temperaturen (unerwünschter Effekt),⁸⁶ iv) Charge-Transfer von oder zu den Nanopartikeln,^{87,88} v) Bereitstellung zusätzlicher Reaktionszentren (z.B. Sauerstoffstellen),⁸⁹ vi) Beitrag zur Stabilisierung von Metalloxiden an der Partikeloberfläche und an der Nanopartikel/Träger-Schnittstelle, die eine aktive Rolle als Sauerstoffreservoir in Oxidationsreaktionen spielen können⁹⁰ sowie vii) Stabilisierung möglicher Reaktionszwischenstufen.³

1.4 Einfluss der Partikelzusammensetzung

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von metallischen Nanoclustern können durch Kombination von Elementen in Form von intermetallischen Verbindungen und Legierungen aufgrund von Synergieeffekten der individuellen Eigenschaften der einzelnen Metalle erweitert werden. Durch die vielfältigen Möglichkeiten der Zusammensetzungen, Strukturen und Eigenschaften von metallischen Legierungen konnten diese eine Vielzahl von Anwendungen in der Elektronik, Technik und Katalyse finden. Neben der Partikelgröße und der Art des Trägermaterials spielt die Partikelzusammensetzung katalytisch aktiver Edelmetallnanopartikel eine entscheidende Rolle. Bimetallische Nanopartikel kombinieren die Größeneffekte der Nanopartikel mit den Kompositionseffekten der bimetalischen Spezies, was zu erhöhter katalytischer Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität in heterogenkatalytischen Reaktionen führen kann. Außerdem können die Materialkosten für einen aktiven Edelmetallkatalysator gesenkt werden, indem beispielsweise der Platingehalt durch Legierung mit kostengünstigeren Metallen gesenkt wird.^{3,91}

Die Struktur der bimetalischen Nanopartikel spielt eine entscheidende Rolle. Neben der Ausbildung von Kristallstrukturen, die aus dem entsprechenden makroskopischen Festkörper bekannt sind, kann die Beimischung eines weiteren Metalls zu der katalytisch aktiven Spezies zu Strukturtypen führen, die eine Verteilung der beiden Metalle aufweist, wie sie so nicht aus dem Festkörper bekannt ist. Die beiden Metalle können dabei einphasige Legierungen (engl. „alloys“) mit verschiedenen Mischungsgraden (geordnet und ungeordnet) ausbilden oder es werden mehrere Phasen ausgebildet (siehe Abbildung 1-5). Ein bei den Nanopartikeln häufig anzutreffender

Strukturtyp ist die Ausbildung einer Kern@Schalen- (engl. „core@shell“) Anordnung bei der ein nanopartikulärer Kern des einen Metalls von einer Hülle des zweiten Metalls umschlossen ist.

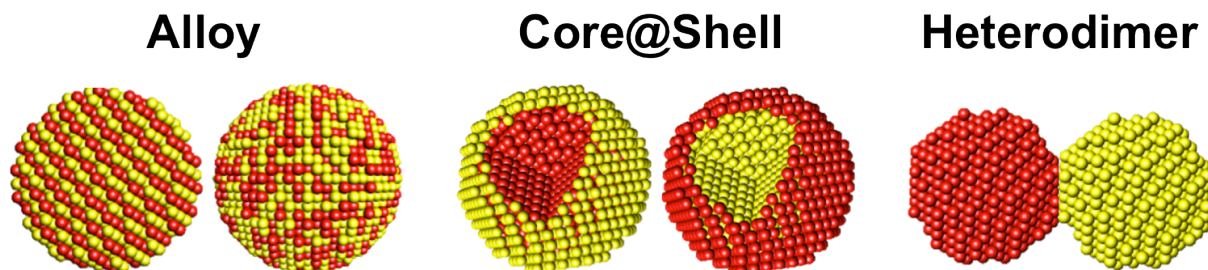


Abbildung 1-5: Schematische Darstellung möglicher Strukturtypen bimetallischer Nanopartikel. Modifizierte Wiedergabe von K. An. et al.⁵⁷

Die Kombinationsmöglichkeiten von Metallen auf der Nanometerskala sind vielfältig. Bimetallische Nanolegerungen sind nicht auf Elemente beschränkt, die im makroskopischen Festkörper Legierungen ausbilden. Obwohl beide Komponenten makroskopisch als nicht mischbar gelten, können z.B. Ru-Cu- und Os-Cu-Cluster aufgebaut werden.⁹²

Vereinfacht lässt sich die Synthese bimetallischer Nanopartikel in zwei Synthesestrategien⁹¹ unterteilen:

1. Co-Reduktion der Metallsalze. Im Vergleich zur Synthese monometallischer Nanopartikel unterscheidet sie sich nur durch die Anzahl der eingesetzten Metallsalze. Diese werden mit einem geeigneten Reduktionsmittel gleichzeitig reduziert, wobei bevorzugt Alloy-Partikel entstehen.
2. Sequentielle Reduktion von Metallsalzen. Die stufenweise Reduktion wird zur gezielten Darstellung von Core@Shell-Partikeln eingesetzt.

Mit einer modifizierten sequentiellen Darstellung von Core@Shell-Partikeln können mit Hilfe von Dendrimeren Heteroaggregate erhalten werden.⁹³

Nanoskalige, binäre Legierungen (A_mB_n) können in verschiedenen Größen ($m + n$) und Zusammensetzungen (m/n) dargestellt werden. Die entstehenden Clusterstrukturen und das Ausmaß der Mischung bzw. Segregation der beiden Komponenten hängen u.a. von der Synthesemethode, den jeweiligen Reaktionsbedingungen und allgemein von folgenden Faktoren⁹¹ ab:

1. Relative Stärke der A-A-, B-B- und A-B-Bindungen: Vereinfacht gilt, wenn die A-B-Bindung die stärkste ist, wird Durchmischung bevorzugt. Andernfalls wird Segregation begünstigt, wobei die Spezies mit der stärkeren homonuklearen Bindung sich überwiegend im Kern des Clusters (Core) ansammelt.
2. Oberflächenenergien der makroskopischen Festkörper der Elemente A und B: Das Element mit der kleineren Oberflächenenergie tendiert zur Abscheidung an der Clusteroberfläche (Shell).
3. Relative Größe der Atome: Kleinere Atome neigen dazu, den sterisch benachteiligten Kern zu bilden. Dies gilt insbesondere für ikosaedrische Cluster, bei denen der Kern einer Kompression unterliegt.
4. Charge-Transfer: Elektronentransfer vom elektropositiveren zum elektro-negativeren Element begünstigt Durchmischung.
5. Wechselwirkung mit Stabilisatoren (engl. „surfactants“) bzw. Trägermaterialien (engl. „supports“): Bei ligandenstabilisierten bzw. trägerstabilisierten Clustern, neigt das Element, welches die stärkere Bindung mit dem Liganden bzw. Träger ausbildet, in Richtung der Oberfläche gezogen zu werden.
6. Spezifische elektronische bzw. magnetische Effekte: Bestimmte Größen, Zusammensetzungen und Anordnungen können durch bestimmte Elektronen-konfigurationen und Elektronenspinwechselwirkungen besonders stabilisiert werden.

1.4.1 AuPt-Nanopartikel

Die Stabilität bimetallischer Strukturtypen ist in der Regel durch die thermodynamische Mischbarkeit der beiden Metalle vorgegeben. Gold und Platin gelten über einen großen Temperatur- und Zusammensetzungsbereich im Festkörper als nicht mischbar. Das Phasendiagramm des makroskopischen Gold-Platin-Systems weist eine beträchtliche Mischungslücke auf, d.h. dass die Löslichkeit jedes Metalls in dem jeweils anderen sehr begrenzt ist (siehe Abbildung 1-6).⁹⁴ Bei 700 °C liegt die Löslichkeitsgrenze von Platin in Gold bei etwa 20 %, während die Löslichkeit von Gold in Platin nur 6 % beträgt.

Zwischen diesen beiden Grenzen besteht eine Mischung der beiden gesättigten Lösungen.⁹⁵ Für den makroskopischen Festkörper gilt, dass eine 1:1 AuPt-Legierung thermodynamisch nur bei Temperaturen über 1200 °C stabil ist.

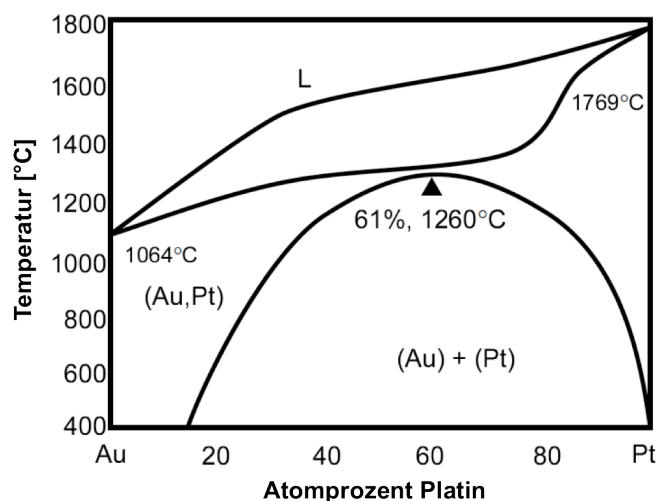


Abbildung 1-6: Phasendiagramm für das AuPt-System im Festkörper mit der entsprechenden Mischungslücke. Modifiziert übernommen von Lit.⁹⁴

Trotz der Mischungslücke im für den makroskopischen Festkörper gültigen AuPt-Phasendiagramm wird immer wieder über binäre AuPt-Nanopartikel berichtet. Häufig wird dabei die Partikelstruktur nur vom katalytischen Verhalten der binären Nanopartikel abgeleitet, und ein Nachweis über die Bildung einer homogenen Legierung wird nicht gezeigt.⁹⁵ Core@Shell und heteroaggregierte Strukturen sind thermodynamisch relativ stabil. Meistens handelt es sich um Pt@Au-Partikel mit einem Kern bestehend aus Platinatomen, der mit einer Hülle aus Goldatomen umgeben ist. Dies steht auch im Einklang mit den entsprechenden Oberflächenenergien der fcc-Metalle im Festkörper. Da die Oberflächenenergie von Au ($1,50 \text{ J/m}^2$) kleiner ist als die von Pt ($2,48 \text{ J/m}^2$), besteht für die Au-Atome eine thermodynamische Triebkraft, an die Oberfläche zu segregieren.⁹⁶⁻⁹⁸ Die thermodynamisch stabileren Pt@Au-Nanopartikel können auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. Um nur einige zu nennen seien hier die Radiolyse von Goldsalzen auf Platinpartikeln⁹⁹, die sukzessive Reduktion von Gold auf bereits vorhandene Platincluster und die Co-Reduktion, also die gleichzeitige Reduktion einer Lösung, die $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ in Gegenwart von Polyvinylalkohol enthält, erwähnt. Dies funktioniert in diesem Fall nur, weil $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ein sehr niedriges Redoxpotential besitzt.¹⁰⁰ Normalerweise führt die Co-Reduktion im Fall von Gold und Platin nicht zu Alloy-Partikeln, sondern zu den kinetisch favorisierten Au@Pt-Nanopartikeln. Hierbei bildet das einfacher zu reduzierende, edlere Metall Au den Kern und dient als Keim für die Ausbildung einer Pt-Hülle.¹⁰¹ Au@Pt-Nanopartikel können

z.B. auch durch Radiolyse¹⁰⁰, die Reduktion von Pt-Salzen auf bereits vorhandenen Au-Clustern mit Wasserstoff als Reduktionsmittel⁹⁹ oder via Kombination aus Blockcopolymeranolithographie und stromloser Metallabscheidung¹⁰² synthetisiert werden. AuPt-Alloy-Nanopartikel konnten mittels Radiolyse nicht dargestellt werden. Doch trotz der Mischungslücke im Festkörper für AuPt-Systeme konnten Luo *et al.* im Jahr 2005 AuPt-Alloy-Partikel im Größenbereich zwischen 2 - 5 nm mittels Phasentransfer und thermischer Aktivierung auf kohlenstoffbasierten Trägermaterialien darstellen.¹⁰³ Untermuert wurde diese Entdeckung durch thermodynamische Modellrechnungen, die eine negative Bildungsenthalpie für AuPt-Partikel > 6 nm vorhersagten.⁹⁸ Widersprüchlich sind die von Braidy *et al.* durchgeführten Modellrechnungen für verschiedene AuPt-Partikelgrößen. Diese zeigen auch bei 2.5 nm und 5 nm großen Partikeln eine Mischungslücke im Phasendiagramm, wenngleich der kritische Lösungspunkt zu höheren Temperaturen und zu kleinerem Platingehalt, verglichen mit dem Festkörper, verschoben ist.¹⁰⁴ Demzufolge ist es schwierig die endgültige Partikelstruktur für das System AuPt vorherzusagen. Sowohl theoretisch als auch experimentell sind Legierung und Phasenseparation in Abhängigkeit der theoretischen Modelle bzw. der Synthesebedingungen möglich.¹⁰⁵ Beispielsweise durch Co-Sputtern hergestellte dünne AuPt-Schichten weisen Legierungseigenschaften in Abhängigkeit der Oberflächenzusammensetzung auf.¹⁰⁶ Dünne AuPt-Schichten, die mittels Crossed Beam Pulsed Laser Deposition (CBPLD) dargestellt wurden, zeigten dagegen die Bildung metastabiler AuPt-Legierungen, unabhängig von der Zusammensetzung.¹⁰⁷ In Mikroemulsionen hergestellte AuPt-Nanopartikel auf Kohlenstoff zeigen für Partikel mit einem geringen Goldgehalt Segregation von Platin an der Oberfläche, aber auf der anderen Seite für Partikel mit einem hohen Goldgehalt Legierungseigenschaften.¹⁰⁸ Dagegen erscheinen nach der Polyolmethode synthetisierte AuPt-Nanopartikel auf Kohlenstoff als unlegiert.¹⁰⁹ Die endgültige Partikelstruktur lässt sich demnach nicht ohne weiteres vorhersagen. Sie hängt auch bei diesem bimetalischen System von verschiedenen Faktoren ab, wie den Synthesebedingungen, der Partikelzusammensetzung und dem Trägermaterial.¹¹⁰

Die Kombination von Gold mit Platin hat sich in der Katalyse als Vorteilhaft erwiesen. So zeigen AuPt-Nanopartikel z.B. größeres Potential als reine Pt-Nanopartikel bei der kathodischen Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen,^{109,111} bei der selektiven Oxidation bzw. Reduktion von Zuckern und Polyolen,¹¹² bei der Alkanisomerisierung¹¹³ und bei umweltrelevanten Umsetzungen wie der Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Propen oder der Kohlenstoffmonoxidoxidation.¹¹⁴⁻¹¹⁷ Das bessere katalytische Verhalten auf Trägern fixierter, bimetallicher AuPt-Nanopartikel wird mit geometrischen¹¹⁷ und elektronischen¹¹⁸⁻¹²⁰ Effekten erklärt. Letztere Erklärungsversuche sind zum Teil widersprüchlich.¹²¹ So werden die elektronischen Effekte sowohl mit einem Elektronentransfer vom Platin zum Gold beschrieben, also in die Richtung, die man

aufgrund der Elektronegativitäten der beiden Metalle erwarten würde,¹²⁰ als auch mit einem Elektronentransfer in die entgegengesetzte Richtung.^{118,119,122} Berechnungen und praktische Untersuchungen haben gezeigt, dass der Elektronentransfer für Au-5d-Übergangsmetallegierungsbildung tatsächlich vom Au zum Pt verläuft.^{121,123}

2 Mizellare Blockcopolymeranolithographie

Mizellare Blockcopolymeranolithographie (engl. „Block Copolymer Micelle Nanolithography“¹²⁴, BCML¹²⁵ bzw. BCMN^{126,127}) ist ein auf Selbstorganisation beruhendes Verfahren,^{128,129} das die gezielte Strukturierung einer Vielzahl von Materialien mit anorganischen Nanopartikeln im Sub-100 nm-Bereich bei vergleichsweise geringem Aufwand ermöglicht.^{130,131} Dies kann mit anderen Lithographieverfahren nur unter erheblichem technischen Aufwand erreicht werden.¹³² Die beiden größten Vorteile der mizellaren Nanolithographie, im Gegensatz zu anderen Strukturierungsmethoden, sind die Anwendbarkeit auf einer Vielzahl von verschiedenen Trägermaterialien und Substratformen sowie die außerordentliche mechanische Stabilität der auf dem Substrat abgeschiedenen Nanopartikel.

Die verwendeten Trägermaterialien müssen vor allem benetzbar und inert gegen das verwendete Lösungsmittel sein. Darüber hinaus sollten sie resistent gegen das während des Prozesses eingesetzte Plasma sein.¹²⁷ Es können sowohl planare¹³³ als auch gekrümmte¹³⁴ Substrate mit Hilfe der mizellaren Blockcopolymeranolithographie großflächig nanostrukturiert werden. Verschiedene Substrate wie Glas, Silizium, Diamant, Saphir, Ge, Ti, InP, GaAs, SrTiO₃, Si₃N₄ und Mica wurden hierbei erfolgreich eingesetzt.^{128,135,136}

Bisher wurde über die Synthese von verschiedenen elementaren Metallclustern (z.B.: Ag, Au, Ni, Pt, Pd, Co)^{125,128,133,135}, Metalloxiden (Fe₂O₃, TiO₂, ZnO)^{137,138}, Legierungen (engl. „alloys“) (FePt, FeCo)^{138,139} oder Core@Shell-Partikeln (Au@Ag, Au@Pt, Fe-Co@Au)^{102,139,140} auf der Grundlage von BCMN berichtet.

Blockcopolymere bestehen aus chemisch verschiedenen Polymerketten (= Polymerblöcken), die durch eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sind. Ein aus nur zwei Blöcken aufgebautes Diblockcopolymer ist der einfachste Vertreter dieses Typs von Verbindungen. In Lösung neigt ein amphiphiles Diblockcopolymer spontan zur Bildung von Mizellen. Triebkraft dieses spontanen Prozesses ist dabei die Abnahme der freien Energie des Systems, die durch das Gleichgewicht von Anziehung und Abstoßung der Polymerblöcke untereinander bestimmt wird.¹⁴¹ Der Zustand der geringsten freien Energie bestimmt dabei die resultierende Form der gebildeten Mizellen, welche in

einem Größenbereich von wenigen Nanometern bis hin zu hunderten Nanometern liegen können.¹⁴²

Die beiden chemisch verschiedenen Polymerblöcke A und B der Diblockcopolymeren sind kovalent miteinander verbunden. Aus entropischen Gründen durchmischen sich die beiden Polymerblöcke nicht. Sie segregieren unter Ausbildung zweier intermolekularer Phasen. Das Ausmaß der Segregation beruht dabei auf zwei gegenläufigen Effekten. Einerseits sind die Polymerketten entropisch bestrebt, eine willkürliche Knäuelstruktur anzunehmen, andererseits strebt die Grenzflächenenergie der beiden Phasen einem Minimum entgegen, indem die Fläche zwischen beiden minimiert wird.¹⁴¹ Die Morphologie dieser beiden Phasen hängt vom Molekulargewicht, der Segmentgröße sowie den molekularen Wechselwirkungen der beiden Segmente untereinander ab.¹⁴³ Quantitativ wird die energetische Wechselwirkung der beiden Polymerblöcke durch den Flory-Huggins-Parameter χ beschrieben.¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ Bei gegebenem χ lässt sich die freie Enthalpie der Phasenentmischung der Polymere berechnen.¹⁴⁷ Blockcopolymeren neigen im Allgemeinen zur Ausbildung sphärischer Mizellen sofern eines der beiden Polymersegmente bevorzugt im entsprechenden Lösungsmittel gelöst wird. Jedoch können auch lamellenartige, zylindrische oder Gyroid- bzw. Doppeldiamand-überstrukturen gebildet werden.¹⁴⁸⁻¹⁵¹ Diese als strukturelle Schablone wirkenden Mikrophasensysteme lassen sich auf feste Trägermaterialien übertragen und ermöglichen so deren periodische Strukturierung mit nanoskaligen Materialien.¹⁵²

Die in dieser Arbeit verwendeten amphiphilen Polystyrol-*block*-Poly(2-vinylpyridin)-Diblockcopolymeren (PS(x)-*b*-P2VP(y)) bestehen aus einem unpolaren Polystyrolblock (PS) **A** und einem polaren Poly(2-vinylpyridin)-Block (P2VP) **B** (siehe Abbildung 2-1). Sie sind durch anionische Polymerisation der Monomere zugänglich. Dabei kann die Anzahl der molekularen Einheiten n und m und somit deren Gewichtsverteilung im entstehenden Diblockcopolymer variabel eingestellt werden.¹⁵³

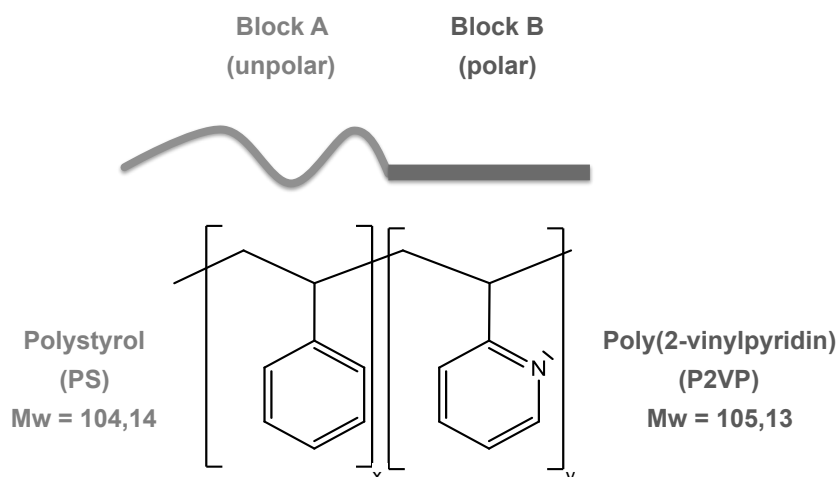


Abbildung 2-1: Struktur der beiden blockbildenden Monomere des amphiphilen Polystyrol-block-Poly(2-vinylpyridin)-Diblockcopolymers (PS-*b*-P2VP). Block A ist aus x Einheiten unpolarem Polystyrol aufgebaut; Block B aus y Einheiten polarem Poly(2-vinylpyridin).

Wird PS-*b*-P2VP in einem unpolaren Lösungsmittel wie Toluol gelöst, liegen die Polymerketten als einzelne Polymerstränge vor. Ab einer bestimmten Konzentration des Diblockcopolymers in der Lösung, der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC, engl. „critical micelle concentration“), lagern sich die Polymerstränge spontan als sphärische, inverse Mizellen zusammen, wobei die Anzahl freier Polymerstränge über diesem Wert konstant bleibt.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶

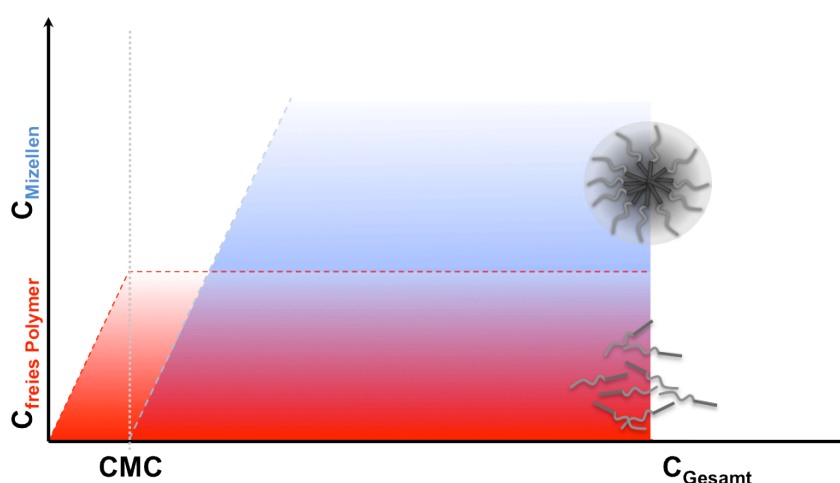


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der inversen Mizellbildung von PS-*b*-P2VP ab einer bestimmten Mizellbildungskonzentration (CMC, engl. „critical micelle concentration“) in Lösung.

Abbildung 2-2 zeigt schematisch die Bildung sphärischer Mizellen in Abhängigkeit der Konzentration an freiem Polymer.

Die in Toluol besser löslichen Polystyroleinheiten bilden die äußere, unpolare Hülle der inversen Mizellen, die in Toluol weniger löslichen Poly(2-vinylpyridin)-Blocksegmente den inneren, polaren Kern.¹⁴² Die inversen Mizellen stehen dabei mit den freien Polymersträngen in einem dynamischen Gleichgewicht. Abbildung 2-3 verdeutlicht die Mizellbildung aus den einzelnen Polymersträngen und den Aufbau der inversen Mizellen.

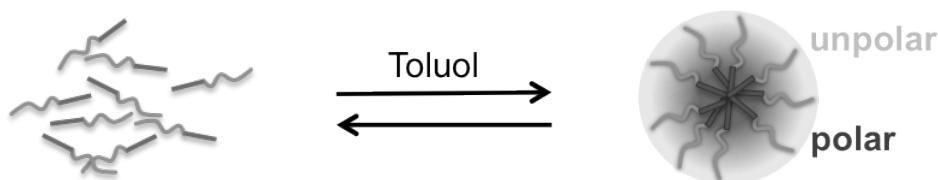


Abbildung 2-3: Bildung inverser Mizellen aus amphiphilen PS-*b*-P2VP-Diblockcopolymerketten in unpolaren Lösungsmitteln oberhalb der CMC. Der unpolare PS-Block formt die Mizelhülle, der P2VP-Block den Mizellkern.

Der Kern-Hüllen-(engl. „core-shell“) Aufbau mit dem hydrophilen Kern der inversen Mizelle stellt einen Nanoreaktor dar. Dieser erlaubt die selektive Einlagerung verschiedener Metallsalze.^{157,158} Sowohl die thermodynamischen Eigenschaften der mizellaren Lösung als auch die kinetische Stabilität der Mizellen werden durch die Einlagerung von Metallionen in den mizellaren Kern beeinflusst.¹²⁷ Die Zugabe von Metallsalz zu einer mizellaren Lösung von PS-*b*-P2VP in Toluol begünstigt elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Metallsalz und den P2VP-Polymerketten. Die Mizellen erfahren dadurch eine Stabilisierung und das thermodynamische Gleichgewicht zwischen freiem Polymer und Mizellen wird zugunsten der Mizellen verschoben. Die CMC wird bedingt durch die erhöhte Inkompatibilität zwischen dem Lösungsmittel und dem P2VP/Metallsalzkomplex herabgesetzt. Als weitere Konsequenz werden die Mizellen kinetisch stabilisiert und dissoziieren nur langsam.^{148,159}

Abbildung 2-4 zeigt schematisch den Beladungsvorgang der Mizellen am Beispiel des Metallsalzes Tetrachlorgold(III)säure HAuCl_4 . Dabei diffundiert azides HAuCl_4 in die Mizelle und protoniert P2VP am Stickstoffatom. Der negativ geladene Au(III)-Komplex AuCl_4^- stabilisiert dabei als Gegenion das positiv geladene Pyridiniumion.

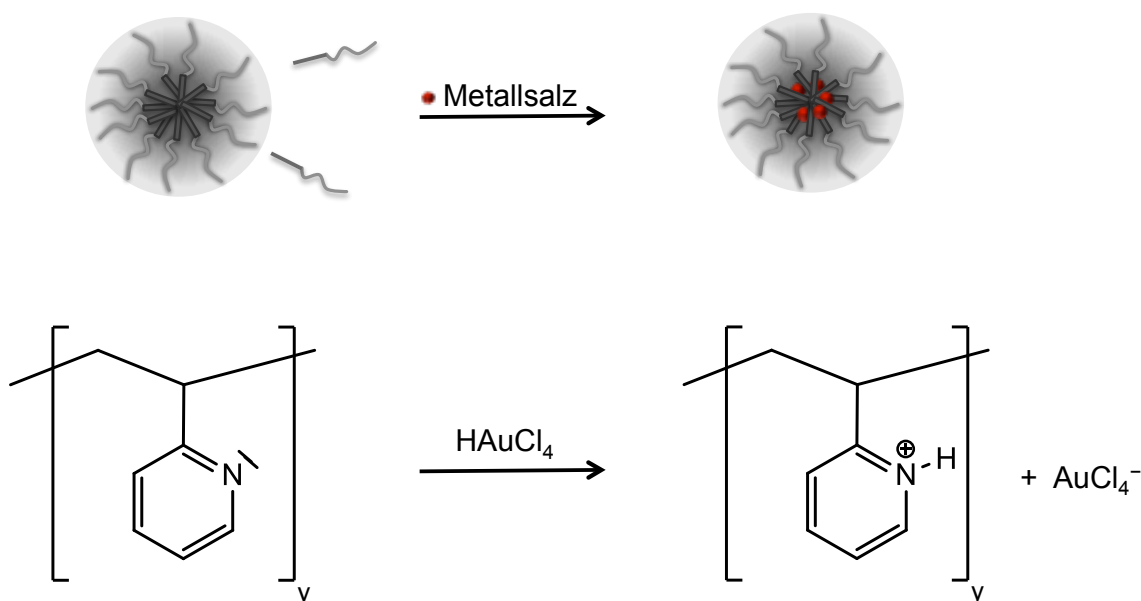


Abbildung 2-4: Schematische Beladung einer Mizelle mit Metallsalz (oben), Protonierung der P2VP-Einheit am Beispiel von Tetrachlorgold(III)säure (unten).

Der Beladungsgrad der Mizellen ist definiert durch das stöchiometrische Verhältnis von Metallsalz zur Gesamtzahl an 2-Vinylpyridineinheiten und kommt im Beladungsparameter L zum Ausdruck:

$$L = \frac{\text{Metallsalz}}{VP}$$

Bei einer Beladung von $L = 0.5$ ist also statistisch jede zweite 2VP-Einheit des eingesetzten Diblockcopolymer mit einem Metallion „beladen“. Die Verteilung des Metallsalzes variiert im Gleichgewicht nur marginal zwischen den Mizellen.¹⁵⁸

Homogene, mizellare Monolagen können auf festen Trägermaterialien, sogenannten Substraten, durch Rotationsbeschichtung (engl. „spin coating“) oder Tauchbeschichtung (engl. „dip coating“) aufgetragen werden.¹⁵⁰ Die Tauchbeschichtung verläuft in der Regel etwas langsamer als die Rotationsbeschichtung, bietet aber den Vorteil, dass sowohl planare als auch gekrümmte Substrate homogen beschichtet werden können. Der Tauchbeschichtungsprozess lässt darüber hinaus eine genauere Kontrolle der lateralen Ordnung auf der Substratoberfläche zu. Das gereinigte Substrat wird hierbei in die mizellare, mit Metallsalz beladene Polymerlösung getaucht. Solange sich das Trägermaterial in der Lösung befindet, adsorbieren keine Mizellen auf dessen

Oberfläche.¹⁶⁰ Erst beim Herausziehen des Trägers ordnen sich die Mizellen zu einer dicht gepackten Monolage in quasihexagonaler Anordnung auf der Substratoberfläche an. Triebkraft bei diesem Prozess sind die beim Verdampfen des Lösungsmittels auftretenden Kapillarkräfte an der Lösungsmittelgrenzschicht zwischen Substratoberfläche, Polymerlösung und Luft. Die resultierende laterale Ordnung ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen attraktiven Kapillarkräften und repulsiven elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen.^{127,161-163} Nach Tauchbeschichtung wird das Substrat einem reaktiven Wasserstoff- oder Sauerstoffplasma ausgesetzt. Dabei wird die Polymermatrix entfernt und es bleiben nur noch die reinen Metall- bzw. Metalloxidcluster auf der Oberfläche zurück. Die Mizellen stellen eine Art Schablone für die nach dem Plasmaprozess generierten Nanopartikel dar und die quasihexagonale Anordnung der Mizellen findet sich nach dem Plasmaprozess in den Metall- bzw. Metalloxidclustern wieder.¹³⁵ Der gesamte schematische Ablauf dieses Beschichtungsverfahrens und der Nanopartikelbildung ist in Abbildung 2-5 dargestellt.

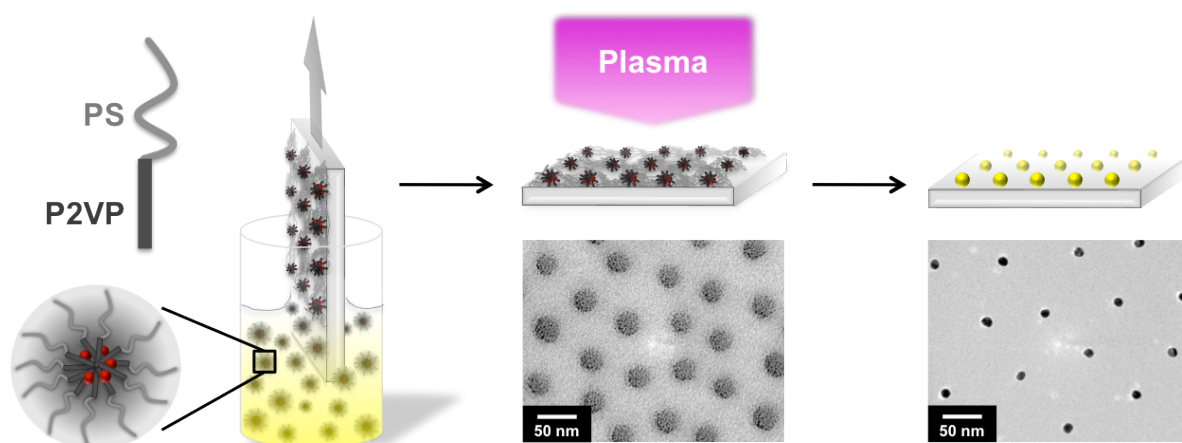


Abbildung 2-5: Herstellung quasihexagonal angeordneter Nanopartikelstrukturen auf festen Trägermaterialien (schematisch). Durch Tauchbeschichtung bildet sich eine dicht gepackte Monolage aus Mizellen in quasihexagonaler Anordnung auf der Substratoberfläche. Anschließende Plasmabehandlung des Substrats entfernt die Polymermatrix und führt gleichzeitig zur Bildung eines quasihexagonalen Nanopartikelmusters. Die korrespondierenden TEM-Aufnahmen zeigen mit HAuCl_4 beladene Mizellen nach der Tauchbeschichtung (links) bzw. die fertigen Goldnanopartikel nach Plasmabehandlung auf der Substratoberfläche (rechts).

Das Verfahren der BCMN ermöglicht die Struktur der Nanopartikel relativ einfach individuell anzupassen. So können über einen diskreten Bereich sowohl Partikelgröße, als auch der laterale Partikelabstand eingestellt werden.^{125,164,165} Parameter, die den Partikelabstand bzw. die Partikelgröße beeinflussen, sind das Molekulargewicht des Diblockcopolymeres bzw. die Mizellengröße,^{124,166,167} die Konzentration der mizellaren

Lösung,^{126,168} die Beladung der Mizellen¹²⁷ und die Retraktionsgeschwindigkeit mit der das Substrat aus der mizellaren Lösung gezogen wird.^{165,169} Mit einer Erhöhung des Polymergewichts, also mit einer Verlängerung der Polymerketten, vergrößert sich der Mizelldurchmesser. Durch die größere sterische Beanspruchung der einzelnen Mizellen erhöht sich damit der laterale Abstand der aus den Mizellen gebildeten Nanopartikel auf der Substratoberfläche. Es besteht außerdem ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Packungsdichte der Mizellen auf der Oberfläche und der Höhe des während der Tauchbeschichtung auf der Oberfläche abgeschiedenen Mizell-Lösungsmittelfilms. Zwei Parameter beeinflussen dabei die Schichtdicke des Mizell-Lösungsmittelfilms: die Viskosität der Lösung und die Retraktionsgeschwindigkeit mit der die Probe aus der Lösung gezogen wird.¹⁷⁰ Sowohl eine Erhöhung der Polymerkonzentration und die damit verbundene höhere Viskosität der Mizelllösung als auch eine Erhöhung der Retraktionsgeschwindigkeit bedingen eine größere Schichtdicke des abgeschiedenen Mizell-Lösungsmittelfilms. Die Mizellen können sich annähernd kugelförmig auf der Substratoberfläche ausbreiten, wenn die Schichtdicke des abgeschiedenen Films dem Mizelldurchmesser entspricht. Dies bedingt eine dichtere Packung der Mizellen und äußert sich in einem kleineren Mizellkern-Mizellkern-Abstand (siehe Abbildung 2-6, links). Ist der Film dünner als der Mizelldurchmesser, werden die Mizellen gezwungen abzuflachen. Dadurch beanspruchen sie auf der Oberfläche mehr Raum (siehe Abbildung 2-6, rechts). Die daraus erhaltenen Nanopartikel haben einen größeren lateralen Abstand untereinander.

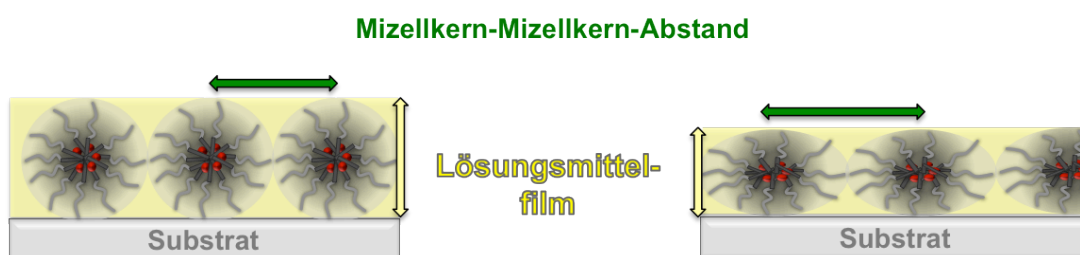


Abbildung 2-6: Ausbreitung der Mizellen in Abhängigkeit der Schichtdicke des auf der Oberfläche abgeschiedenen Mizelllösungsmittelfilms und der damit verbundene Mizellkern-Mizellkern-Abstand (schematisch).

Die Partikelgröße ist durch die Menge an Metallsalz vorgegeben, die in die Mizelle eingebracht werden kann. Bis zur Absättigung der mizellaren Lösung desselben Diblockcopolymers bringt eine höhere Beladung L der Mizellen größere Nanopartikel hervor. Sollen die entstehenden Nanopartikel noch größer werden, muss auf ein

Polymer mit einem größeren Molekulargewicht des P2VP-Blocks zurückgegriffen werden. Mittels BCMN können gezielt Substrate mit Partikelabständen der Metallnanopartikel in einem Bereich von 15 nm bis 310 nm und Partikelgrößen zwischen 1 nm und 15 nm strukturiert werden.^{124,128,164,167,171} Für größere Partikeldurchmesser muss man auf einen zusätzlichen Wachstums- oder Nachbeladungsschritt zurückgreifen. Die intrazelluläre stromlose Metallabscheidung (engl. „intracellular electroless deposition“), eine Kombination von BCMN mit stromloser Metallabscheidung, hat sich bei der Vergrößerung verschiedener Metallnanopartikel besonders bewährt. Abbildung 2-7 zeigt mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommene Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikel mit einem Partikeldurchmesser von ca. 7 nm vor der intrazellulären stromlosen Metallabscheidung (oben) und danach mit einem Partikeldurchmesser von ca. 25 nm (unten).

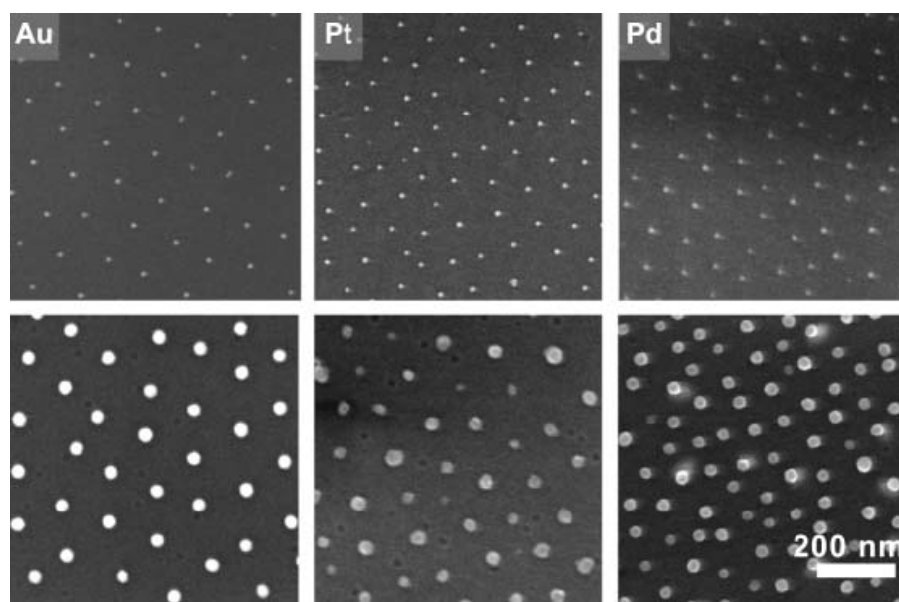


Abbildung 2-7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikeln vor (oben) und nach intrazellulärer stromloser Metallabscheidung (unten). Übernommen von Lohmueller et al.¹²⁵

Mit der vorgestellten Methode ist es darüber hinaus möglich, Substrate mit Metallnanopartikeln zu strukturieren, welche eine kontinuierliche, genau einstellbare graduelle Änderung der Partikelgröße und/oder des Partikelabstands auf derselben Probe zeigen.^{126,171,172} Es konnten auch Proben mit einem binären Nanopartikelmuster aus TiO₂- und Au-Nanopartikeln strukturiert werden.¹⁷³

Mit der Möglichkeit, die mittels BCMN erhaltenen, genau definierten Strukturen zu funktionalisieren und auf flexible Materialien zu übertragen,^{174,175} ist die BCMN ein herausragendes Werkzeug in der Biologie zur Untersuchung und dem Verständnis von

Zell-Oberflächen- oder Zell-Zell-Interaktionen geworden.^{134,176,177} Auch die Materialwissenschaften hat die BCMN vorangetrieben z.B. bei der Entwicklung bioinspirierter, antireflektiver Oberflächen.¹⁷⁸

II Materialien und Methoden

Im folgenden Kapitel werden alle Materialien und Methoden aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Darüber hinaus werden die experimentellen Grundlagen, Versuchsbeschreibungen und Analysetechniken zusammengefasst und die einzelnen Prozessabläufe im Detail protokolliert.

3 Materialien, Gerätespezifikationen und allgemeine Angaben

Das Einwiegen und die Lagerung der verwendeten Übergangsmetallkomplexe erfolgte unter Stickstoffatmosphäre (4.6, Linde Gas Deutschland) in einer Glovebox (LABmaster SP, MBRAUN) bei einer Restluftfeuchte und einem Restsauerstoffgehalt < 1 ppm. Pulverförmige Proben wurden nach Beschichtung mit metallsalzbeladenen Mizellen im Vakuumtrockenschrank Heraeus Vacutherm VT6025 (Thermo Scientific) getrocknet. Die Plasmabehandlungen der Proben fanden in Mikrowellenplasmasystemen mit unterschiedlichen Prozessgasen statt. Die planaren Substrate wurden im *PS 100* (PVA TePla AG) mit Sauerstoff (5.0, 99,999 Vol% O₂, Westfalen AG) oder im *PS 210* (PVA TePla AG) mit Formiergas 90/10 (W10, 90 % Argon, 10 % Wasserstoff) behandelt. Die Plasmabehandlung der dreidimensionalen Substrate (Pulver) erfolgte im Mikrowellenplasmasystem *Femto* (Diener electronic GmbH & Co. KG) mit rotierender Probenkammer und Wasserstoff (5.0, 99,999 Vol% H₂). Die Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop (engl. „atomic force microscope“, AFM) wurden mit einem MultiMode-8-AFM (Bruker), ausgestattet mit einem Nanoscope V controller, im intermittierenden Modus unter Umgebungsbedingungen (*tapping mode™*) mit einer PPP-NCHR-Messnadel (auch: Cantilever, NANOSENSORS™: *PointProbe® Plus Non-Contact/Tapping Mode - High Resonance Frequency - Reflex Coating*) bei einer Scanrate von 1 Hz durchgeführt. Die mit der Software NanoScope 8.15 (Bruker) aufgezeichneten Höhenprofilmessungen wurden mit dem Programm NanoScope Analysis 1.40 (Bruker) ausgewertet. Nichtleitende, planare Substrate wurden zur Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (REM) *Ultra 55* (Zeiss), das mit einer Feldemissionskathode ausgestattet ist, mit einem ca. 5 nm dicken Kohlenstofffilm im modularen Hochvakuumbeschichtungssystem *MED 020* (BalTec, heute: Leica Microsystems) bedampft. Die pulverförmigen Proben wurden zur Untersuchung im REM auf leitfähigem, doppelseitigem Carbonklebeband fixiert. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgte am *Stuttgart Center for Electron Microscopy* (StEM). Hellfeld-, Beugungs- und Dunkelfeldaufnahmen wurden mit einem *CM 200* (Philips) aufgenommen. Dieses ist ausgestattet mit einer Lanthanhexaborid-Kathode (LaB₆) mit 200 kV Beschleunigungsspannung und einer CCD-Kamera (GATAN GmbH). EDX-

Übersichtsspektren wurden an einem *JEOL 400FX* (JEOL GmbH) mit 400 kV Beschleunigungsspannung detektiert, welches mit einem EDX-Detektor der Firma NORAN mit Si(Li)-Detektor ausgestattet ist. Die HAADF-Aufnahmen und EDX-Line-Scan-Messungen wurden am *SESAM (Sub-Electronenvolt-Sub-Ångstrom-TEM, Zeiss)* mit EDAX Sapphire Si(Li)-Detektor (EDAX Inc.) durchgeführt. Die hochaufgelösten Elementverteilungsbilder konnten am *FEI Applikationszentrum NanoPort* in Eindhoven mit Hilfe eines *ChemSTEM*-Detektorsystems (FEI) aufgenommen werden.

3.1 Chemikalien

Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden alle Chemikalien im Reinheitsgrad pro analysi (p.a.) oder American Chemical Society (ACS) verwendet. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

Tabelle 3-1: Chemikalien

Chemikalie	Hersteller/Lieferant
Benzylalkohol	Merck
Schwefelsäure, 95 - 98 %, Rotipuran	Roth
Toluol, $\geq 99,5$ %, Rotipuran	Roth
Ethanol, $\geq 99,8$ %, Rotipuran	Roth
o-Xylol	Merck
m-Xylol	Merck
p-Xylol	Merck
Wasserstoffperoxid 30 %	Merck

Reinstwasser wurde mit einer GenPure UV-Anlage von der TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH (heute: Thermo Fischer Scientific) gewonnen.

3.1.1 Amphiphile Polymere

Tabelle 3-2 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit eingesetzten amphiphilen Diblockcopolymere. Sie wurden von Polymer Source Inc. bezogen.

Tabelle 3-2: Spezifikationen der verwendeten Polystyrol-block-Poly(2-vinylpyridin)-Diblockcopolymere (PS(x)-b-P2VP(y)). (x) bzw. (y) repräsentiert die Anzahl der Polystyrol- bzw. Vinylpyridin-Monomere. Die mittlere Molmasse ist mit M_n angegeben. Die Dispersität \mathcal{D} ist das Maß für die Breite der Molmassenverteilung.

PS(x)-b-P2VP(y)	M_n (PS) [g/mol]	M_n (P2VP) [g/mol]	$\mathcal{D} = M_w/M_n$
PS(240)-b-P2VP(143)	25000	15000	1,04
PS(501)-b-P2VP(323)	52200	34000	1,05
PS(1056)-b-P2VP(495)	110000	52000	1,15
PS(1824)-b-P2VP(523)	190000	55000	1,10

3.1.2 Übergangsmetallkomplexe

Die eingesetzten Übergangsmetallkomplexe (siehe Tabelle 3-3), in dieser Arbeit auch Metallsalze genannt, wurden in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre geöffnet, eingewogen und gelagert. Das Rhodium(II) acetate dimer dihydrate wurde beim Beladen der Mizellen wie dessen Monomer ($\text{Rh}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) behandelt. Deshalb wurde in diesem Fall mit der halben Molmasse gerechnet ($M = 239.01 \text{ g/mol}$).

Tabelle 3-3: Zur Synthese (bi-)metallischer Nanopartikel eingesetzte Übergangsmetallkomplexe.

Metallsalz	M [g/mol]	Hersteller/Lieferant
Gold(III) chloride trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 48,5 - 50,24 % Au	393,83	Aldrich
Hexachloroplatinic(IV) acid hexahydrate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ~40 % Pt	517,94	Merck
Nickel(II) acetate tetrahydrate ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 99,998 %	248,84	Aldrich
Nickel(II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 99,999 %	290,79	Aldrich
Palladium(II) acetate ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), $\geq 99,9$ %	224,51	Aldrich
Platinum(II) chloride (PtCl_2), 99,9 %	266,00	AlfaAeser
Platinum(II) nitrate ($\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$), 61 % Pt	319,08	chemPUR
Rhodium acetate (RhOAc), ~40 % Rh	280,84	Acros Organics
Rhodium(II) acetate dimer dihydrate ($[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ~43 % Rh	478,02	Acros Organics
Rhodium(III) chloride hydrate ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 38 - 40 % Rh	209,26	Aldrich
Silver acetate (AgOAc)	166,91	Merck
Silver nitrate (AgNO_3), cryst. extra pure	169,87	Merck

3.2 Trägermaterialien

Im Folgenden sind die verschiedenen Substrate aufgelistet, die in dieser Arbeit mit (bi-)metallischen Nanopartikeln strukturiert wurden. Sie sind nach planaren (siehe

Tabelle 3-4), 3D- (siehe Tabelle 3-5) und Trägern zur Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop (Abk. TEM) (siehe Tabelle 3-6) sortiert.

Tabelle 3-4: Planare Substrate

Substrat	Hersteller/Lieferant
Quarzglas-Wafer 10 x 10 mm, Dicke: 0,5 mm, Suprasil	Glasbläser MPI für IS
Silizium(100)-Wafer 20 x 7 mm, Dicke: 525 µm, p/B-dotiert, einseitig poliert	Siegert Wafer GmbH
Saphir(1-102)-Wafer R-plane, 10 x 10 mm, Dicke: 0,53 µm, einseitig poliert	CrysTec GmbH
TiO ₂ (100)-Wafer 10 x 10 mm, Dicke: 0,5 mm, einseitig poliert	CrysTec GmbH

Die Quarzglas- und Silizium(100)-Wafer wurden vor ihrer Verwendung mit frisch präparierter Peroxomonoschwefelsäure (H₂SO₅) gereinigt.

Tabelle 3-5: Dreidimensionale Substrate

Substrat	Hersteller/Lieferant
Glasmikrosphären Durchmesser: 10 - 30 µm; 30 - 50 µm; 50 - 100 µm	Polysciences, Inc.
Glasmikrosphären mit Säure gewaschen, Durchmesser: 75 µm	Supelco - Analytical
Katalysator Vorprodukt D11-10 Sprühpulver SiO ₂ , Schüttdichte: 330 - 400 g/l	BASF
PURALOX® TM 100/150 Al ₂ O ₃ , spez. OF: 150 m ² /g, Schüttdichte: 300 - 500 g/l	Sasol
SIRALOX® 40/480 Al ₂ O ₃ /SiO ₂ = 60/40, spez. OF: 150 m ² /g, Schüttdichte: 310 g/l	Sasol

Die dreidimensionalen Substrate wurden ohne vorherige Reinigungsschritte verwendet.

Tabelle 3-6: Verwendete Objektträger zur Untersuchung von nanoskaligen Objekten im TEM (sogenannte TEM-Grids).

TEM-Grids	Hersteller/Lieferant
Kohle-Lochfilm auf 400 mesh-Netzchen aus Kupfer	Plano GmbH
Siliziumnitrid-Membran Membrandicke: 30 nm	Plano GmbH
Siliziumoxid-Trägerfilm auf 300 mesh-Netzchen aus Kupfer bzw. Gold	Plano GmbH
Querschnitte der planaren Substrate fixiert mit Epoxy-Zweikomponenten-Kleber (G-1/G-2)	Eigenpräparation Gatan

4 Synthese (bi-)metallischer Nanopartikel auf festen Substraten durch mizellare Blockcopolymeranolithographie (BCMn)

Bimetallische Nanopartikel werden mit Hilfe der für monometallische Nanopartikel etablierten mizellaren Blockcopolymeranolithographie (BCMn)^{124,127,133} bzw. deren Erweiterung auf zwei Metalle, hergestellt.^{139,179,180} Das Schema der BCMn mit zwei Metallen ist in Abbildung 4-1 skizziert.

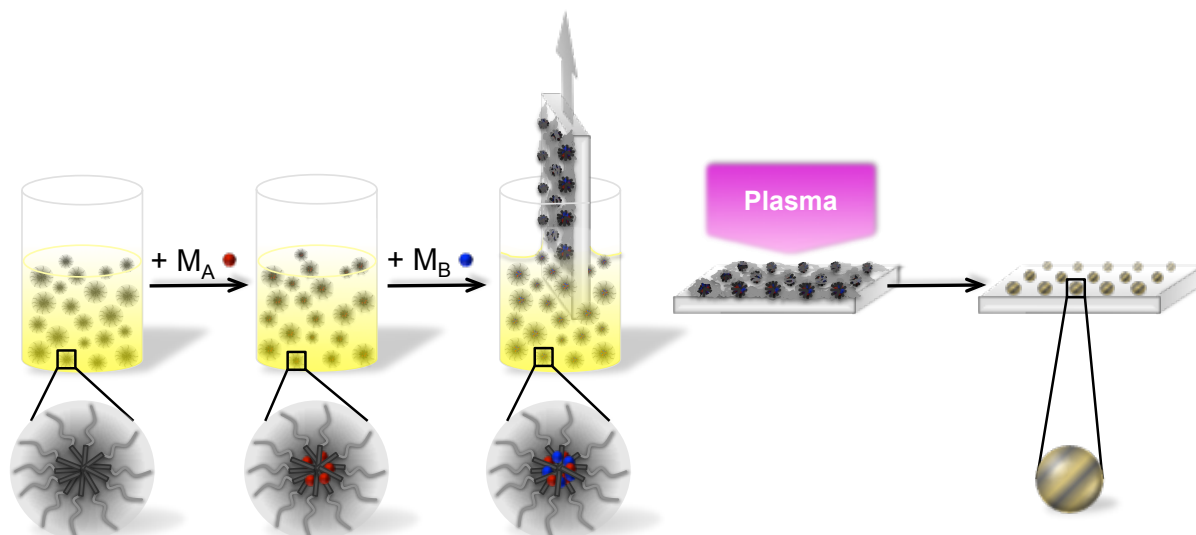


Abbildung 4-1: Schema der Synthese von bimetallic Nanopartikeln auf festen Trägermaterialien mit der Blockcopolymeranolithographie.

Zur Präparation der bimetallic Nanopartikel mit variierenden prozentualen Partikelzusammensetzungen wird das entsprechende amphiphile Diblockcopolymer in organischem Lösungsmittel gelöst. Hierbei bilden sich Mizellen aus. Diese können mit zwei unterschiedlichen Metallsalzen (M_A , M_B) mit variierenden Konzentrationen beladen werden. Nach Tauch- oder Rotationsbeschichtung werden durch Co-Reduktion der eingesetzten Metallsalzionen durch Plasmabehandlung bimetallic Nanopartikel in einem quasi-hexagonalen Muster auf der Substratoberfläche erhalten.

4.1 Herstellung mizellarer Diblockcopolymerlösungen

Ein nach Abschnitt 4.2.1 gereinigtes Schraubdeckelglas wird mit einem ebenso gereinigten Magnetrührstäbchen bestückt. Die entsprechende Menge des betreffenden PS-*b*-P2VP-Diblockcopolymer (Tabelle 3-2) wird je nach gewünschter Konzentration c der herzustellenden Lösung eingewogen und mit den entsprechenden Mengen des organischen Lösungsmittels Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol oder Benzylalkohol versetzt

und unter ständigem Rühren für 24 h bei Raumtemperatur und geschlossenem Schraubverschluss gelöst. Zu dieser Lösung wird ein Metallsalz A (Tabelle 3-3) mit einem Glasspatel in der Glovebox eingewogen. Es wird so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis sich das Metallsalz komplett gelöst hat. Anschließend wird das zweite Metallsalz B in der Glovebox mit einem Metallspatel in ein neues, gereinigtes Schraubdeckelglas eingewogen. Dazu wird die mizellare Metallsalzlösung, die das Metallsalz A enthält, samt Rührfisch gegeben und es wird erneut bei Raumtemperatur und verschlossenem Gefäß gerührt, bis das Metallsalz B vollständig gelöst ist. Bei einer Trübung der mizellaren Lösung wurde diese mit Hilfe eines PTFE-Spritzenfilters (Rotabilo®, Porendurchmesser: 2 µm) vor der ersten Verwendung filtriert.

Die Menge $m_{\text{Metallsalz}}$ der einzuwiegenden Metallsalze A und B wird je nach Beladung $L_{\text{ges}} = L_A + L_B$ nach folgender Gleichung berechnet:

$$m_{\text{Metallsalz}} = \frac{m_{\text{Polymer}} \cdot M_{\text{Metallsalz}} \cdot L_{A,B} \cdot [\text{P2VP}]_x}{M_{\text{Polymer}}}$$

m_{Polymer} = Masse des Diblockcopolymer [g]

$M_{\text{Metallsalz}}$ = Molare Masse des Metallsalzes [g/mol]

M_{Polymer} = Molare Masse des Diblockcopolymer [g/mol]

$[\text{P2VP}]_x$ = Anzahl der P2VP-Einheiten

$L_{A,B}$ = Beladung mit Metallsalz A bzw. B

Möchte man beispielsweise bimetallische Partikel herstellen, die zu 50 % aus Metall A und zu 50 % aus Metall B bestehen, so ergibt sich bei einer gewünschten Gesamtbeladung $L_{\text{ges}} = 0,5$ der Mizellen eine Beladung von $L_A = L_B = 0,25$ mit dem entsprechenden Metallsalz.

4.2 Nanostrukturierung planarer Substrate

4.2.1 Reinigung der Substrate und Glasgefäße

Alle SiO_x/Si -Wafer, Quarzsubstrate, Glasgefäße und Rührfische werden vor ihrer Verwendung gründlich gereinigt. Hierfür werden diese für mindestens eine Stunde mit einem frisch angesetzten Gemisch aus drei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung behandelt. In einer exotherm

verlaufenden Gleichgewichtsreaktion bildet sich Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5 , Carosche Säure, Piranha-Lösung). Diese wirkt stark oxidierend und entfernt organische Verunreinigungen. Nach dreimaligem Spülen mit Reinstwasser werden die zu reinigenden Gegenstände für 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt und danach noch je dreimal mit Reinstwasser gespült. Substrate werden in Reinstwasser aufbewahrt und vor ihrer Verwendung im Stickstoffstrom getrocknet. Glasgefäße und Rührfische werden nochmals mit Ethanol gespült und im Trockenschrank getrocknet und bis zu ihrer Verwendung darin aufbewahrt.

4.2.2 Strukturierung mittels Tauchbeschichtung

Eine Methode zur Strukturierung der planaren Substrate aus Quarzglas, SiO_x/Si , Saphir oder TiO_2 mit einem monomizellaren Film, ist die sogenannte Tauchbeschichtung (engl. „dip coating“). Die gereinigten Substrate werden dabei mit Hilfe einer spezialangefertigten Tauchvorrichtung, möglichst mit gleichem Abstand zu den Gefäßwänden und senkrecht zur Lösungsmitteloberfläche, in die mizellare Lösung eingetaucht und mit konstanter Geschwindigkeit wieder herausgezogen. Die Retraktionsgeschwindigkeit ist hierbei über die Spannungsquelle der Tauchvorrichtung regelbar. Standardmäßig werden hier die Substrate zum besseren Vergleich untereinander mit einer Retraktionsgeschwindigkeit von $v = 16 \text{ mm/min}$ aus der mizellaren Lösung herausgezogen. Dabei wird möglichst erschütterungsfrei gearbeitet, um eine gleichmäßige Anordnung der Mizellen auf dem Substrat zu gewährleisten. Das Substrat wird dann an der Luft getrocknet. Charakteristisch für diese Art der Strukturierung ist, dass nicht das ganze Substrat einheitlich mit einem monomizellaren Film bedeckt wird. Präparationsbedingt wird die Seite, an der das Substrat in die Halterung der Tauchvorrichtung geklemmt wird, nicht strukturiert.

4.2.3 Strukturierung mittels Rotationsbeschichtung

Eine weitere Möglichkeit, die Substrate mit einem monomizellaren Film zu bedecken, ist die sogenannte Rotationsbeschichtung (engl. „spin coating“ auch „spin on“). Das Substrat wird durch Anlegen eines Vakuums auf einem Drehteller fixiert und mit einer einstellbaren Drehzahl rotiert. Je nach Größe des rotierenden Substrats werden 10 - 15 μl der mizellaren Lösung mittig aufgetropft. Überschüssige Lösung wird dabei durch die Rotation entfernt und gleichzeitig das Substrat an der Luft getrocknet. Auch hier bildet sich ein monomizellarer Film auf dem Substrat aus. Bei dieser Methode wird das ganze Substrat gleichmäßig strukturiert. Es ist jedoch nur eine einseitige Auftragung möglich.

4.2.4 Präparation von TEM-Objektträgern

Die verschiedenen TEM-Grids werden durch Auftropfen von 10 µl der mizellaren Metallsalzlösung auf der glänzenden Seite des TEM-Grids mit einem mizellaren Lösungsmittelfilm bedeckt. Überschüssige mizellare Lösung wird mit Filterpapier abgesaugt und die TEM-Grids werden an der Luft getrocknet.

TEM-Querschnittspräparate zur Untersuchung der Substrat/Nanopartikelgrenzfläche werden nach Strukturierung planarer Substrate und abschließendem Plasmaprozess (siehe Abschnitt 4.2.5) hergestellt. Dies erfolgt durch Präparation eines „Sandwiches“ aus zwei Schicht/Substratplättchen, die mit Epoxy-Zweikomponentenkleber verklebt werden. Zur mechanischen Stabilisierung wird das „Sandwich“ in ein Keramikröhrchen eingeklebt. Dann wird das Röhrchen in Scheiben zersägt. Eine solche Scheibe wird mechanisch durch planparalleles Schleifen, bis zu einer Restdicke von 100 - 150 µm, gedünnt. Weiteres Probenmaterial wird im Zentrum der Probe mit einem Konkavschleifgerät („Dimpler“) bis zu einer Restdicke von 10 - 50 µm abgetragen. Um die Probe für Elektronen transparent zu machen wird sie bis zur Perforation mit einem Argonionenstrahl weiter gedünnt.

4.2.5 Plasmabehandlung planarer Substrate

Beim Plasmaätzen reagiert das, in Form von Plasma aktivierte, Prozessgas mit den Polymerkomponenten der Mizellen und bildet leichtflüchtige Produkte, die durch einen angelegten Unterdruck aus der Plasmakammer entfernt werden. Gleichzeitig wird die Nanopartikelbildung initiiert. In Tabelle 4-1 sind die Parameter der Plasmabehandlung planarer Substrate zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Parameter zur Plasmabehandlung planarer Substrate

Plasmaanlage	Prozessgas	Druck [mbar]	Leistung [W]	Zeit [min]
PS100	Sauerstoff	0,4	150	45
PS210	Formiergas 90/10 (W10)	0,4	350	45

4.3 Nanostrukturierung von 3D-Substraten

Zur Beschichtung der 3D-Substrate mit (bi-)metallischen Nanopartikeln wird das entsprechende Substrat auf eine PTFE-Fritte (Porendurchmesser 10 - 30 μm) in eine Glassäule gegeben. Diese wird anschließend mit einer nach Abschnitt 4.1 bereiteten, mizellaren Metallsalzlösung mit definierter Polymerkonzentration und Beladung der Mizellen mit Metallsalz(en) befüllt. Pro mg Substrat werden 15 ml der mizellaren Lösung eingesetzt. Durch Anlegen eines Argongaststroms an der Säule wird die mizellare Lösung durch die Substratschicht gepresst. Das Substrat wird so lange mit Argon gespült, bis keine Tropfenbildung mehr am Auslass der Säule erkennbar ist. Das feuchte, strukturierte Substrat wird bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Maximal wurden so pro Ansatz jeweils 3 g des entsprechenden Substrats strukturiert. In Abbildung 4-2 ist der Prozessablauf der Strukturierung pulverförmiger Substrate skizziert.

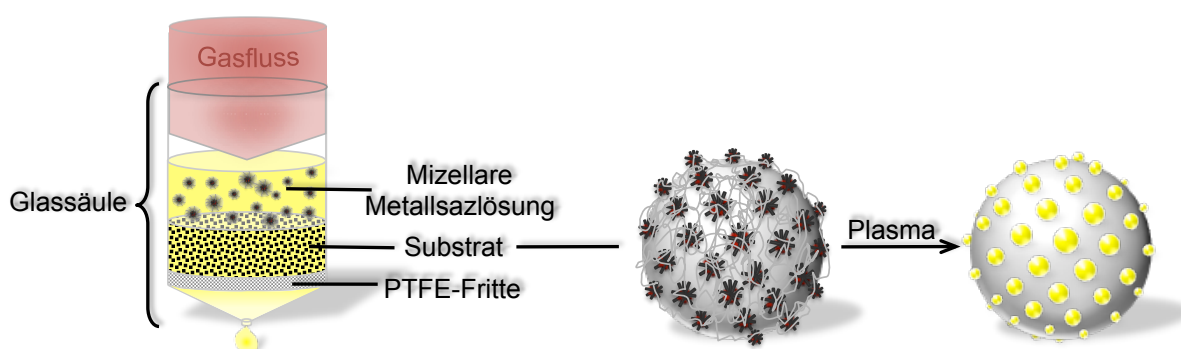


Abbildung 4-2: Schema der Nanostrukturierung von Mikrokolloiden und mesoporösen, pulverartigen Trägermaterialien mit Hilfe von BCMN.

4.3.1 Plasmabehandlung pulverförmiger Proben

Im Gegensatz zu den planaren Substraten (vgl. Abschnitt 4.2.5) kann bei den pulverförmigen Proben der Plasmaprozess nicht bei konstanten Prozessparametern durchgeführt werden. Die Plasmabehandlung erfordert hier eine ständige Kontrolle und Anpassung der Prozessparameter (Leistung, Prozessgasfluss, Druck in der Probenkammer). Zur gleichmäßigen Behandlung der pulverförmigen Proben ist darüber hinaus eine rotierende Probenkammer erforderlich. Abbildung 4-3 zeigt exemplarisch einen aufgezeichneten Verlauf einer Plasmabehandlung von einem Pulver.

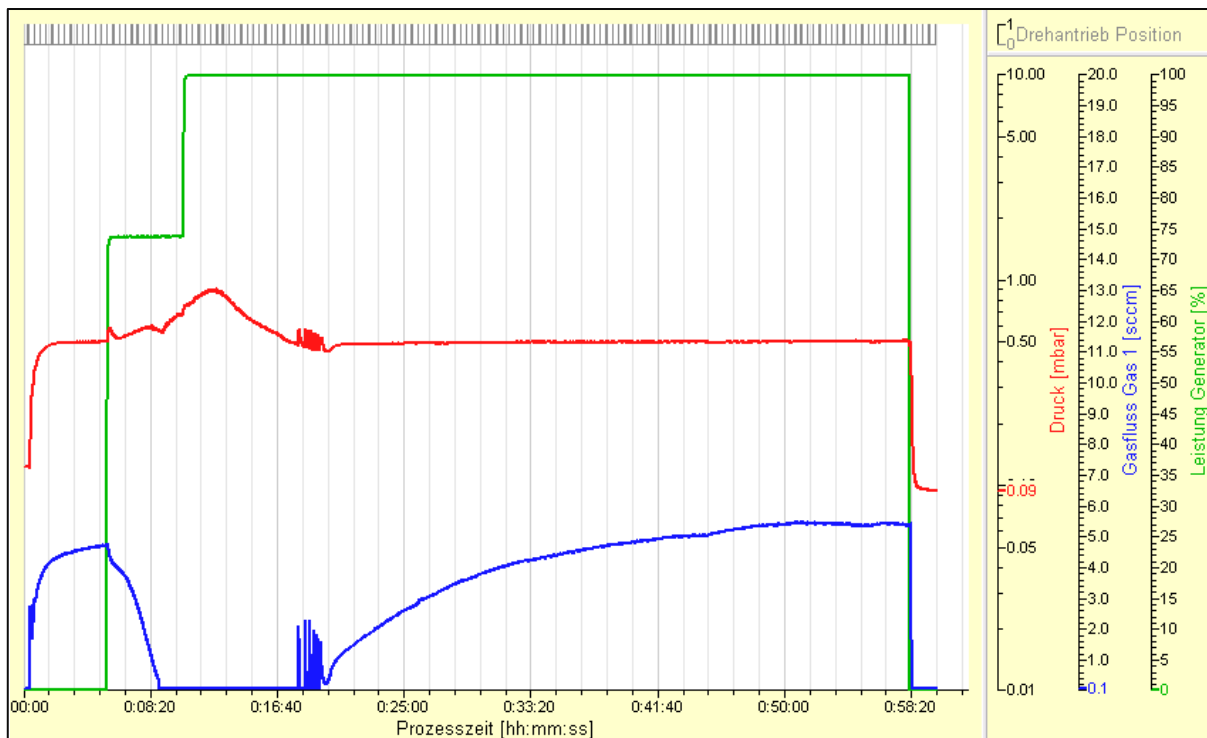


Abbildung 4-3: Plasmaprozessverlauf bei der Plasmabehandlung von Pulvern im Plasmasystem „Femto“. Aufgezeichnet wurden: Druck [mbar] (rot), Wasserstoffgasfluss [sccm] (blau) und Leistung des Generators [%] (grün).

Am Anfang wird die Probenkammer evakuiert. Anschließend wird Prozessgas (Wasserstoff) eingeleitet, bis ein Druck von 0,5 mbar in der Probenkammer erreicht ist, und für 5 min gespült (rote Linie). Dann wird die Generatorleistung auf 75 % (= 270 W) eingestellt (grüne Linie). Dabei steigt der Druck in der Probenkammer und der Prozessgasfluss wird automatisch durch den Massendurchflussregler (engl. „mass flow controller“, MFC) herunter geregelt (blaue Linie). Sobald der Prozessgasfluss 0,1 sccm erreicht, wird die Generatorleistung auf 100 % (360 W) eingestellt. Wenn der Druck in der Probenkammer wieder bei 0,5 mbar liegt, regelt der MFC den Prozessgasfluss so, dass der Probenkammerdruck konstant bei 0,5 mbar bleibt (nach ca. 20 min). Jetzt wird der Prozess für weitere 40 min bei der eingestellten Generatorleistung von 360 W fortgesetzt. Dann wird der Generator ausgeschaltet und die Prozessgaszufuhr gestoppt. Die Probenkammer wird erneut evakuiert und anschließend vorsichtig belüftet. Jetzt kann die Probe entnommen werden.

5 Künstliche Probenalterung

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität und des Alterungsverhaltens der (bi-)metallischen Nanopartikel auf den verschiedenen Substraten werden die Proben standardmäßig für 7 h bei 750 °C in einem Kammerofen unter atmosphärischen Bedingungen (Luft, Luftfeuchtigkeit) erhitzt. In Abbildung 5-1 ist exemplarisch die gefahrene Heizrampe dargestellt. Es wird mit einer Heizrate von 10 °C/min bis auf 750 °C aufgeheizt und diese Temperatur für sieben Stunden gehalten. Anschließend werden die Proben bei ausgeschaltetem Ofen und geöffneter Ofentür abgekühlt.

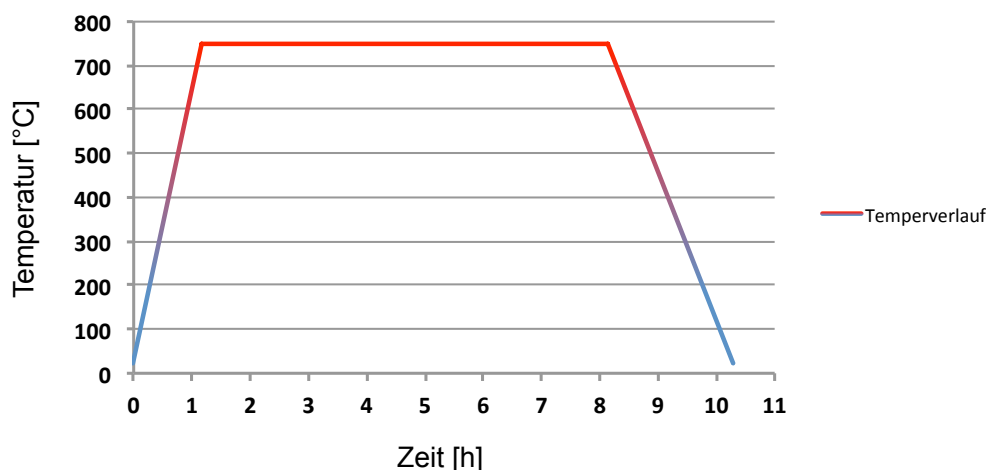


Abbildung 5-1: Temperaturprofil des künstlichen Alterungsprozesses. Es wird mit einer Heizrate von 10 °C/min bis auf 750 °C aufgeheizt, diese Temperatur für 7 h gehalten und anschließend passiv auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bei Langzeitalterungsversuchen werden die Proben für 7 Tage entsprechend künstlich gealtert. Darüber hinaus werden Alterungsexperimente unter Argonatmosphäre und im Vakuum durchgeführt. Hierfür werden die Proben unter Argon (286 mbar) bzw. Vakuum ($< 10^{-6}$ mbar) in Quarzbomben eingeschmolzen und entsprechend getempert.

6 Charakterisierung und Analyse

Die (bi-)metallischen Nanopartikel werden sowohl qualitativ als auch quantitativ charakterisiert. Als qualitative Analyseverfahren eignen sich die Elektronenmikroskopie. Anhand von REM-Aufnahmen (InLens-Detektor, erfasst Sekundärelektronen in der Elektronensäule) planarer Substrate, die mit (bi-)metallischen Nanopartikeln strukturiert sind, lassen sich Aussagen über die Partikelbildung während des Plasmaprozesses (Mono- oder Multipartikelbildung, Dispersität), die Partikelanordnung

auf dem Substrat (Trennung der Partikel, charakteristisches Partikelmuster) und die Partikeldichte qualitativ erfassen und untereinander vergleichen. TEM-Seitenansichten von TEM-Querschnitten (Hellfeld-Detektor, Weitwinkel-Dunkelfeld-Detektor) geben Aufschluss über die Einbettung der Partikel im Substrat und damit über deren thermische Stabilisierung. EDX(energiedispersive Röntgenspektroskopie)-Elementverteilungsbilder geben Aufschluss über die Verteilung der Elemente in den Partikeln. Mesoporöse Substrate, sowie deren Strukturierung mit (bi-)metallischen Nanopartikeln, sind mit den entsprechenden Techniken auch quantitativ analysierbar und können untereinander verglichen werden. Im REM-können so mit dem SE2-Detektor (detektiert Sekundär- und Rückstreuelektronen) die Topographien der Substrate erfasst werden. Mit Hilfe des EsB-Detektors (detektiert energieselektierte Rückstreuelektronen bei variabler Filterspannung) können Rückschlüsse auf die chemische Natur der Objektoberfläche gezogen werden. Die (bi-)metallischen Nanopartikel heben sich hier als helle Punkte vom Substratuntergrund ab, da schwere Elemente die Elektronen stärker reflektieren als leichte (Z-Kontrast, abhängig von der Ordnungszahl Z der Elemente). Anhand der Feinbereichsbeugung (engl. „selected area diffraction, SAD) können Aussagen über die kristalline Struktur der Partikel getroffen werden.

Die für diese Arbeit wichtigsten quantitativen Analysemethoden wird in Abbildung 6-1 schematisch dargestellt. Die Größenverteilungen der (bi-)metallischen Nanopartikel werden mit Hilfe des Open Source Bildbearbeitungs- und Bildverarbeitungsprogramms ImageJ anhand von TEM-Aufnahmen nanostrukturierter TEM-Grids mit einer Vergrößerung von 175 kx ermittelt. Mit Hilfe von AFM-Messungen (intermittierender Modus unter Umgebungsbedingungen, *tapping mode™*) der nanostrukturierten Substratoberflächen kann die Partikelhöhe quantitativ mit hoher Auflösung erfasst werden. Die quantitative Auswertung von EDX-Übersichtsspektren mehrerer Partikel und Line-Scan-Spektren einzelner Nanopartikel führt zu Informationen über die genaue prozentuale Partikelzusammensetzung und die Verteilung der Elemente in dem entsprechenden Partikel. Der Grad der Beladung der mesoporösen Katalysatorträger mit (bi-)metallischen Nanopartikeln wird quantitativ mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (engl. „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, ICP-OES) ermittelt.

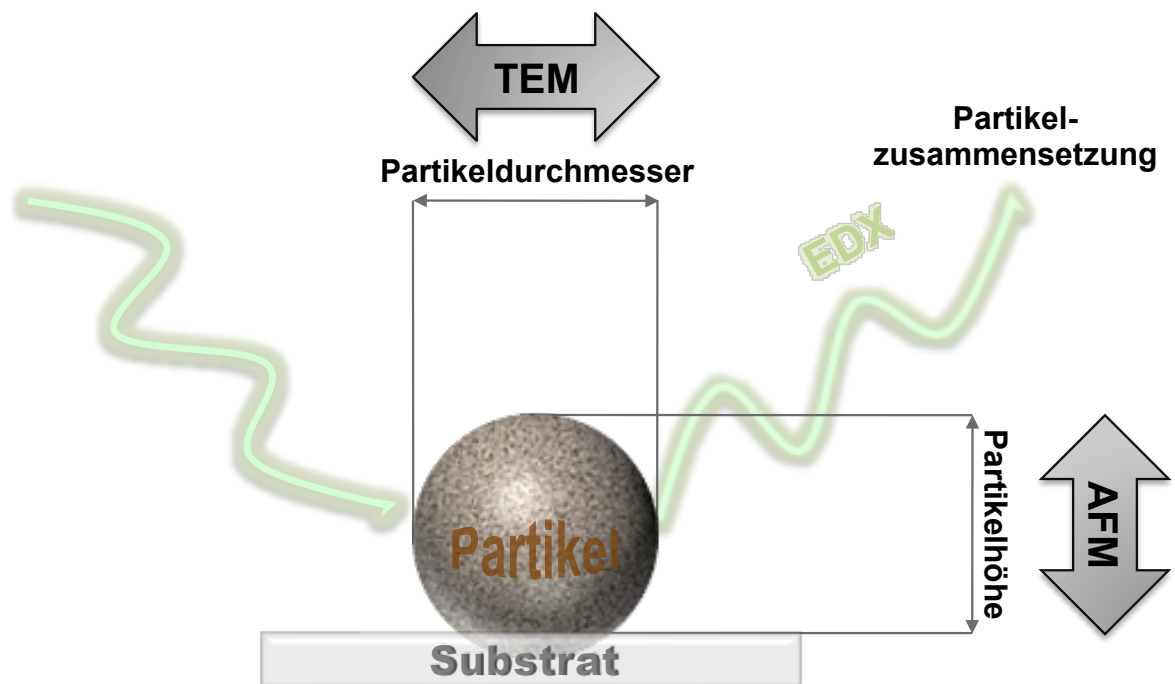


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angewendeten, quantitativen Analysemethoden und der daraus erhaltenen Informationen.

III Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit erarbeiteten Ergebnisse charakterisiert und die daraus erhaltenen Schlussfolgerungen ausgeführt und diskutiert. Die experimentellen Grundlagen, Versuchsbeschreibungen und Charakterisierungsmethoden sind in Kapitel II beschrieben.

Im ersten Teil wurden die Parameter der mizellaren Blockcopolymeranolithographie (BCM_N) für die Strukturierung planarer Substrate mit monometallischen Nanopartikeln verschiedener Übergangsmetalle optimiert. Neben der Untersuchung unterschiedlicher Übergangsmetallkomplexe für ihren Einsatz in der BCM_N wurden verschiedene Lösungsmittel und Plasmabedingungen getestet. Darauf aufbauend konnten planare Substrate mit bimetallic Nanopartikeln der Metalle Ag, Au, Ni, Pd, Pt und Rh in verschiedenen Kombinationen und prozentualen Zusammensetzungen strukturiert werden. EDX-Messungen gaben Aufschluss über die genauen Partikelzusammensetzungen und die Partikelstrukturen. Anschließend wurden ausgewählte bimetallic Partikelsysteme hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität auf verschiedenen Trägermaterialien analysiert. Im letzten Teil dieser Arbeit wurden die für planare Substrate gültigen Ergebnisse der bimetallic Nanopartikel auf mesoporösen Trägermaterialien überprüft.

7 Monometallische Nanopartikel auf planaren Substraten

Vor der Synthese bimetallic Nanopartikel mit dem erweiterten BCM_N-Verfahren muss zunächst in einem Ansatz mit nur einem Metallsalz geprüft werden, mit welchen Metallsalzen sich die aus dem PS-*b*-P2VP-Polymer in Toluol gebildeten Mizellen beladen lassen und auch, ob nach Abscheidung auf festen Trägermaterialien mit anschließender Plasmabehandlung Nanopartikel des entsprechenden Metalls gebildet werden. Tabelle 7-1 gibt eine Übersicht der getesteten Metallsalze zur Synthese von jeweils Ag-, Au-, Ni-, Pd-, Pt- und Rh-Nanopartikeln aus einer mizellaren PS(1056)-*b*-P2VP(459)-Lösung mit einer Polymerkonzentration von $c = 5 \text{ mg/ml}$ in Toluol nach Tauchbeschichtung mit einer Retraktionsgeschwindigkeit von $v = 16 \text{ mm/min}$ auf planaren, p-dotierten (B) Silizium(100)trägern und 45 min W10-Plasmabehandlung.

Tabelle 7-1: Übersicht der getesteten Metallsalze zur Synthese der entsprechenden Metallnanopartikel mittels BCMN. Alle Metallsalze wurden mit einer mizellaren PS(1056)-b-P2VP(459)-Lösung in Toluol nach Tauchbeschichtung und W10-Plasmabehandlung getestet. Angegeben ist die maximal mögliche Beladung L_{max} der Mizellen sowie die minimal benötigte Rührzeit t_R , die angibt, wie lang ein Salz braucht, bis es vollständig gelöst ist. Lösliche Metallsalze mit definierter Partikelstruktur sind grün hinterlegt; Lösliche Metallsalze, die polydisperse Nanopartikel bzw. Multipartikel ausbilden, sind gelb hinterlegt; unlösliche Metallsalze sind rot hinterlegt.

Angestrebter Nanopartikel	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Rh
Metallsalz	AgOAc AgNO ₃	HAuCl ₄	Ni(NO ₃) ₂ Ni(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	H ₂ PtCl ₆ PtCl ₂ Pt(NO ₃) ₂	[Rh(OAc) ₂] ₂ RhOAc RhCl ₃
Beladung L_{max}	≤ 0,4	≤ 0,7	≤ 0,4	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,4
Rührzeit t_R	30 s Ultraschall, 7 d	24 h	30 s Ultraschall, 7 d	48 h	30 s Ultraschall, 72 h	72 h

Die besten Ergebnisse wurden mit den Metallsalzen AgOAc, HAuCl₄, Ni(NO₃)₂, Pd(OAc)₂, H₂PtCl₆ und [Rh(OAc)₂]₂ erzielt. Sie lösten sich vergleichsweise gut in der mizellaren Lösung und es wurde ein definiertes Partikelmuster mit den entsprechenden monodispersen, metallischen Nanopartikeln auf den Siliziumsubstraten erhalten. Die anderen Metallsalze wie AgNO₃, PtCl₂ und RhOAc bzw. RhCl₃ lösten sich zwar, bildeten aber polydisperse Partikel bzw. Multipartikel aus. Ni(OAc)₂ und Pt(NO₃)₂ waren gänzlich unlöslich in der mizellaren Lösung. Bemerkenswert ist, dass die empirischen Parameter der maximal möglichen Beladung L_{max} sowie der minimal nötigen Rührzeit t_R zwischen den unterschiedlichen Metallsalzen sehr stark variierten. Am besten löslich in der mizellaren Lösung ist demnach HAuCl₄. Bei der Lösung von AgOAc, Ni(NO₃)₂ und H₂PtCl₆ hat sich eine unterstützende Ultraschallbehandlung für 30 s vor dem Rühren bewährt. So konnten schwerlösliche, größere Metallsalzstücke zerkleinert werden. Die Art der Wechselwirkung bzw. der Komplexbildung mit dem P2VP-Block des Diblockcopolymers und das Maß der Beladung des Mizellkerns hängen stark von der Art des eingesetzten Metallsalzes ab. Kationen wie Pd²⁺ koordinieren direkt und innerhalb von Minuten an die Pyridineinheiten des mizellkernbildenden Polymerblocks. Erfolgt die Wechselwirkung mittels eines Ligandenaustauschs durch die Pyridineinheiten, kann dieser Prozess mehrere Tage in Anspruch nehmen. Die Verwendung von Metallsalzen, die als Säure vorliegen, wie HAuCl₄ oder H₂PtCl₆, bewirken eine Protonierung der P2VP-Einheiten am Stickstoffatom. Dies führt zu einer ionischen Wechselwirkung zwischen

positiv geladenem Pyridiniumion und dem Metallsalzanion (siehe Abbildung 2-4). Obwohl in diesem Fall das Metallion sofort ionisch gebunden wird, kann die Einstellung des Gleichgewichts auch hier viel Zeit in Anspruch nehmen.¹⁸¹

Zur Untersuchung der Metallnanopartikelbildung aus den entsprechenden Metallsalzen wurden planare Siliziumträger mittels BCMN strukturiert. Anschließende W10-Plasmabehandlung führte zur Ausbildung quasihexagonaler Partikelmuster auf den Substraten. Die Qualität der erhaltenen Nanopartikel wurde ohne weitere Aufarbeitung der Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Qualitätskriterien sind die Bildung separierter, monodisperser, elementarer Nanopartikel. Abbildung 7-1 zeigt die nach experimentell bestimmter, optimaler Beladung L der Mizellen erhaltenen quasihexagonalen Nanopartikelmuster auf der Substratoberfläche.

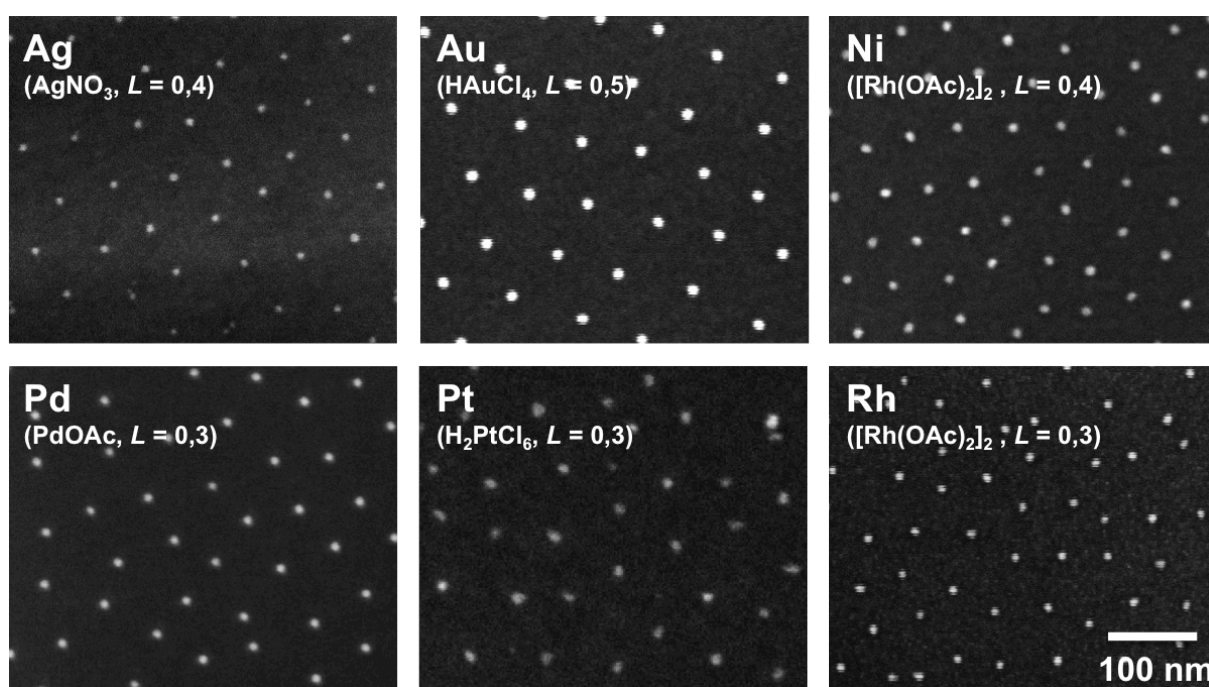


Abbildung 7-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen quasi-hexagonaler Nanopartikelmuster verschiedener Metalle auf planaren Siliziumträgern. Aus der jeweiligen toluolischen 5 mg/ml PS(1056)-b-P2VP(495)-Lösung mit den in Klammern angegebenen Metallsalzen und entsprechenden Beladungen L erhaltenen Nanopartikel nach 45 min W10-Plasmabehandlung. Die Retraktionsgeschwindigkeit war bei allen Tauchbeschichtungen $v = 16$ mm/min.

Augenscheinlich ist die Qualität der Platinnanopartikel am schlechtesten, weil hier die Partikelform und die Partikelgröße der Nanopartikel untereinander am stärksten variiert. Da in dieser Arbeit die thermische Stabilität der Nanopartikel des katalytisch aktiven Metalls Platin und dessen Legierungen im Vordergrund stehen, wurde viel Zeit investiert, die optimalen Parameter der Platinnanopartikelsynthese mittels BCMN auf unterschiedlichen Trägermaterialien zu ermitteln. Die Nanopartikelbildung hängt

während des Plasmaprozesses sehr stark von der Morphologie der Mizellen ab. Deshalb wurden zunächst mit HAuCl_4 und H_2PtCl_6 beladene Mizellen aus $\text{PS}(1056)\text{-}b\text{-P2VP}(495)(0,5)$ in Toluol nach Trocknung miteinander im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verglichen. Obwohl die $\text{PS-}b\text{-P2VP}$ -Diblockcopolymeren nur aus den leichten Elementen C, H und N aufgebaut sind, lassen sich die mit den schwereren Elementen Au und Pt beladenen Mizellkerne ohne Zugabe eines Kontrastmittels im getrockneten Zustand gut auf SiO_2 -beschichteten TEM-Grids abbilden.^{164,182} In Abbildung 7-2 sind die Metallsalze von Au (links) und Pt (rechts) in den aus P2VP gebildeten Mizellkernen als dunkler Kontrast zu sehen. Hier werden die Elektronen gestreut. Die Polymermatrix lässt sich auf diese Art nicht abbilden. Beim Auftropfen der mizellären Lösung auf den TEM-Objektträger (TEM-Grid) und anschließendem Entfernen der überschüssigen Lösung hat sich bei beiden Metallsalzen ein monomizellarer Film mit separierten Partikeln ausgebildet.

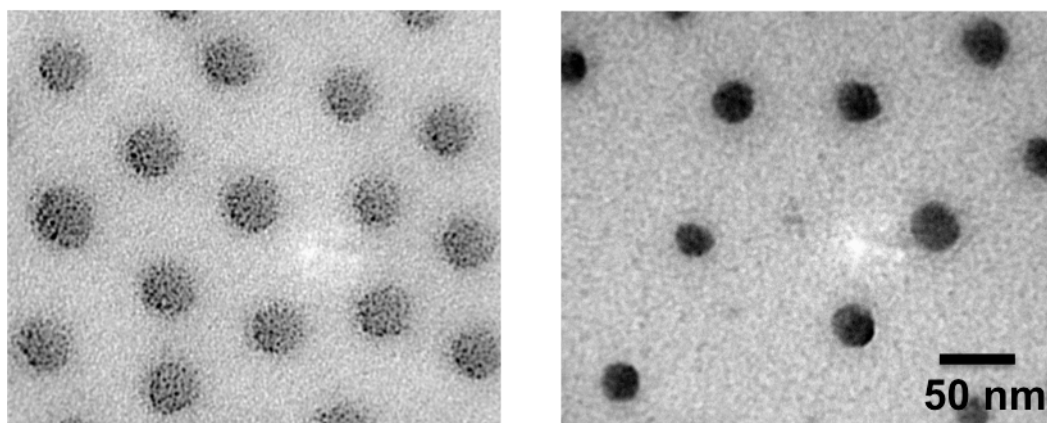


Abbildung 7-2: TEM-Aufnahmen monomizellarer Filme aus $\text{PS}(1056)\text{-}b\text{-P2VP}(495)$ von in Toluol gebildeten Mizellen, die mit $L = 0,5 \text{ HAuCl}_4$ (links) bzw. $L = 0,5 \text{ H}_2\text{PtCl}_6$ (rechts) beladen sind.

Deutlich zu erkennen ist der qualitative Unterschied der Mizellstruktur. Die mit HAuCl_4 beladenen Mizellen sind monodispers in quasi-hexagonalem Muster auf der TEM-Gridoberfläche abgeschieden. Die lateralen Mizellkernabstände betragen ca. 80 nm, und der Mizellkerndurchmesser beträgt einheitlich ca. 35 nm. Im Gegensatz dazu erscheinen die mit H_2PtCl_6 -beladenen Mizellen nicht einheitlich hexagonal geordnet. Die lateralen Abstände untereinander variieren, und die Abmessungen der Mizellkerne liegen in einem Größenbereich von 27 - 33 nm. Die Formierung und die Stabilität der Mizellen, denen die Nanopartikelbildung zugrunde liegt, wird maßgeblich durch das Lösungsmittel beeinflusst.^{182,183} Es wurden verschiedene aromatische Lösungsmittel eingesetzt, um die Qualität der Platinnanopartikel zu optimieren. In Abbildung 7-3 werden die nach Tauchbeschichtung von Siliziumträgern mit einer 2 mg/ml $\text{PS}(1824)\text{-}b\text{-P2VP}(495)(0,5)$

P2VP(523)(0,25)-H₂PtCl₆ in Lösungsmitteln mit verschiedener Polarität und W10-Plasmabehandlung erhaltenen Platinmuster gezeigt. Die Polarität der Lösungsmittel steigt entsprechend der Abbildung von links nach rechts an mit (a) o-Xylol < (b) m-Xylol < (c) p-Xylol < (d) Toluol < (e) Benzylalkohol.¹⁸⁴ Im Fall von o-Xylol wurden kleinere (ca. 5 nm) und größere Platinnanopartikel (ca. 16 nm) gebildet. Ein gleicher Eindruck entsteht bei der Verwendung von m-Xylol. Die großen Partikel liegen hier in einem Größenbereich von 30 - 35 nm. Dazwischen sind kleinere Platincluster (< 5 nm) verteilt. Bei p-Xylol werden einheitlich große Partikel gebildet, jedoch hat die Partikeldichte sehr stark abgenommen. Toluol liefert das beste Ergebnis in dieser Versuchsreihe. Die Platinnanopartikel sind überwiegend monodispers, in einem quasihexagonalen Muster, auf der Siliziumoberfläche verteilt. Es wurde bereits beschrieben, welchen Effekt das Lösungsmittel auf die Dichte abgeschiedener Mizellen auf planaren Substraten hat, die in einem direkten Zusammenhang mit der Schichtdicke des während der Beschichtung abgeschiedenen Lösungsmittelfilmes steht. Die Schichtdicke wird auch durch die Viskosität des Lösungsmittels beeinflusst. Dies wurde auch für mit H_{Au}Cl₄ beladene Mizellen bestätigt.^{168,185} In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Beladung der Mizellen mit H₂PtCl₆ vom Lösungsmittel beeinflusst wird. Im Fall von Benzylalkohol hat sich das Platin zu Lamellen bzw. Strängen organisiert, die unregelmäßig auf der Substratoberfläche verteilt sind. Dies wurde bereits bei der Synthese von TiO₂-Nanopartikeln beobachtet.¹⁷³

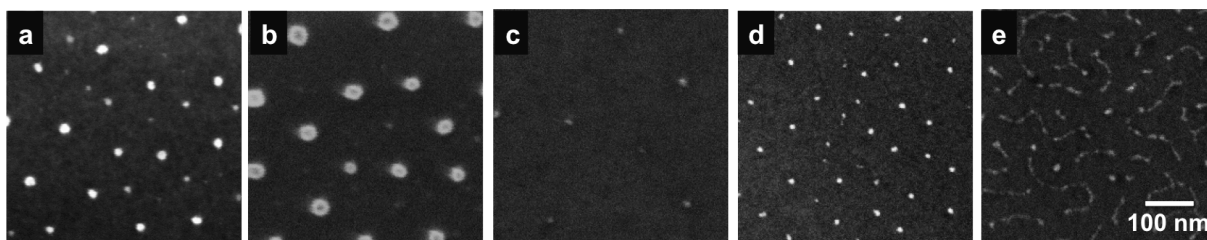


Abbildung 7-3: REM-Aufnahmen von Pt-Nanopartikeln aus einer Lösung von 2 mg/ml PS(1824)-b-P2VP(523)(0,25)-H₂PtCl₆ in verschiedenen polaren Lösungsmitteln nach Tauchbeschichtung von Siliziumsubstraten mit $v = 16$ mm/min und anschließender W10-Plasmabehandlung. Die Polarität der Lösungsmittel steigt entsprechend der Anordnung der REM-Aufnahmen von links nach rechts an. (a) o-Xylol < (b) m-Xylol < (c) p-Xylol < (d) Toluol < (e) Benzylalkohol.

Ein wesentlicher Bestandteil der BCMN und somit entscheidend für die Partikelbildung ist auch das verwendete Plasma. Es werden üblicherweise Sauerstoff- und Wasserstoff- bzw. W10-Plasmen eingesetzt. Goldnanopartikel werden mit beiden Plasmen in guter Qualität ausgebildet.¹³⁵ Bei der Darstellung von Platinnanopartikeln via BCMN hat das verwendete Plasma einen größeren Einfluss auf die Bildung einheitlicher Partikel. Es

lassen sich verschiedene, planare Trägermaterialien wie Silizium, Quarz und Saphir mit Pt-Nanopartikeln mittels BCMN strukturieren. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 7-4 zeigen einen deutlichen Unterschied der aus der 2 mg/ml PS(1824)-*b*-P2VP(523)(0,25)-H₂PtCl₆-Lösung in Toluol nach Tauchabscheidung und Plasmabehandlung erzeugten Platinnanopartikel in Abhängigkeit des verwendeten Plasmas. Die im W10-Plasma gebildeten Platinnanopartikel sind, unabhängig vom Trägermaterial, mit nahezu gleicher Partikelgröße und -form auf der Oberfläche verteilt (Abbildung 7-4, oben). Die dem Sauerstoffplasma ausgesetzten Proben (Abbildung 7-4, unten) zeigen eine deutlich schlechtere Partikelqualität im Vergleich zu den mit W10-Plasma behandelten Proben. Die Partikel sind uneinheitlich in Bezug auf Partikelgröße und Partikelform.

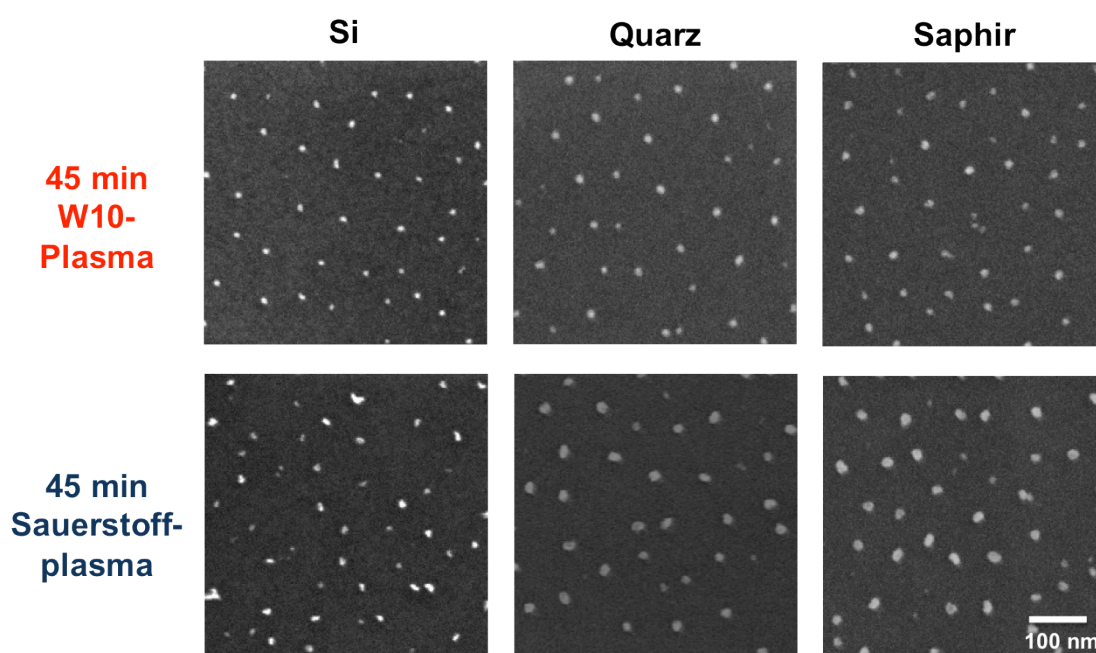


Abbildung 7-4: REM-Aufnahmen von Pt-Nanopartikeln aus einer Lösung von 2 mg/ml PS(1824)-*b*-P2VP(523)(0,25)-H₂PtCl₆ in Toluol nach Tauchbeschichtung ($v = 16$ mm/min) von Silizium- (links), Quarz- (Mitte) und Saphirträgern (rechts) jeweils nach 45 min W10- (oben) bzw. Sauerstoffplasmabehandlung (unten). Quarz- und Saphirträger wurden vor der Untersuchung im REM mit einem Kohlenstofffilm bedampft.

TEM-Untersuchungen der Pt-Nanopartikel auf den Siliziumträgern nach jeweils 45 min W10- bzw. Sauerstoffplasmabehandlung geben Aufschluss über die Partikelmorphologie. Hierfür wurden sogenannte TEM-Schnitte der Proben präpariert. Sie ermöglichen eine Seitenansicht der nanostrukturierten Substratoberfläche und der Nanopartikel im Querschnitt (siehe Abbildung 7-5). Nach Behandlung der nach der Tauchabscheidung erhaltenen Monolage aus mit Pt-Salz beladenen Mizellen mit W10-Plasma kam es zur Ausbildung hemisphärischer Platinnanopartikel auf der Siliziumoberfläche. Durch die für den TEM-Schnitt erforderliche Probenpräparation sind mehrere Ebenen von Partikeln zu sehen (Abbildung 7-5, links). Der TEM-Schnitt erfolgte

hier nicht quer durch die Platinpartikel. Bei der Behandlung der gleichen Proben mit Sauerstoffplasma haben sich dagegen keine homogenen Partikel ausgebildet. Hier entstanden Inseln aus kleineren Platinfragmenten auf der Substratoberfläche (Abbildung 7-5, rechts). Die zu geringe Auflösung des Rasterelektronenmikroskops lässt diese Platinfragmente als einen Partikel erscheinen (vgl. Abbildung 7-4, unten links). Das Sauerstoffplasma ist somit ungeeignet zur Platinpartikelsynthese mittels BCMN.

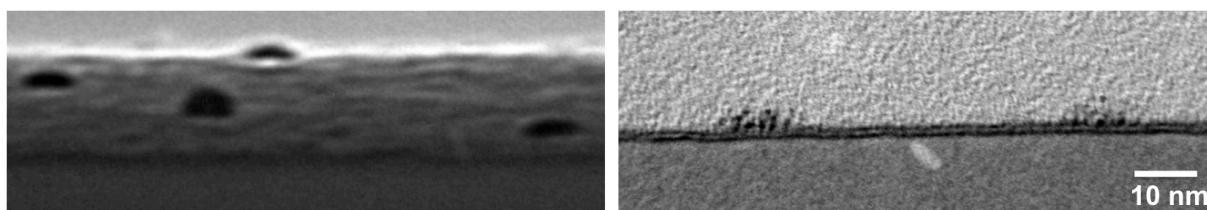


Abbildung 7-5: TEM-Aufnahme (Seitenansicht) von Pt-Nanopartikeln nach Tauchabscheidung auf Siliziumsubstraten nach W10- (links) und Sauerstoffplasmabehandlung (rechts).

Diese Ergebnisse dienten als Grundlage für alle nachfolgenden Experimente, die dementsprechend mit in Toluol gelöstem Diblockcopolymer und W10- bzw. Wasserstoffplasmabehandlung durchgeführt wurden.

8 Bimetallische Nanopartikel auf planaren Substraten

Die Synthese der bimetallicen Nanopartikel in variierenden Partikelzusammensetzungen auf unterschiedlichen, planaren Trägermaterialien konnte mit Hilfe der für die Synthese monometallischer Nanopartikel etablierten BCMN^{124,127,133} bzw. deren Erweiterung auf zwei Metalle (siehe Kapitel 4) sowie auf der Grundlage der Ergebnisse aus Kapitel 7 durchgeführt werden.^{137,179,180} Die Charakterisierung der Partikelbildung erfolgte mittels elektronenmikroskopischer Verfahren (REM, TEM).

Tabelle 8-1 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit hergestellten bimetallicen Nanopartikel mit den entsprechenden prozentualen Partikelzusammensetzungen, die als Index angegeben sind. Metallsalz A wurde bei der Herstellung mittels der Erweiterung der BCMN auf zwei Metalle als erstes, Metallsalz B als zweites, in die mizellare Diblockcopolymerlösung eingewogen. Die Rührzeiten t_R zwischen dem Einwiegen von Metallsalz A und Metallsalz B, sowie die Rührzeit nach dem Einwiegen von Metallsalz b, entsprechen den in Abschnitt 7 ermittelten Rührzeiten t_R für das jeweilige Metallsalz (vgl. Tabelle 7-1).

Tabelle 8-1: Übersicht der in dieser Arbeit hergestellten bimetallichen Nanopartikel mit den entsprechenden prozentualen Zusammensetzungen. Metallsalz A wurde als erstes, Metallsalz B als zweites, in die mizellare Lösung eingewogen.

Bimetalliche Nanopartikel	AuPt	PtPd	AuPd	AgRh	RhPt	NiPt
Metallsalz A	H ₂ AuCl ₄	H ₂ PtCl ₆	H ₂ AuCl ₄	AgOAc	[Rh(OAc) ₂] ₂	Ni(NO ₃) ₂
Metallsalz B	H ₂ PtCl ₆	Pd(OAc) ₂	Pd(OAc) ₂	[Rh(OAc) ₂] ₂	H ₂ PtCl ₆	H ₂ PtCl ₆
Prozentuale Zusammensetzung	Au ₈₀ Pt ₂₀ Au ₅₀ Pt ₅₀ Au ₂₀ Pt ₈₀ Au ₁₀ Pt ₉₀	Pt ₆₀ Pd ₄₀ Pt ₅₀ Pd ₅₀ Pt ₄₀ Pt ₆₀	Au ₅₀ Pt ₅₀	Ag ₅₀ Rh ₅₀	Rh ₅₀ Pt ₅₀	Ni ₅₀ Pt ₅₀

Die Reihenfolge, in der die beiden Metallsalze in die mizellaren Blockcopolymerlösungen eingewogen werden, spielt eine entscheidende Rolle und wurde für jedes bimetalliche System neu ermittelt. Es kommt vor, dass sich nach Lösen des einen Metallsalzes a das zweite Metallsalz b nicht löst. Es hat sich bewährt, das Metallsalz mit der größeren Rührzeit t_R zuerst einzuwiegen, außer wenn Gold einen Teil des Nanopartikels bilden soll. In Mizellen gelöstes H₂AuCl₄ begünstigt die Aufnahme des zweiten Metallsalzes b in die Mizellen. Gleichzeitiges Beladen der Mizellen mit zwei verschiedenen Metallsalzen führte auch zu keinem befriedigenden Ergebnis. Entweder blieb ein Niederschlag zurück oder die Lösung verfärbte sich als Folge von Redoxreaktionen. Der letzte Fall trat vor allem im System AuPd bei gleichzeitigem Einwiegen von H₂AuCl₄ und Pd(OAc)₂ auf (siehe Abbildung 8-1a, rechts). Hierbei hat sich die Lösung, im Gegensatz zu sukzessivem Einwiegen der beiden Metallsalze (siehe Abbildung 8-1b, rechts) nach dunkelrot verfärbt.

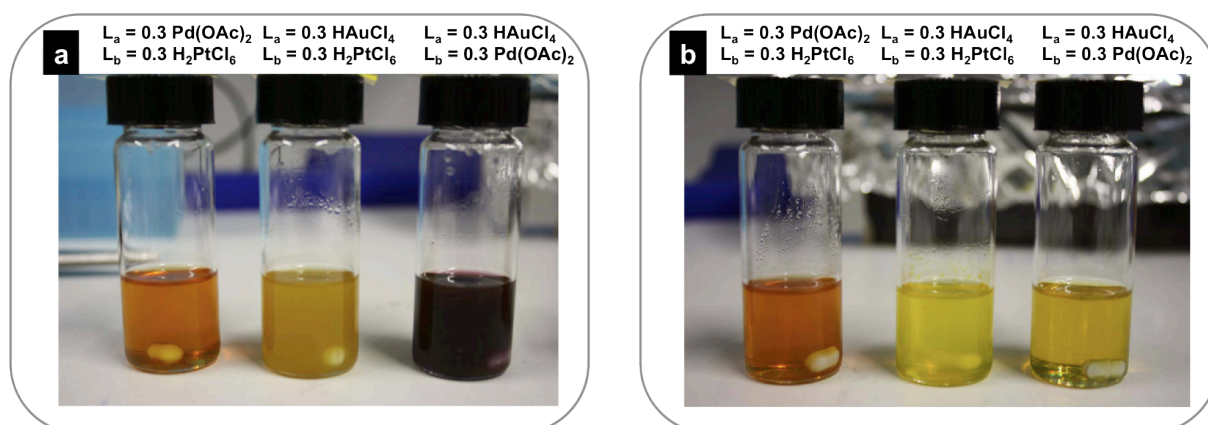


Abbildung 8-1: Probenfläschchen mit 3 mg/ml PS(1056)-b-P2VP(495)-Lösungen in Toluol nach a) gleichzeitigem Einwiegen der beiden Metallsalze und b) sukzessivem Einwiegen der beiden Metallsalze. In diesem Fall wurde das zweite Metallsalz erst nach kompletter Lösung des ersten Metallsalzes eingewogen. Angegeben sind die entsprechenden Beladungsparameter L_A bzw. L_B für das entsprechende Metallsalz.

Die Dunkelrotfärbung könnte auf gebildetes $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ und kolloidales Au^0 zurückzuführen sein. Der Elektronentransfer vom Pd^{2+} zum Au^{3+} findet scheinbar bei sukzessivem Einwiegen der Metallsalze nicht statt.

In Abbildung 8-2 sind REM-Aufnahmen von verschiedenen, bimetallicen Nanopartikel nach Tauchbeschichtung und Plasmabehandlung auf Siliziumträgern gezeigt. Die Indices geben die prozentuale Partikelzusammensetzung an. Sie beträgt in allen Fällen 50 % des einen und 50 % des anderen Metalls. Die Beladung der Mizelllösung mit den beiden Metallsalzen war in allen Fällen $L_A = L_B = 0,25$. $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ und $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ wurden auf der Grundlage einer $c = 3 \text{ mg/ml}$ PS(1824)-b-P2VP(523)-Polymerlösung gebildet. Dagegen sind die Partikel $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$, $\text{Ag}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Rh}_{50}\text{Pt}_{50}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ aus einer $c = 5 \text{ mg/ml}$ Lösung von PS(1056)-b-P2VP(495) gebildet. Hierdurch ergibt sich der größere Interpartikelabstand der $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ - und $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Partikel im Vergleich zu den anderen bimetallicen Partikeln. Mit allen Polymeren und Partikelzusammensetzungen wurden separierte, bimetalliche Nanopartikel auf den planaren Siliziumträgern erhalten. Die Partikel zeigen überwiegend eine monodisperse Größenverteilung. Nur im Fall der $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Partikel erfolgte die Partikelbildung nicht so homogen wie bei den anderen Partikelzusammensetzungen.

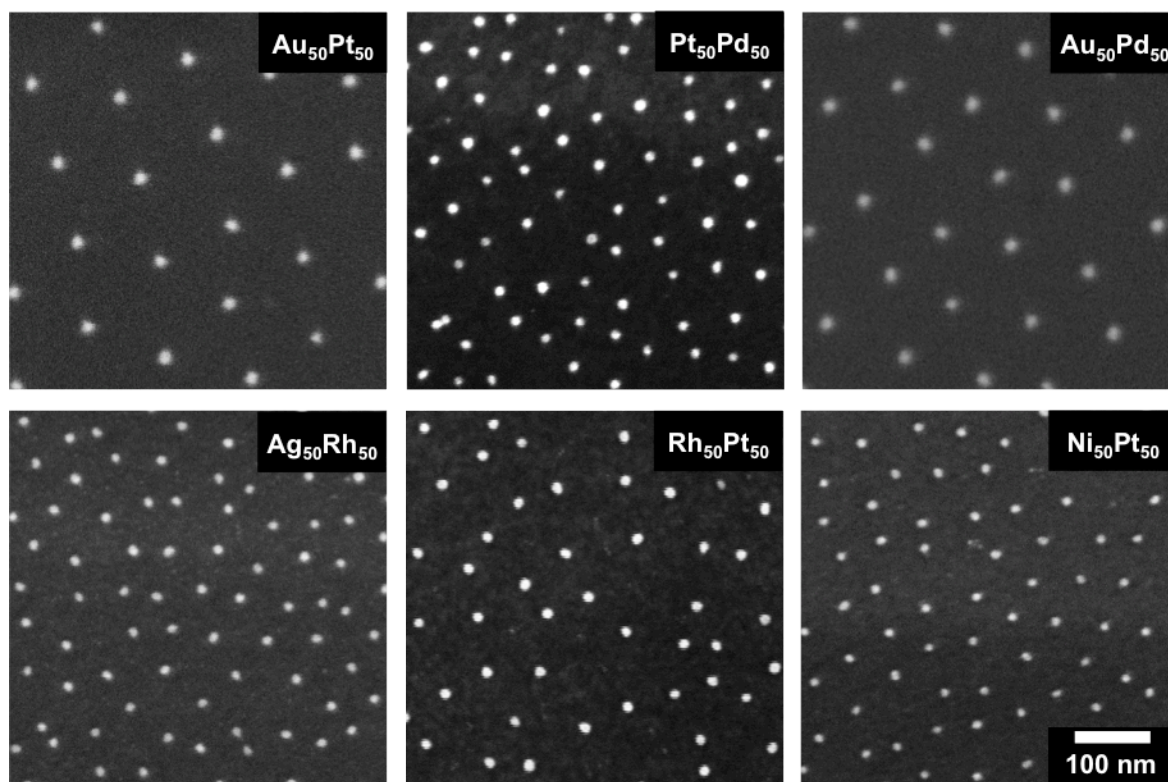


Abbildung 8-2: Repräsentative REM-Aufnahmen bimettallischer Nanopartikel auf Siliziumträgern nach Tauchbeschichtung ($v = 16 \text{ mm/min}$). Die Partikel bestehen jeweils aus 50 % des einen und aus 50 % des anderen Metalls. Die Beladung der Mizelllösung mit den beiden Metallsalzen war in allen Fällen $L_A = L_B = 0,25$. $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ und $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ wurden auf der Grundlage einer $c = 3 \text{ mg/ml}$ $\text{PS}(1824)\text{-}b\text{-P2VP}(523)$ -Polymerlösung gebildet. Dagegen sind die Partikel $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$, $\text{Ag}_{50}\text{Rh}_{50}$, $\text{Rh}_{50}\text{Pt}_{50}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ aus einer $c = 5 \text{ mg/ml}$ Lösung von $\text{PS}(1056)\text{-}b\text{-P2VP}(495)$ gebildet.

Im Folgenden sollen Platinnanopartikel durch Legierungsbildung mit anderen Metallen auf verschiedenen Oberflächen stabilisiert werden. Deshalb wurden die nachfolgenden Untersuchungen mit bimetallicen Nanopartikeln, die Platin enthalten, durchgeführt. Vor allem AuPt-Nanopartikel wurden mit verschiedenen prozentualen Partikelzusammensetzungen intensiv untersucht.

8.1 Größenverteilung bimettallischer $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Nanopartikel

Die Kenntnis der Partikelgrößen der Nanopartikel ist für die Untersuchung der thermischen Stabilität hinsichtlich Agglomeration unerlässlich. Die Größenverteilungen der mittels BCMN synthetisierten, reinen Au- und Pt-Partikel sowie deren Kombination in verschiedenen Mischungsverhältnissen wurden unter Zuhilfenahme des Open Source Bildbearbeitungs- und Bildverarbeitungsprogramms ImageJ anhand von TEM-Aufnahmen der Nanopartikel mit einer Vergrößerung von 175 kx ermittelt.

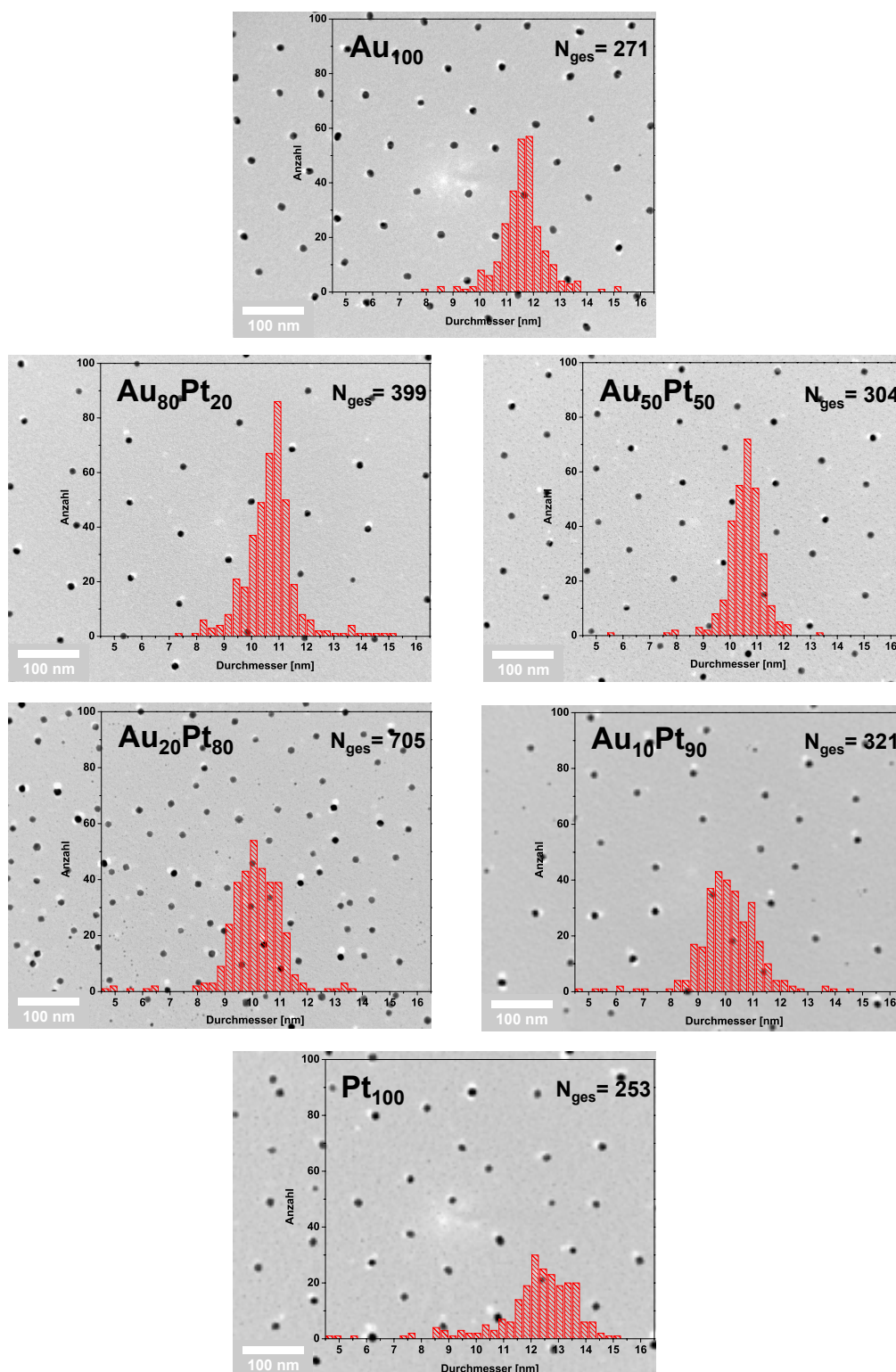


Abbildung 8-3: Histogramme der Größenverteilungen für die Nanopartikel Au_{100} , $Au_{80}Pt_{20}$, $Au_{50}Pt_{50}$, $Au_{20}Pt_{80}$, $Au_{10}Pt_{90}$ und Pt_{100} . Angegeben sind die prozentuale Partikelzusammensetzung als Indices und die Gesamtzahl N_{ges} der analysierten Partikel. Die Histogramme sind mit repräsentative TEM-Aufnahmen der entsprechenden Proben hinterlegt.

Die verschiedenen prozentualen Partikelzusammensetzungen (Indices im Partikelnamen) wurden alle ausgehend von einer PS(1056)-*b*-P2VP(495)-Diblock-

copolymerlösung in Toluol mit einer jeweiligen Gesamtbeladung $L_{ges} = L_A + L_B = 0,5$ der Mizellen hergestellt. Pro Partikelzusammensetzung wurden jeweils mindestens 250 Partikel analysiert und ausgewertet. Repräsentative TEM-Aufnahmen der Au₁₀₀-, Au₈₀Pt₂₀-, Au₅₀Pt₅₀-, Au₂₀Pt₈₀-, Au₁₀Pt₉₀- und Pt₁₀₀-Nanopartikel auf SiO₂-beschichteten TEM-Grids, wie sie zur Größenbestimmung herangezogen wurden, sind in Abbildung 8-3 gezeigt. Zusätzlich sind die ermittelten Partikelgrößenverteilungen als Histogramme abgebildet. Die unterschiedliche Partikeldichte in den TEM-Aufnahmen ist eine Folge der Oberflächenstrukturierung durch Auftropfen der mit den Metallsalzen beladenen, mizellaren Lösungen. Die aus der TEM-Analyse erhaltenen mittleren Partikeldurchmesser der jeweiligen Partikelzusammensetzungen sind in Abbildung 8-4 aufgetragen. Sie variieren zwischen 9,59 nm für Au₂₀Pt₈₀-Partikel und 11,59 nm für reine Au₁₀₀-Nanopartikel.

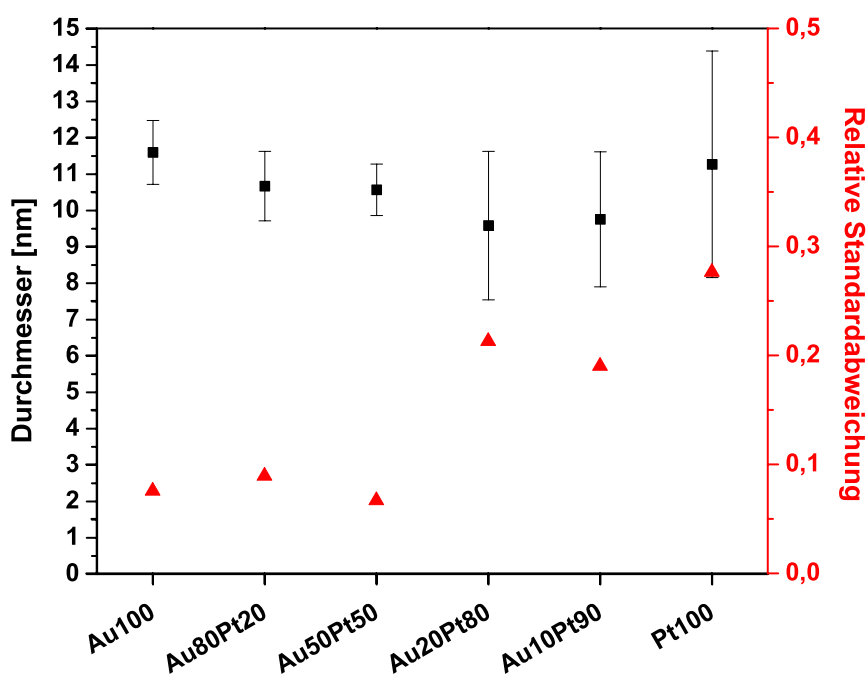


Abbildung 8-4: Aus der Analyse der TEM-Aufnahmen erhaltene, mittlere Partikeldurchmesser. Die Fehlerbalken zeigen die entsprechenden Standardabweichungen. *Relative Standardabweichung (Standardabweichung / mittlerer Partikeldurchmesser).*

Es fällt auf, dass bei steigenden Platinkonzentrationen die Partikel kleiner werden. Luo *et al.* konnten für Sub-3 nm-AuPt-Partikel zeigen, dass die Gitterkonstanten linear von den prozentualen Anteilen der Komponenten abhängen. Damit erfüllen sie exakt die Vegard'sche Regel, wie sie für viele metallische Legierungen gilt (siehe Abbildung 8-5).¹⁰³

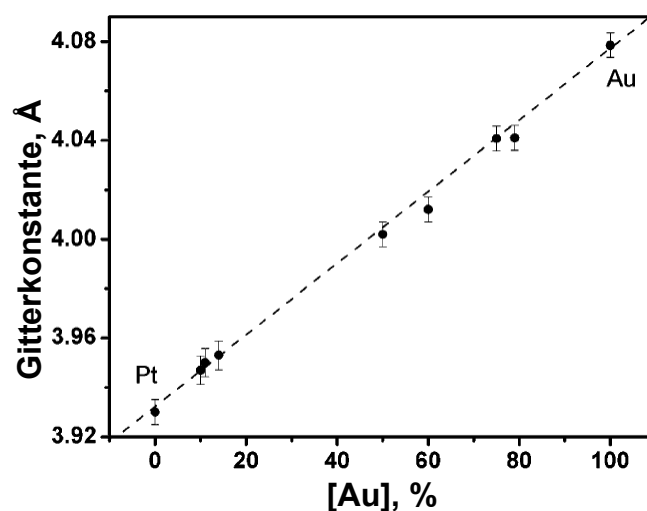


Abbildung 8-5: Abhängigkeit der Gitterkonstanten für Au_xPt_{100-x}/C -Nanopartikel von der relativen Partikelzusammensetzung. Übernommen von Luo et al.¹⁰³

Die in dieser Arbeit im TEM gemessenen, größeren Pt_{100} -Partikeldurchmesser können damit erklärt werden, dass im TEM die Projektionen der Partikel aufgenommen werden und sie sphärisch erscheinen lässt. Die Seitenansicht der Pt_{100} -Nanopartikel im TEM hat jedoch gezeigt, dass diese überwiegend Hemisphären ausbilden (vgl. Abbildung 7-5).

Bei genauerer Betrachtung der relativen Standardabweichungen (Abbildung 8-4, rot) fällt auf, dass die Werte für die Au_{100} -, $Au_{80}Pt_{20}$ - und $Au_{50}Pt_{50}$ -Nanopartikel allesamt unter 0,1 liegen. Übersteigt der Platingehalt den Goldanteil im Partikel, wie im Fall der $Au_{20}Pt_{80}$ -, $Au_{10}Pt_{90}$ - und Pt_{100} -Partikel, so findet man eine Verdopplung der relativen Standardabweichungen zu Werten $\geq 0,19$. Die größte relative Standardabweichung zeigen die Pt_{100} -Partikel. Die Beimischung von Gold zu Platin in die Mizellen begünstigt demnach die Partikelbildung und damit die Qualität der Partikel hinsichtlich Monodispersität. Bei einem Goldgehalt $\geq 50\%$ entspricht die Standardabweichung vom Mittelwert dem Wert für reine Goldpartikel. Übersteigt der Platingehalt den Goldgehalt im Partikel, nähern sich die Werte für die Standardabweichungen dem Wert für reine Platinpartikel bei 0,28 an.

Innerhalb der Fehlergrenzen (Standardabweichung) stimmen die Partikelgrößen in den unterschiedlichen Partikelzusammensetzungen überein. Damit können bei gleicher Gesamtbeladung L_{ges} der Mizellen desselben Polymers mit zwei verschiedenen Metallsalzen in variierenden Konzentrationen annähernd gleichgroße Nanopartikel hergestellt werden.

8.2 Partikelzusammensetzung

Die quantitative Bestimmung der Partikelzusammensetzungen erfolgte anhand der parallel zu den TEM-Messungen (vgl. Abschnitt 8.1) durchgeführten EDX-Messungen. Zur genauen Analyse der Partikelzusammensetzungen, die auch Aufschluss über die Partikelstruktur geben, wurden sogenannte TEM-Schnitte der Proben senkrecht zur Substratoberfläche präpariert (siehe Abschnitt 4.2.4). Diese ermöglichen die Untersuchung der Nanopartikel im Querschnitt.

Abbildung 8-6 zeigt exemplarisch ein zur Bestimmung der Partikelzusammensetzung aufgenommenes EDX-Übersichtsspektrum von $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Nanopartikeln auf einer Siliziumnitrid-Membran mit einer Dicke von 30 nm. Zur quantitativen Elementbestimmung wurden jeweils die charakteristischen Au-L- und Pd-L-Linien ausgewertet.

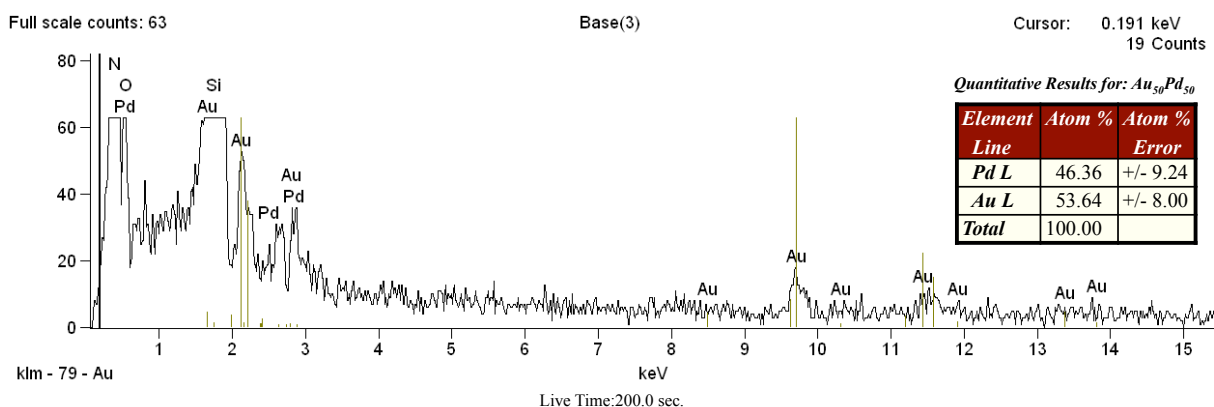


Abbildung 8-6: EDX-Übersichtsspektrum für $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Nanopartikel auf einer Siliziumnitrid-Membran. Es wurden sowohl für Au als auch für Pd die charakteristischen L-Linien ausgewertet.

In Tabelle 8-2 sind die Ergebnisse der TEM-EDX-Messungen für $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -, $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ -, $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ -, $\text{Rh}_{50}\text{Pt}_{50}$ - und $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel aufgeführt. Angestrebt wurde jeweils eine prozentuale Gleichverteilung der beiden partikelbildenden Metalle. Die gemessenen prozentualen Partikelzusammensetzungen weichen maximal um 8 at.% vom angestrebten Wert ab. Diese relativ geringen Abweichungen können durch ungenaues Einwiegen der Metallsalze in die Polymerlösung bedingt sein. So hat zum Beispiel eine Wägeungenauigkeit von $\pm 1,5$ mg beim Einwiegen von 15 mg HAuCl_4 mit $L = 0,25$ in eine $c = 5$ mg/ml PS(1056)-b-P2VP(495)-Lösung in Toluol eine prozentuale Abweichung von 10 at.% im fertig gebildeten Partikel zur Folge, falls wie hier das Gesamtvolumen der so hergestellten Lösung 10 ml beträgt. Ein genaueres Abwiegen ist unter den gegebenen Bedingungen in der Glovebox nicht möglich. Dieser Wägefehler kann durch einen größeren Ansatz (z.B. eine Verzehnfachung) zur Herstellung der mizellaren

Metallsalzlösungen umgangen werden. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit, weil nur ein bestimmtes Kontingent desselben Diblockcopolymers zur Verfügung stand, wurde auf diese Maßnahme verzichtet.

Tabelle 8-2: Übersicht über die gemessenen Partikelzusammensetzungen verschiedener bimetallischer Nanopartikel. Die prozentualen Partikelzusammensetzungen konnten anhand der jeweiligen TEM-EDX-Spektren ermittelt werden.

Nanopartikel	Au ₅₀ Pt ₅₀	Au ₅₀ Pd ₅₀	Pt ₅₀ Pd ₅₀	Rh ₅₀ Pt ₅₀	Ni ₅₀ Pt ₅₀
Atomprozent Metall A	Au: 55 %	Au: 46 %	Pt: 42 %	Rh: 43 %	Ni: 42 %
Atomprozent Metall B	Pt: 45 %	Pd: 54 %	Pd: 58 %	Pt: 57 %	Pt: 58 %
Verhältnis $\left(\frac{\text{Metall A}}{\text{Metall B}}\right)$	1,25	0,85	0,72	0,75	0,72

Es ist also möglich, verschiedenste bimetallische Nanopartikel mit Hilfe der BCMN herzustellen. Die Partikelzusammensetzung kann dabei relativ genau über die Einwaage der Metallsalze in die mizellare Lösung, bzw. über die Beladung der Mizellen, eingestellt werden.

8.2.1 Struktur bimetallischer M_xPt_{100-x}-Nanopartikel

Die lokale chemische Zusammensetzung eines Stoffgemisches kann mit Hilfe des hochaufgelösten Raster-Transmissionselektronenmikroskops (engl. „Scanning Transmission Electron Microscope“, STEM) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenanalyse (engl. „Energy Dispersive X-ray Spectroscopy“, EDX) bestimmt werden. So ermöglicht ein EDX-Line-Scan anhand von TEM-Schnitten die Darstellung des Konzentrationsverlaufs der partikelbildenden Elemente entlang einer Linie durch einen Nanopartikel. Noch mehr Informationen enthalten EDX-Elementverteilungsbilder (engl. „EDX-Mapping“). Sie erlauben die punktgenaue Abbildung der Elementverteilung eines Nanopartikels. Mit Hilfe dieser Verfahren wurde die Partikelstruktur analysiert.

Mit Hilfe der Element- und Linienspezifischen Korrekturfaktoren konnte aus den Intensitäten (engl. „counts“) der detektierten Röntgensignale die lokale chemische Elementverteilung in Atomprozent für jeden Messpunkt berechnet werden. Neben den HAADF-Aufnahmen (Abk. engl. „high-angle annular dark field“) einzelner Au₅₀Pt₅₀-,

Rh₅₀Pt₅₀- und Ni₅₀Pt₅₀-Partikel auf SiO_x-Oberflächen sind die entsprechenden Ergebnisse der EDX-Line-Scan-Messungen in Abbildung 8-7 dargestellt. Der EDX-Line-Scan des Au₅₀Pt₅₀-Partikels erfolgte anhand eines TEM-Schnitts des Partikels auf einem Siliziumträger mit einer nativen Oxidschicht. In der HAADF-Aufnahme sind deutlich die drei verschiedenen Signalintensitäten des bimetalischen Partikels, der SiO_x-Schicht sowie der Siliziumschicht des Trägers erkennbar. Bereiche, die Elemente mit einer größeren Ordnungszahl enthalten, erscheinen heller (Z-Kontrast). Die Rh₅₀Pt₅₀- und Ni₅₀Pt₅₀-Partikel wurden auf SiO_x-beschichteten TEM-Grids präpariert und durch eine Kippung der Probe untersucht. Die jeweilige HAADF-Aufnahme zeigt hier nur den Z-Kontrast zwischen dem bimetalischen Nanopartikel und des SiO_x-Trägerfilms. Bei den EDX-Line-Scan-Messungen wurden pro Nanometer des zu vermessenden Partikels ein bis zwei Messpunkte detektiert. Dies entspricht in etwa der Auflösungsgrenze der Messung. Die EDX-Line-Scans zeigen, dass in den jeweiligen Partikeln die entsprechenden Metalle enthalten sind. Es handelt sich also um bimetalische Nanopartikel. Darüber hinaus zeigte keine der durchgeführten Messungen eine Separation der beiden, an der Partikelbildung beteiligten Elemente. So sind die prozentualen Anteile beider Metalle annähernd gleich über den Partikel verteilt. Sie entsprechen bei allen bimetalischen Partikelsystemen in etwa den in Abschnitt 8.2 ermittelten prozentualen Partikelzusammensetzungen. Neben den hier gezeigten EDX-Line-Scans der Au₅₀Pt₅₀-, Rh₅₀Pt₅₀- und Ni₅₀Pt₅₀-Nanopartikel zeigen auch entsprechende Messungen senkrecht zur Substratoberfläche keine Separierung der beiden Metalle. Selbiges gilt für bimetalische AuPd-Nanopartikel, in varriierenden prozentualen Partikelzusammensetzungen, die ebenfalls mittels der auf zwei Metalle angepassten BCMN hergestellt werden konnten. Eine Core@Shell- und Heterodimer-Struktur (vgl. Abbildung 1-5) kann somit ausgeschlossen werden. Üblicherweise bilden die getesteten Systeme bevorzugt Core@Shell-Strukturen aus. Aber je nach Präparationsmethode wird in einigen wenigen Veröffentlichungen auch von Alloy-Partikeln berichtet.^{91,186-192} Besonders interessant ist hierbei das am besten untersuchte, bimetalische System bestehend aus Au und Pt. Für lange Zeit galten die beiden Metalle als nicht mischbar bzw. nur bis zu einer Partikelgröße ≤ 5 nm, wobei auch hier widersprüchliche experimentelle Hinweise und Modellrechnungen existieren (siehe Abschnitt 1.4.1). Erst im Jahr 2012 wurde über die Synthese 8 nm großer, ungeordneter Pt_xAu_{100-x} (x = 77, 51, 40, 20) aus einer wässrigen Lösung von HAuCl₄ und H₂PtCl₆ in Gegenwart von Kohlenstoff berichtet.¹⁹³ Damit ist man aber auf Kohlenstoff als Trägermaterial festgelegt. Die BCMN dagegen ist weitestgehend unabhängig vom Trägermaterial, sofern es inert gegen das verwendete Lösungsmittel und den obligatorischen Plasmaprozess ist.

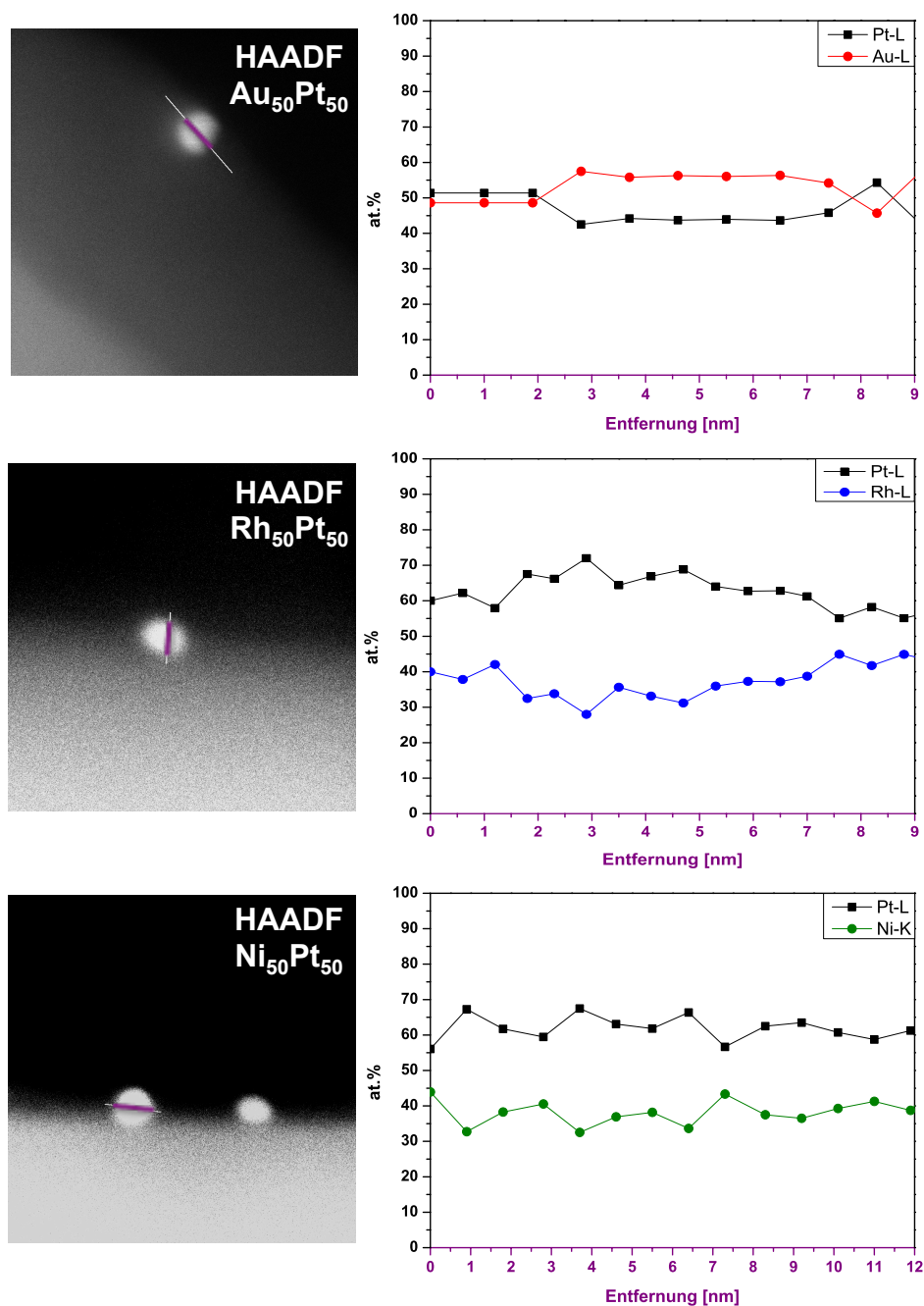


Abbildung 8-7: HAADF-STEM-Aufnahmen eines jeweils repräsentativen Au₅₀Pt₅₀-(oben), Rh₅₀Pt₅₀-(Mitte) und Ni₅₀Pt₅₀-Nanopartikels (unten). Die dazugehörigen, aus den EDX-Line-Scans berechneten, lokalen Partikelzusammensetzungen in Atomprozent sind jeweils rechts daneben angegeben. Die x-Achse entspricht dem Partikeldurchmesser in Nanometern und dem angegebenen Messbereich (HAADF-Aufnahme, violette Linie). Pro Nanometer Partikeldurchmesser wurden jeweils ein bis zwei Messpunkte detektiert.

Die Frage, um welchen Alloy-Strukturtyp es sich bei den hergestellten AuPt-Nanopartikeln handelt, wird mit hochaufgelösten EDX-Elementverteilungsbildern beantwortet (siehe Abbildung 8-8). Die Ergebnisse dieser Messung bestätigen die EDX-Line-Scan-Messung der $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Partikel (vgl. Abbildung 8-7, oben).

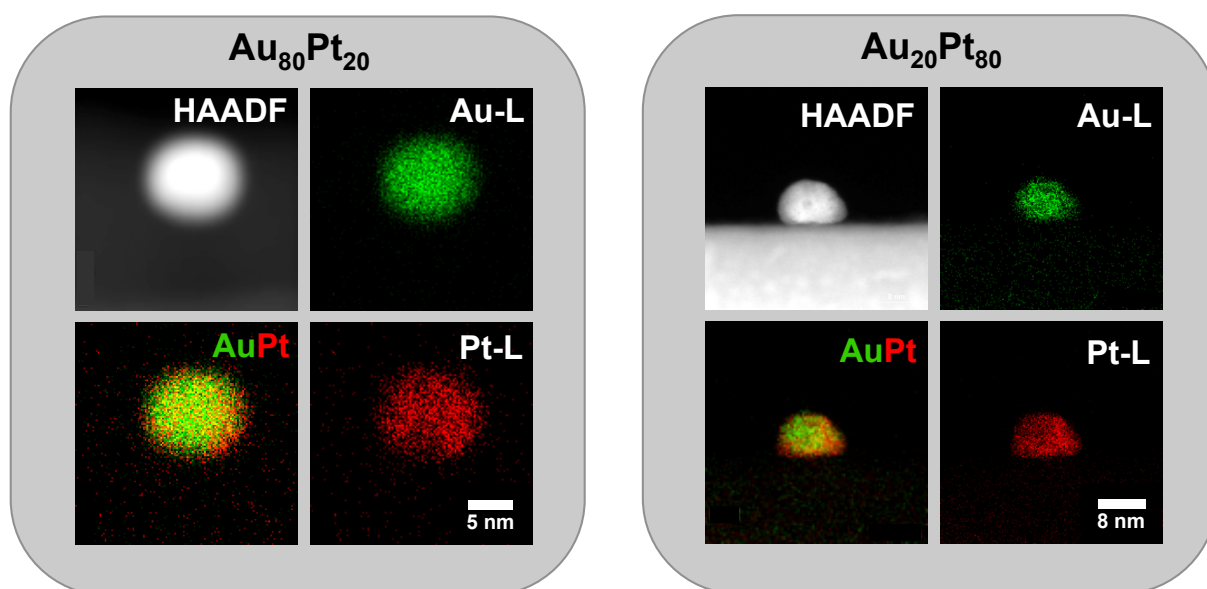
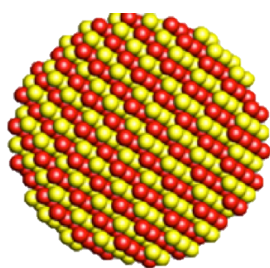


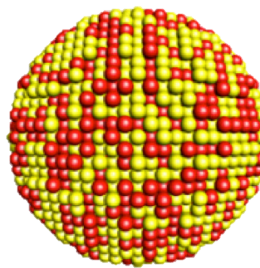
Abbildung 8-8: Hochaufgelöste EDX-Elementverteilungsbilder von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ - (links) und $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Nanopartikeln (rechts) auf Siliziumwafern, die als TEM-Schnitt senkrecht zur Substratoberfläche präpariert wurden. Abgebildet sind jeweils die HAADF-STEM-Bilder, die EDX-Messungen von Au und Pt sowie die Überlagerung aus beiden.

Die HAADF-Bilder zeigen eine annähernd sphärische Partikelform. Auf den EDX-Elementverteilungsbildern sind eindeutig Partikel zu sehen, die sowohl Platin als auch Gold enthalten. In diesem Fall ist in der Überlagerung der Au- und Pt-Messungen, wie schon zuvor im EDX-Line-Scan, ebenfalls keine signifikante Separation der beiden Metalle zu erkennen. Damit entsprechen die aus zwei Metallen bestehenden Partikel einem Alloy-Strukturtyp mit einer ungeordneten Verteilung der beiden Metalle (siehe Abbildung 8-9, rechts). Eine Variation der prozentualen Elementverteilungen in den $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ Nanopartikeln wirkt sich nicht auf den Strukturtyp der Nanopartikel aus. So korrespondieren sowohl die Partikel mit einem hohen Goldgehalt ($x = 80$) und die Partikel mit einer Gleichverteilung der beiden Metalle ($x = 50$), als auch die Nanopartikel mit einem hohen Platiningehalt ($x = 20$), mit dem ungeordneten Alloy-Strukturtyp.

Alloy



geordnet



ungeordnet

Abbildung 8-9: Schematische Darstellung von zwei möglichen Strukturtypen für bimetallische Nanopartikel. Die beiden Metalle können sich regelmäßig im Partikel anordnen (links) oder sich ungeordnet über den Partikel verteilen (rechts). Verändert übernommen von An et al.⁵⁷

Damit ist die BCMN ein universelles Werkzeug zur Synthese bimetallischer Nanopartikel auf festen Trägermaterialien, die als Modellkatalysatoren in weiteren Untersuchungen eingesetzt werden können. Neben der Kontrolle über die Partikelabstände untereinander und den Partikelgrößen können auch die genauen, prozentualen Zusammensetzungen der bimetallischen Nanopartikel eingestellt werden. Darüber hinaus ist es möglich, mit relativ einfachen Mitteln zwei Metalle miteinander zu kombinieren, die über andere Syntheserouten schlecht mischbar sind und zur Ausbildung von heterodimeren oder Core@Shell-Strukturen neigen. Unter anderem konnten so je nach verwendetem Diblockcopolymer bis zu 10 nm große $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ ($x = 80, 50, 20, 10$) Partikel auf verschiedenen Trägermaterialien synthetisiert werden. Wahrscheinlich ist der Plasmaprozess bei der Partikelbildung entscheidend. Das reduktive Plasma ist in der Lage beide Metalle gleichzeitig so zu reduzieren, dass durchmischte, bimetallische Nanopartikel ausgebildet werden. Mit ein und demselben Blockcopolymer lässt sich so eine Vielzahl an Kombinationen von Metallen in variierenden prozentualen Zusammensetzungen und einer annähernd gleichen Partikelgröße herstellen. Die überwiegend geometrische Anordnung der bimetallischen Nanopartikel in einem hexagonalen Muster auf planaren Substraten macht sie für die Untersuchung des Agglomerationsverhaltens von Nanopartikeln sehr interessant. Hier kann die Änderung der Partikelanordnung im Verlauf eines Temperprozesses verfolgt werden. So kann relativ einfach die Alterung von katalytisch aktiven Nanopartikeln simuliert werden.

9 Thermische Stabilität von M_xPt_{100-x} -Alloy-Nanopartikeln

Von Goldnanopartikeln ist bekannt, dass sie durch Erhitzen ($T > 400\text{ °C}$) in die native Oxidschicht von Siliziumsubstraten oder in Glas- bzw. Quarzsubstrate teilweise einsinken und so in das Substrat eingebettet werden. Auf diese Art können Goldnanopartikel ohne zusätzliche, adhesive Schichten (metallisch oder organisch) zwischen Substrat und Nanopartikeln relativ einfach thermisch stabilisiert werden.¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ Platinnanopartikel dagegen sind bekannt für ihr ausgeprägtes Sinter- und Agglomerationsverhalten beim Erhitzen über 500 °C .^{90,197,198} Ein Einsinken von Pt-Nanopartikeln in SiO_2 konnte nur mittels Ionenstrahlbeschuss erreicht werden.¹⁹⁹

Die Beimischung von Gold zu Platinnanopartikeln könnte diese durch synergistische Effekte thermisch stabilisieren. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Hierfür wurden die im vorherigen Abschnitt charakterisierten, (bi-)metallischen Nanopartikel einem künstlichen Alterungsprozess unterzogen, der das Altern der katalytisch aktiven Spezies beim Einsatz in Reaktionen bei höherer Temperatur ($T > 400\text{ °C}$) über einen längeren Zeitraum simuliert. Dafür wurde mit den Proben eine Heizrampe (750 °C , 7 h) unter atmosphärischen Bedingungen gefahren (vgl. Abschnitt 5).

In Abbildung 9-1 werden exemplarisch die mit dem REM und TEM (Querschnitt) aufgenommenen $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ - (Abbildung 9-1a)) und $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ - (Abbildung 9-1b)) Nanopartikelmuster auf Silizium(100)trägern mit einer nativen Siliziumoxidschicht jeweils vor (oben) und nach (unten) dem künstlichen Alterungsprozess gezeigt. Die REM-Aufnahmen bestätigen, dass das ursprüngliche hexagonale Muster der bimetallic Nanopartikel während des Temperns erhalten bleibt. Die AuPt-Partikel sind demzufolge auf dem Träger immobilisiert. Dies gilt sowohl für die $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Partikel mit einem hohen Goldgehalt, als auch für die $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Partikel mit einem niedrigen Goldgehalt. Es ist jedoch ein Kontrastverlust der bimetallic Nanopartikel nach dem Temperprozess zu erkennen. Hierüber geben die Seitenansichten der TEM-Schnitte senkrecht zur Substratoberfläche Aufschluss. Zum einen wächst die native Oxidschicht des Silizium(100)wafers während des Tempervorgangs an.²⁰⁰ Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit gesenkt und die Probe lädt sich schneller auf. Deshalb muss auf Glas- und Quarzträger vor der Untersuchung im REM eine elektrisch leitende Schicht aufgebracht werden. Zum anderen sinken die bimetallic Nanopartikel in die Siliziumoxidschicht ein, so wie es in der Literatur für reine Au-Nanopartikel beschrieben wurde. Bei den $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Partikeln ist der Kontrastverlust der Partikel in den REM-Aufnahmen augenscheinlich größer, die bimetallic Partikel erscheinen hier dementsprechend kleiner. Die TEM-Querschnitte belegen jedoch, dass in allen untersuchten Proben die entsprechenden Partikel vor und nach dem künstlichen Alterungsprozess annähernd sphärische Morphologie und gleiche Partikelgröße aufweisen.

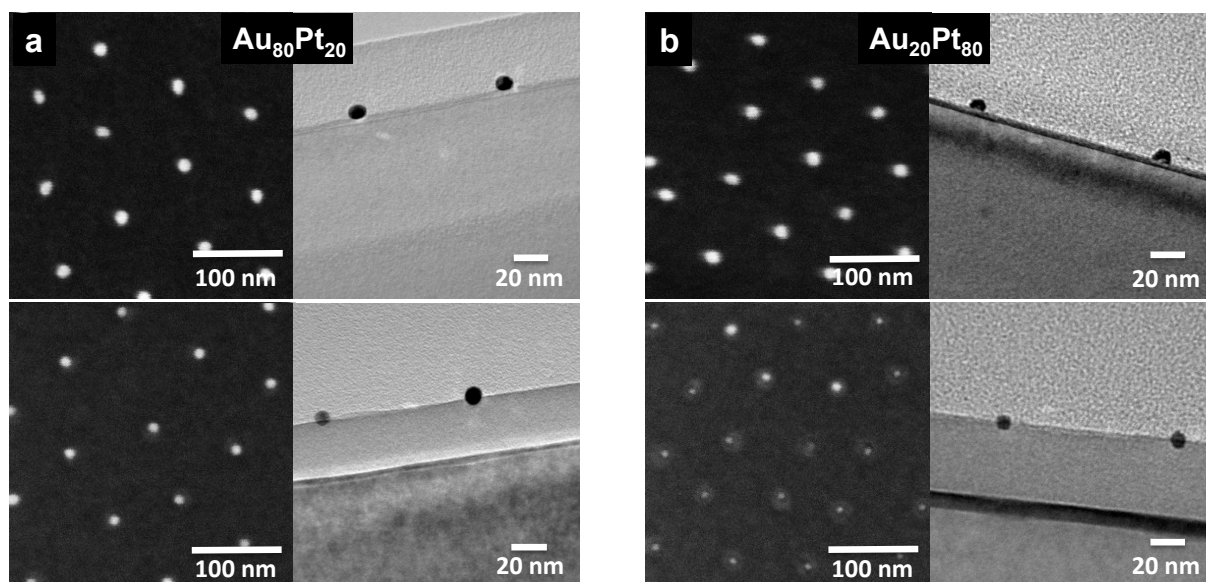


Abbildung 9-1: REM- (jeweils a) und b), links) und TEM-Querschnittsaufnahmen (a) und b), rechts) von a) $Au_{80}Pt_{20}$ und b) $Au_{20}Pt_{80}$ vor (oben) und nach (unten) dem künstlichen Alterungsprozess auf $SiO_x/Si(100)$ -Substraten.

Durch Beimischen von Gold lassen sich auch bei bimetallicen AuPt-Alloy-Nanopartikeln Temperaturstabilitäten wie bei reinen Goldnanopartikeln auf SiO_x/Si -Trägern erzielen.

TEM-EDX-Spektren bestätigen, dass nach wie vor dem künstlichen Alterungsprozess beide Metalle in den $Au_{80}Pt_{20}$ - und $Au_{20}Pt_{80}$ -Nanopartikeln in den entsprechenden Verhältnissen vorhanden sind (siehe Tabelle 9-1).

Tabelle 9-1: Mit Hilfe von TEM-EDX-Messungen bestimmte, prozentuale $Au_{80}Pt_{20}$ - und $Au_{20}Pt_{80}$ -Partikelzusammensetzungen nach den künstlichen Alterungsexperimenten.

Nanopartikel	$Au_{80}Pt_{20}$	$Au_{20}Pt_{80}$
Atomprozent Metall A	Au: 92 %	Au: 20 %
Atomprozent Metall B	Pt: 8 %	Pt: 79 %
Verhältnis $\left(\frac{\text{Metall A}}{\text{Metall B}}\right)$	11,5	0,25

Die Abweichung in der prozentualen Elementverteilung der $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Partikel stammt mit großer Wahrscheinlichkeit von dem in Abschnitt 8.2 diskutierten Wägefehler. Die lokale Partikelzusammensetzung konnte anhand von HRSTEM-EDX-Elementverteilungsbildern und HRSTEM-EDX-Line-Scans ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 9-2 zusammengestellt.

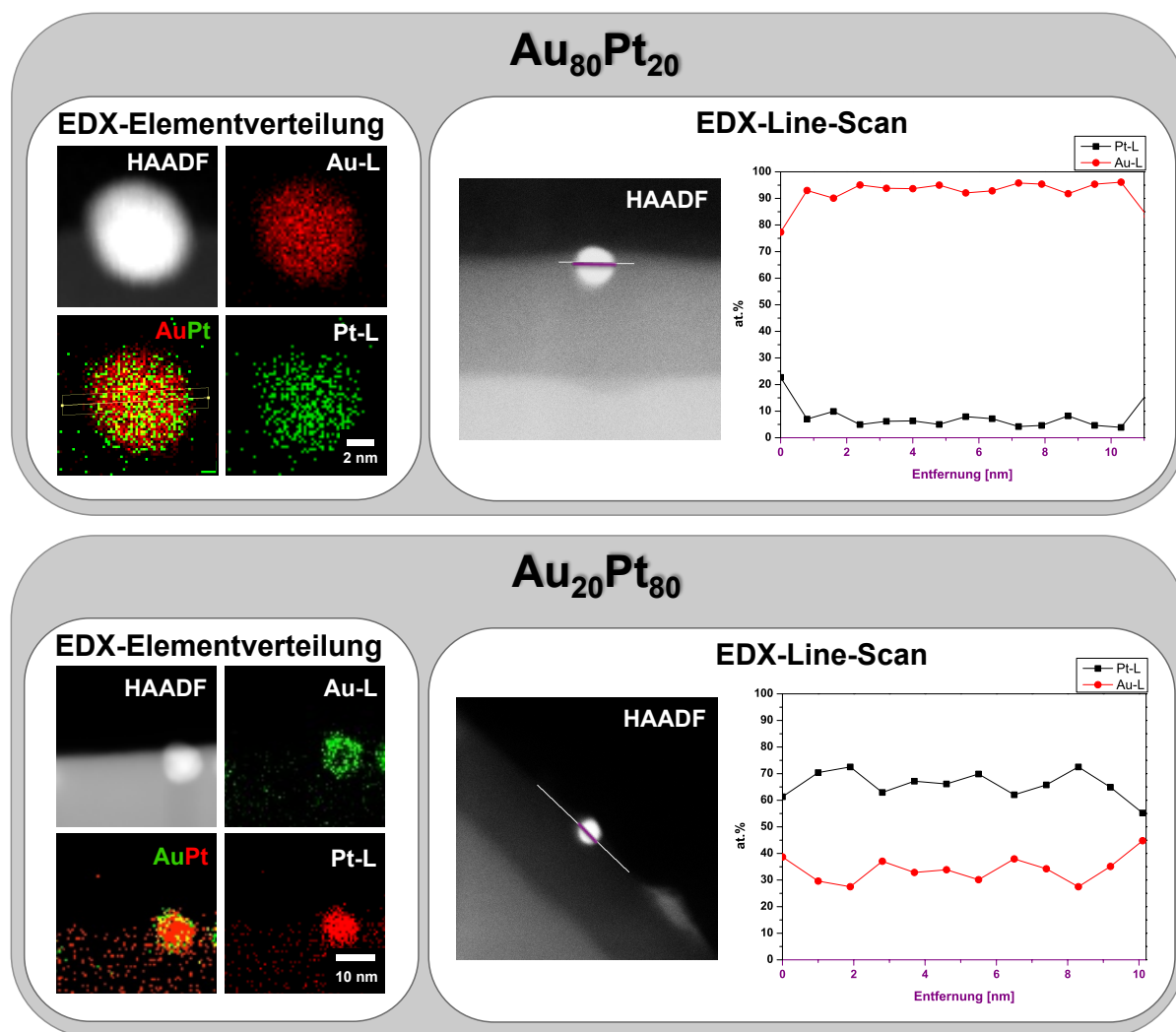


Abbildung 9-2: Repräsentative, hochaufgelöste EDX-Elementverteilungsbilder (links) von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ - (oben) und $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Nanopartikeln (unten) auf $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ -Wafern, die als TEM-Schnitt senkrecht zur Substratoberfläche nach den Temperexperimenten präpariert wurden. Abgebildet sind jeweils die HAADF-STEM-Bilder, die EDX-Messungen von Au und Pt sowie die Überlagerung aus beiden. Rechts in der Abbildung sind die HAADF-STEM-Aufnahmen eines $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ - (oben) und $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Partikels gezeigt, an denen EDX-Line-Scans durchgeführt wurden. Die dazugehörigen, aus den EDX-Line-Scans berechneten, lokalen Partikelzusammensetzungen in Atomprozent sind jeweils rechts daneben angegeben. Die x-Achse entspricht dem Partikeldurchmesser in Nanometern und dem angegebenen Messbereich (HAADF-Aufnahme, violette Linie). Pro Nanometer Partikeldurchmesser wurden jeweils ein bis zwei Messpunkte detektiert.

Die EDX-Elementverteilungsbilder (Abbildung 9-2, links) zeigen, dass sich die beiden Metalle nach dem künstlichen Alterungsprozess nicht separiert haben und nach wie vor dem ungeordneten Alloy-Strukturtyp entsprechen. Die EDX-Line-Scan-Messungen bestätigen dieses Ergebnis und zeigen darüber hinaus, dass die prozentuale Elementverteilung (angegeben in at.%) über den gesamten Messbereich, der dem Partikeldurchmesser entspricht (violette Linie, HAADF), nahezu konstant bleibt. Sie stimmen mit den zuvor in TEM-EDX-Messungen bestimmten Werten (vgl. Tabelle 9-1) überein. Entgegen der im Festkörper auftretenden Phasenseparation²⁰¹ und der in der Literatur weit verbreiteten Annahme, dass AuPt-Nanopartikel > 5 nm eine Core@Shell-Struktur mit phasenseparierten Metallen ausbilden,^{98,104,105,110,202,203} wurde hier für Au_xPt_{100-x} mit einem Durchmesser von 10 nm eine ungeordneter Alloy-Strukturtyp nachgewiesen, der darüber hinaus noch temperaturstabil bei Temperaturen von 750 °C ist. Diese Partikelstruktur scheint auch thermodynamisch relativ stabil zu sein, da die Partikelsynthese und den unterschiedlichen Messungen in einem Zeitraum von bis zu einem Jahr durchgeführt wurden. Entsprechende Ergebnisse wurden bisher nur für AuPt/C-Nanopartikel veröffentlicht, bei denen sich die Partikelstruktur innerhalb von fünf Jahren nicht verändert hat. Die Kristallstruktur entspricht dabei einem kubisch flächenzentrierten Gittertyp (engl. „face centered cubic“, fcc), wie er auch jeweils in den dreidimensionalen Festkörpern mit einer makroskopischen Ausdehnung von elementarem Gold und Platin auftritt.¹⁹³ Während des Erhitzens wurde bei den AuPt/C-Partikeln aber eine Zunahme der Partikelgröße festgestellt. Obwohl die Partikelgröße im Rahmen dieser Arbeit nicht quantitativ nach dem Tempern erfasst wurde, konnte dieser Effekt im Rahmen dieser Arbeit, anhand der REM- und TEM-Aufnahmen, nicht bestätigt werden (vgl. Abbildung 9-1).

9.1 Einfluss der Partikelzusammensetzung

Aus Abbildung 9-1 kann man entnehmen, dass der Kontrast in den REM-Aufnahmen der $Au_{20}Pt_{80}$ -Partikel augenscheinlich nach dem Tempern stärker abgenommen hat als bei den $Au_{80}Pt_{20}$ -Partikeln. Zur Prüfung, ob dieser Effekt mit dem geringeren Goldgehalt der bimetalischen Nanopartikel in einem Zusammenhang steht, wurden zusätzlich $Au_{10}Pt_{90}$ -Partikel auf $SiO_x/Si(100)$ -Wafern entsprechend im REM und TEM analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 9-3 gezeigt. Offensichtlich hat der Materialkontrast zwischen den Nanopartikeln und dem Substrat in den REM-Aufnahmen nach dem Tempern der Proben (Abbildung 9-3, b) hier noch stärker abgenommen als bei den $Au_{20}Pt_{80}$ -Partikeln. Dennoch ist das Partikelmuster auch hier vollständig erhalten. Aus den TEM-Querschnitten ist ersichtlich, dass in diesem Fall die Oxidschicht stärker thermisch gewachsen ist. Es wurde keine zusätzliche, elektrisch

leitende Schicht aufgebracht, und es musste mit stärkeren Aufladungen der Probe gerechnet werden.

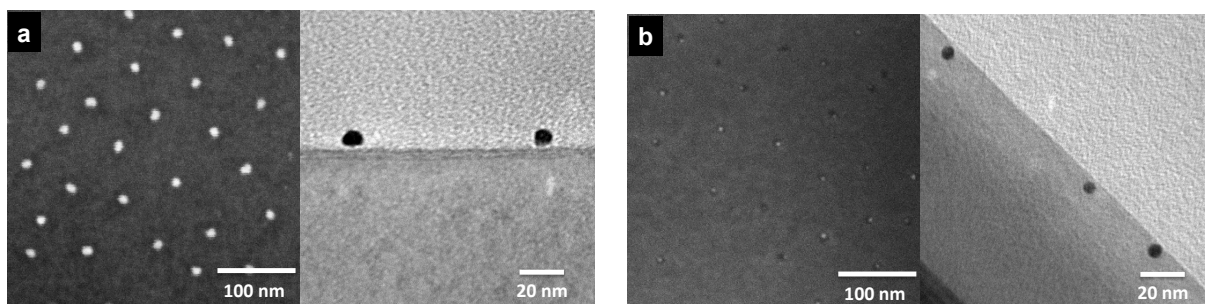


Abbildung 9-3: $Au_{10}Pt_{90}$ -Nanopartikel jeweils a) vor und b) nach dem künstlichen Alterungsprozess auf $SiO_x/Si(100)$ -Substraten. Gezeigt sind jeweils die REM-Aufnahmen senkrecht zur Substratoberfläche und die TEM-Querschnitte aufgenommen parallel zur Substratoberfläche.

Darüber hinaus erwecken die TEM-Seitenansichten der Probe den Eindruck, als seien die Partikel der Partikelzusammensetzung $Au_{10}Pt_{90}$ tiefer in die Probe eingesunken, als das bei den Partikelzusammensetzungen mit einem höheren Goldgehalt der Fall war (vgl. Abbildung 9-1). Die Analyse der verschiedenen prozentualen Zusammensetzungen der Au_xPt_{100-x} -Partikel auf $SiO_x/Si(100)$ -Wafern mit dem Rasterkraftmikroskop (engl. „atomic force microscope“, AFM) klärt, ob die Einsinktiefen der Partikel mit der prozentualen Partikelzusammensetzung korreliert. Die so ermittelten Daten geben Aufschluss über die Topographie der Substratoberfläche und damit über die Eindringtiefe der Nanopartikel während des Temperns, da so zuverlässige Aussagen über die Höhe von Objekten getroffen werden können. Außerdem wurden die Proben für sieben Tage gealtert, um zu erfahren, ob die Partikel weiter in das Substrat einsinken. In Abbildung 9-4 sind exemplarisch die erhaltenen Ergebnisse für die $Au_{50}Pt_{50}$ -Partikel ohne Alterung, nach Alterung für sieben Stunden und nach sieben Tagen Alterung dargestellt. Zum besseren Vergleich sind die TEM-Querschnitte, die REM-Aufnahmen senkrecht zur Substratoberfläche und die Ergebnisse der AFM-Messungen, in Form des farbkodierten Höhenprofils und der Höhen-Histogramme, abgebildet. Alle Messungen demonstrieren, dass die Partikel während der ersten sieben Stunden in die SiO_x -Schicht des Siliziumträgers einsinken. Weitere Alterung im Zeitraum von sieben Tagen führt zu keinem wesentlich unterschiedlichen Ergebnis im Vergleich zu der siebenstündigen Alterung. Die Partikel scheinen nicht tiefer eingesunken zu sein. Die quantitative Auswertung für alle Partikelzusammensetzungen gibt hierüber genaueren Aufschluss.

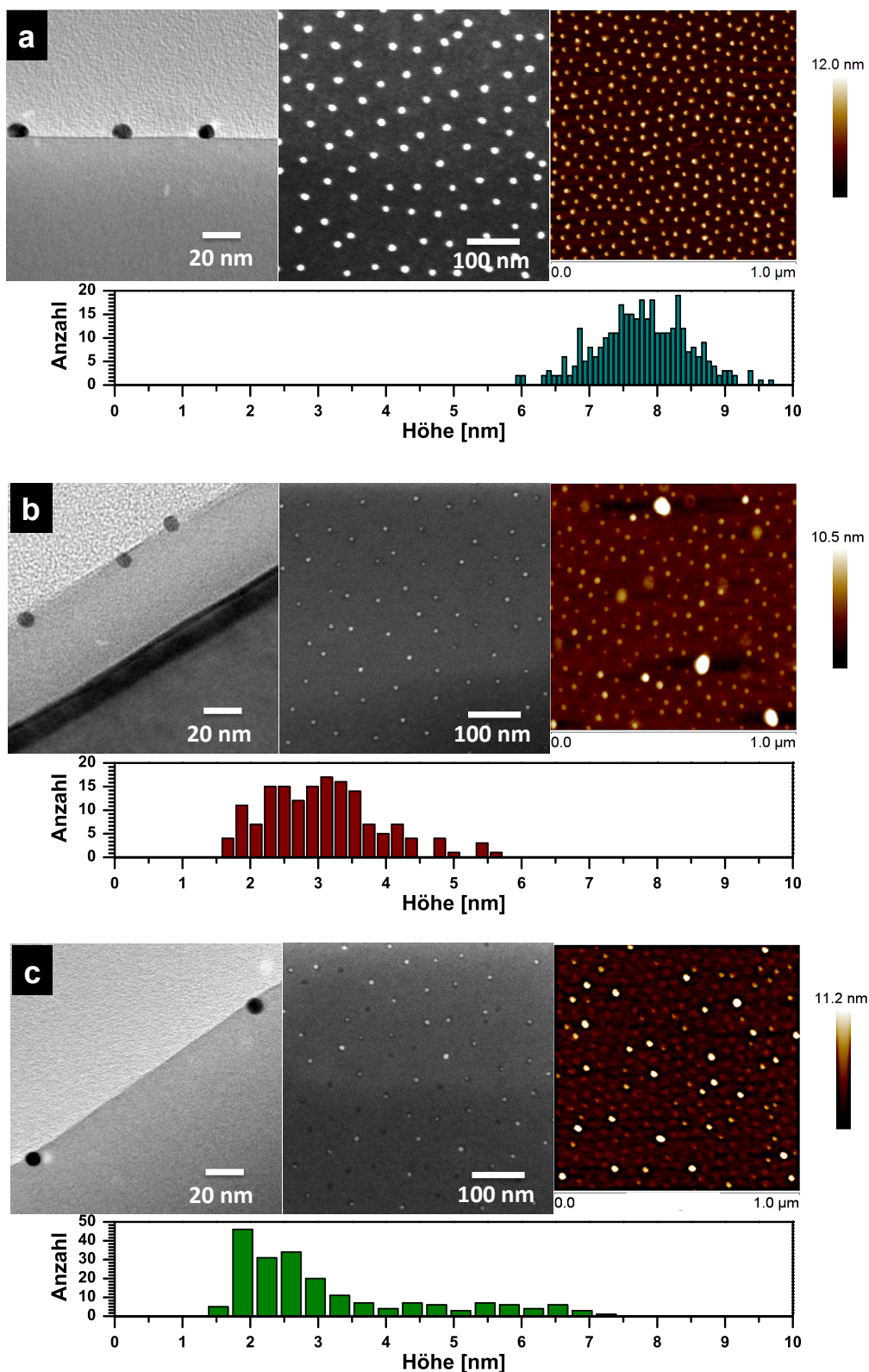


Abbildung 9-4: $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel auf SiO_x/Si -Substraten a) vor, b) nach 7 h und c) nach 7 d künstlicher Alterung. Abgebildet sind jeweils zum Vergleich die TEM-Querschnitte, die REM-Aufnahmen, die mittels AFM ermittelten, farbkodierten Darstellungen des Oberflächenprofils ($1 \mu\text{m}^2$) sowie die aus den AFM-Messungen erhaltenen Höhen-Histogramme.

In den AFM-Messungen des Oberflächenprofils sind nach den Alterungsprozessen größere Partikel als helle Punkte zu sehen. Diese Partikel wurden nicht zur Auswertung der bimetalischen Nanopartikel herangezogen, da auch unstrukturierte SiO_x/Si -Wafer diese hohen Partikel nach den Alterungsversuchen aufweisen (siehe *Abbildung 9-5*).

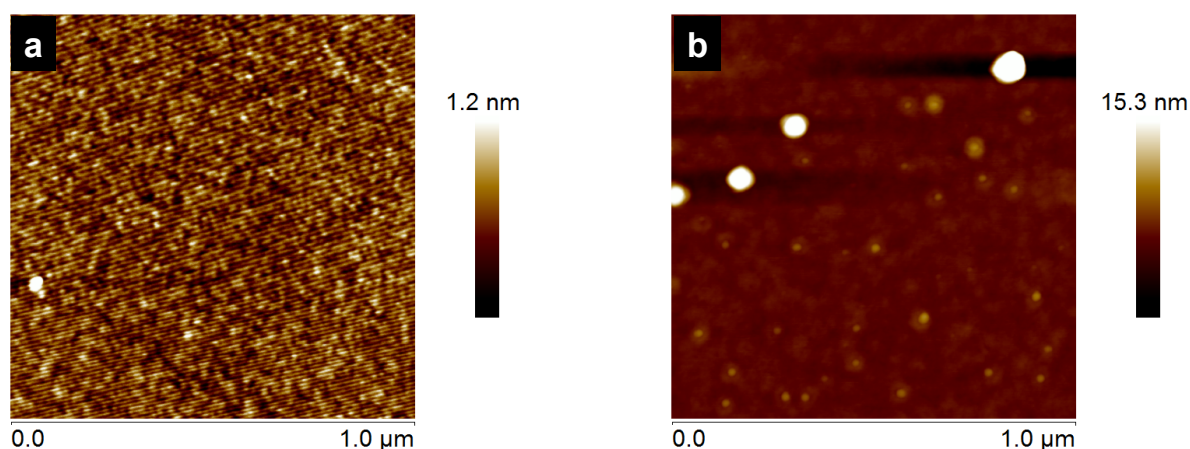


Abbildung 9-5: Farbkodiertes Höhenprofil von unstrukturierten SiO_x/Si -Wafers a) vor und b) nach 7 h Tempern.

Die hohen, hellen Partikel sind in den REM-Aufnahmen nicht in Erscheinung getreten, und es wird davon ausgegangen, dass sie nicht den eingesetzten Metallen entstammen. Da sie sich auf den nicht-nanostrukturierten Wafers während des künstlichen Alterungsprozesses bilden, müssen sie aus dem Trägermaterial entstehen. Von einer Verunreinigung während des Alterungsprozesses im Kammerofen wird ebenfalls nicht ausgegangen, weil die Proben in verschiedenen Öfen künstlich gealtert wurden. Außerdem waren die Proben während der Alterung im Kammerofen immer abgedeckt. Daneben haben sich während des Temperns der unstrukturierten Probe durchschnittlich $1,4 \pm 0,3$ nm große Erhebungen (siehe *Abbildung 9-5, b*) gebildet. Diese gingen ebenfalls nicht in die Auswertung des Höhenprofils der gealterten $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Nanopartikel ein. Der Mittelwert der Partikelhöhe für die gealterten Alloy-Nanopartikel ändert sich durch diese Maßnahme nicht signifikant. Quantitativ sind die Ergebnisse in *Abbildung 9-6* ausgewertet.

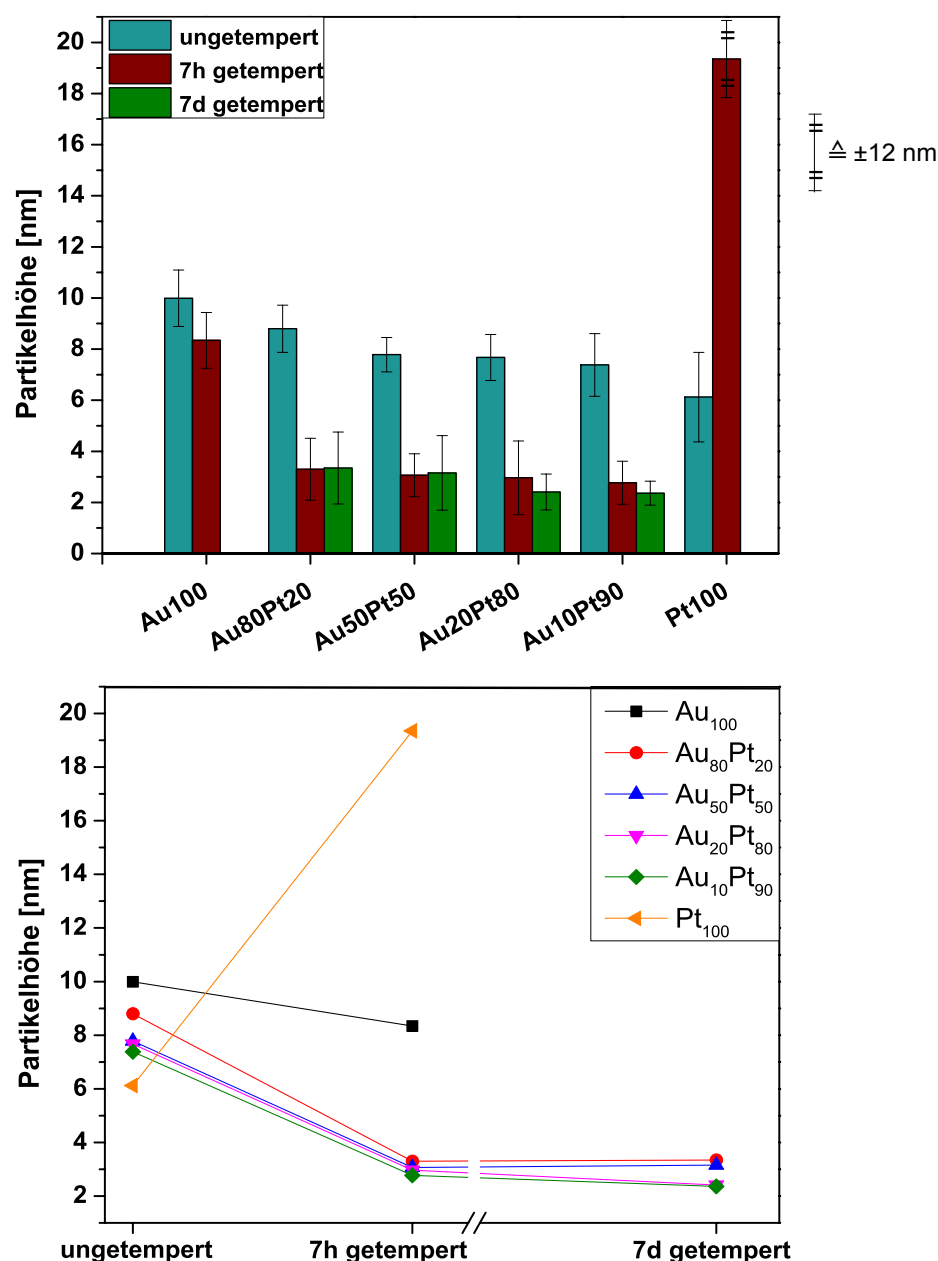


Abbildung 9-6: Auswertung der AFM-Höhenprofilmessungen für mit Au_xPt_{100-x} -Nanopartikeln ($x = 100, 80, 50, 20, 10, 0$) strukturierte $SiO_x/Si(100)$ -Wafer jeweils vor und nach 7 h künstlicher Alterung. Die bimetallicen Nanopartikel mit $x = 80, 50, 20$ und 10 wurden außerdem nach 7 d Tempern analysiert. Alle Partikel wurden ausgehend von einer $PS(1056)$ - b - $P2VP(495)$ -Diblockcopolymerlösung in Toluol mit einer jeweiligen Gesamtbladung $L_{ges} = L_A + L_B = 0,5$ der Mizellen hergestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der ermittelten Standardabweichung vom Mittelwert der Höhenprofilmessungen. Der Messbereich der zugrunde liegenden AFM-Messung des Oberflächenprofils entsprach $1 \mu m^2$.

Der unstrukturierte $SiO_x/Si(100)$ -Wafer vor dem Alterungsprozess bildet die Basis, dessen Höhe gleich Null gesetzt und auf den alle Messungen referenziert wurden. Die gemessenen Höhen der ungetemperten Au_xPt_{100-x} -Nanopartikel ($x = 100, 80, 50, 20, 10, 0$) (siehe Abbildung 9-6, oben, blaue Balken) stimmen innerhalb der Fehlergrenzen

sehr gut mit den im TEM ermittelten, mittleren Partikeldurchmessern (parallel zur Substratoberfläche) überein (vgl. Abbildung 8-4). Nur der im TEM ermittelte Durchmesser der reinen Pt₁₀₀-Partikel ist um 5,2 nm größer als in der mittels AFM bestimmten Partikelhöhe. Dies belegt die Ausbildung von hemisphärischen Pt-Partikeln, wie sie in den TEM-Seitenansichten (vgl. Abbildung 7-5) beobachtet wurden. Die Partikelhöhen der Au_xPt_{100-x}-Partikel nehmen kontinuierlich mit dem Goldgehalt (kleiner werdendem x) ab. Bei gleicher Gesamtbeladung der Mizellen mit den Metallsalzen in den unterschiedlichen Zusammensetzungen würde man auf den ersten Blick gleich hohe Partikel erwarten. Einen Hinweis auf die abnehmenden Partikelhöhen kann die Vegard'sche Regel geben (vgl. Abbildung 8-5). Sie beschreibt eine lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten einer Legierung von den Gitterkonstanten der Einzelkomponenten, falls die an der Legierungsbildung beteiligten Metalle im gleichen Gittertyp (hier fcc) kristallisieren und wie bei Gold und Platin ähnliche Atomradien aufweisen.

Nach sieben Stunden Tempern hat die Partikelhöhe der reinen Au₁₀₀-Partikel um 16,5 % abgenommen. Die reinen Goldnanopartikel sind folglich 1,7 nm in die SiO_x-Schicht des Substrats eingesunken. Alle bimetalischen Au_xPt_{100-x}-Nanopartikel ($x \neq 100, 0$) sind während der siebenstündigen Alterung einheitlich um 62,5 % in das Substrat eingesunken. Eine Variation der prozentualen Partikelzusammensetzung hat keinen Einfluss auf das Ausmaß des Einsinkens. Auch ein Alterungsprozess von sieben Tagen führt zu keinem weiteren Einsinken der bimetalischen Partikel. Reine Goldpartikel sinken demnach, im Vergleich zu den Alloy-Nanopartikeln, weniger in das Substrat ein. Die Beimischung von Platin zu Gold begünstigt demzufolge das Einsinken und somit die Verankerung/Stabilisierung der Nanopartikel in der SiO_x-Schicht des Siliziumsubstrats die Eindringtiefe ist jedoch unabhängig von der prozentualen Partikelzusammensetzung. Einen Sonderfall stellen die Pt₁₀₀-Partikel dar. TEM- und REM-Aufnahmen zeigen kein Einsinken der Partikel in die Substratoberfläche. Die Partikel agglomerieren hier zu größeren Aggregaten. Die Höhenprofilmessung im AFM bestätigt diese Beobachtung. Im Messbereich wurden Agglomerate nach siebenstündiger Alterung mit einer durchschnittlichen Höhe von $19,4 \pm 12,1$ nm detektiert.

Hier konnte gezeigt werden, dass die Platinpartikel durch die Legierungsbildung mit Gold thermisch auf SiO_x/Si-Substraten stabilisiert werden können. Dies und die Tatsache, dass AuPt-Nanopartikel erhöhte katalytische Aktivität zeigen als die monometallische Spezies^{93,110,204-206} sowie die Variationsmöglichkeiten der Partikelgröße und Zusammensetzung, macht die mittels BCMN hergestellten Alloy-AuPt-Nanopartikel zu idealen Kandidaten als (temperatur-)beständige Katalysatoren.

9.1.1 Bimetallische Pt-Nanopartikel mit anderen Metallen als Gold

Untersucht wurden verschiedene Metalle als Alternative zu Gold, welche die Platinanopartikel durch synergistische Effekte ebenfalls auf Siliziumsubstraten thermisch stabilisieren. Der Nachteil von Gold liegt darin, dass sein Marktpreis starken wirtschaftlichen und politischen Schwankungen unterworfen ist. In dieser Arbeit wurden die künstlichen Alterungsexperimente auch mit PtPd-, RhPt- und NiPt-Partikeln durchgeführt.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 9-7 zeigen die entsprechend strukturierten Siliziumwafer, jeweils vor (oben) und nach (unten) dem siebenstündigen Alterungsprozess. Es ist gut ersichtlich, dass das ursprüngliche Partikelmuster der Pt₅₀Pd₅₀-Partikel auf dem Substrat während des Tempervorgangs nicht erhalten bleibt. Es sind nur noch vereinzelt Partikel vorhanden. Im Gegensatz dazu weist die Anordnung der Ni₅₀Pt₅₀- und der Rh₅₀Pt₅₀-Partikel auf dem Substrat keine Veränderung auf.

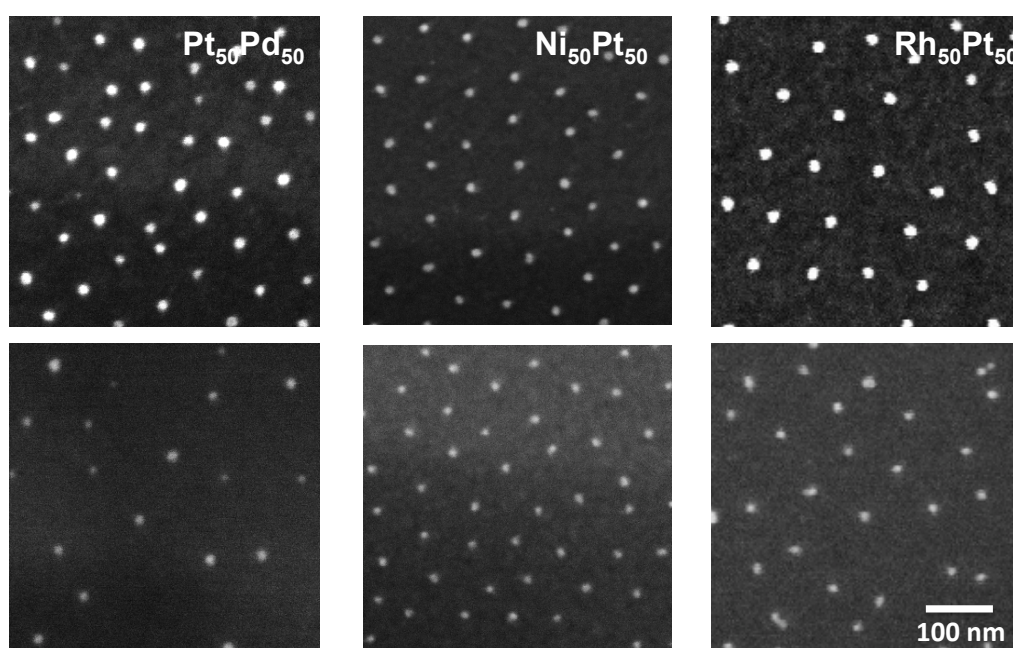


Abbildung 9-7: REM-Aufnahmen von Pt₅₀Pd₅₀- (links), Ni₅₀Pt₅₀- (Mitte) und Rh₅₀Pt₅₀-Nanopartikeln jeweils vor (oben) und nach (unten) siebenstündigem Tempern.

Die TEM-Seitenansichten der Probenquerschnitte (siehe Abbildung 9-8) der Ni₅₀Pt₅₀- und Rh₅₀Pt₅₀-Nanopartikel auf den SiO_x/Si-Substraten nach dem Alterungsprozess beweisen, dass auch hier, wie im Fall der Au_xPt_{100-x}-Partikel, die bimetallicen Partikel in die Oxidschicht des Substrats eingesunken sind. Dieses Verhalten führt hier ebenfalls zu einer Stabilisierung der Alloy-Nanopartikel auf dem Substrat.

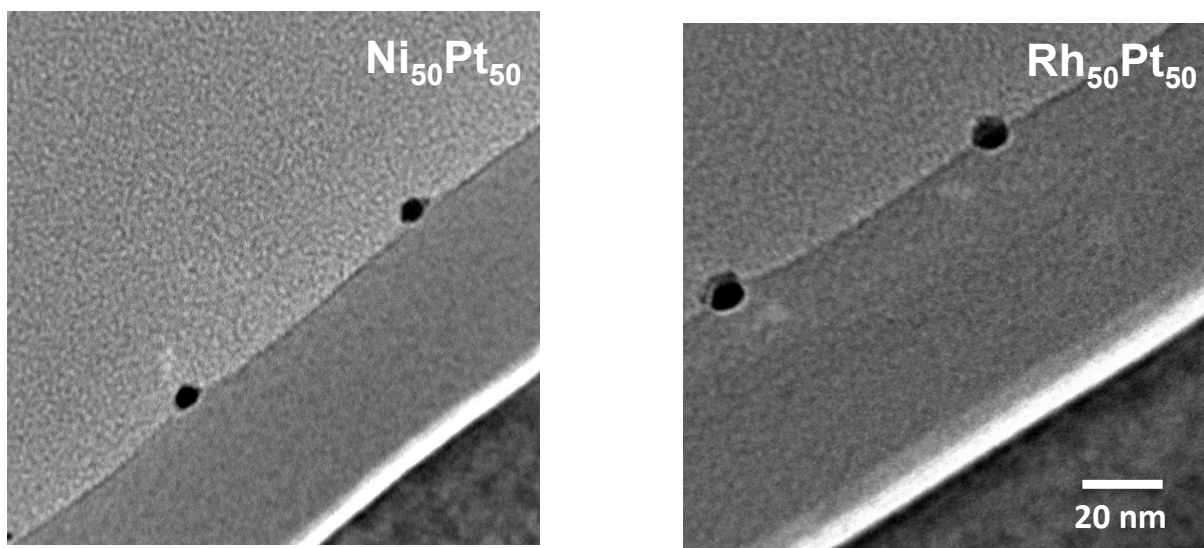


Abbildung 9-8: TEM-Querschnitte (senkrecht zur Substratoberfläche) von $Ni_{50}Pt_{50}$ - (links) und $Rh_{50}Pt_{50}$ - (rechts) Nanopartikel auf den SiO_x/Si -Substraten nach dem Alterungsprozess.

Demnach kommen auch diese Partikelkompositionen als mögliche (Hochtemperatur-)Katalysatoren in Frage, nicht zuletzt wegen ihrer katalytischen Aktivitäten.²⁰⁷⁻²¹⁰ Verglichen mit reinem Platin würde die Legierung mit Nickel die Kosten des Katalysators senken.

9.2 Einfluss des Trägermaterials

Die bisherigen REM- und TEM-Untersuchungen haben demonstriert, dass die bimetalischen Nanopartikel während des siebenstündigen Tempervorgangs in die Oxidschicht des SiO_x/Si -Trägers einsinken. Hochaufgelöste EDX-Elementverteilungsbilder, HRSTEM-HAADF-Aufnahmen und EDX-Line-Scan-Messungen bestätigen dies in Abbildung 9-9. Auf dem EDX-Elementverteilungsbild und der HAADF-Aufnahme ist deutlich sichtbar, dass der $Au_{80}Pt_{20}$ -Partikel zu ca. 2/3 in die SiO_x -Schicht eingesunken ist. Der EDX-Line-Scan verifiziert diese Beobachtung (Abbildung 9-9, unten). Hier wurden jeweils das O-K-(grün) und das Si-K-Signal (blau), sowie das Pt-L-(schwarz) und das Au-L-Signal (rot) detektiert. Nach einer Messentfernung von fünf Nanometern erscheint der AuPt-Partikel im Spektrum. Nach weiteren drei Nanometern werden die dazugehörigen Signale (schwarz, rot) vom Sauerstoffsignal der SiO_x -Schicht (grün) überlagert. Gleichzeitig steigt das Si-Signal (blaue Linie) an. Nach ca. 16 nm der Messung gehen die Signale des AuPt-Partikels auf ihren Ausgangswert zurück. Dies entspricht in etwa dem Partikeldurchmesser von 10 - 11 nm. Ab einer Messentfernung von 50 nm wird das Sauerstoffsignal schwächer, das Siliziumsignal entsprechend stärker. Nach 60 - 70 nm Messdistanz endet die Siliziumoxidschicht, und das Sauerstoff-

signal geht gegen Null. Hier beginnt die reine Siliziumschicht des Wafers. Es ergibt sich damit eine SiO_x -Schichtdicke von 50 - 60 nm. Mit dem Einsinken des Partikels während des Tempervorgangs geht also ein thermisches Wachstum der 1 - 2 nm (Herstellerangabe) dicken, nativen SiO_x -Schicht des Wafers einher.²⁰⁰ Eine ellipsometrische Messung zur Schichtdickenbestimmung hat ergeben, dass die native Oxidschicht des Wafers von $1,24 \pm 0,01$ nm auf $93,87 \pm 0,04$ nm während des Temprens anwächst.

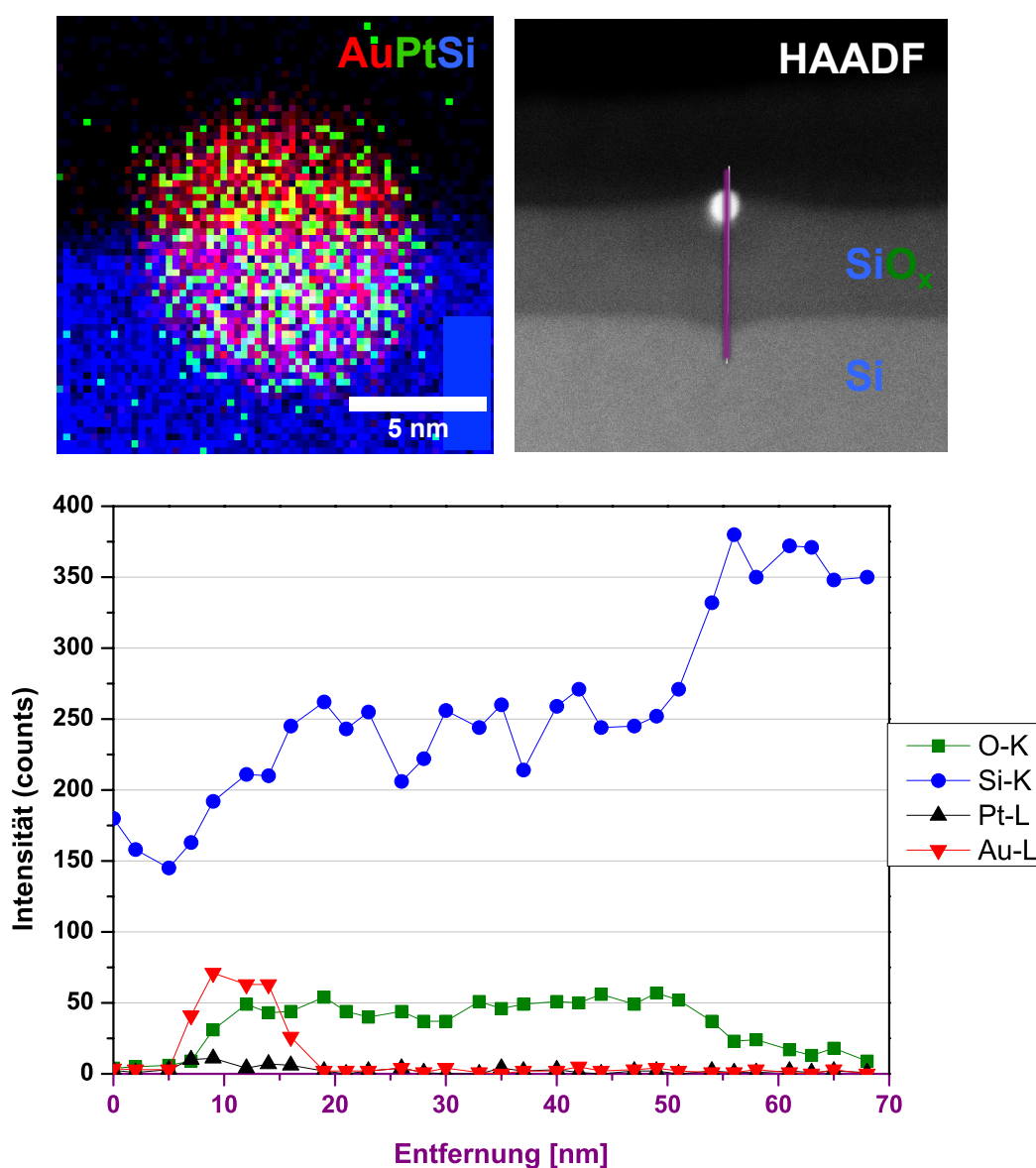


Abbildung 9-9: EDX-Elementverteilungsbild (oben, links), HAADF-Aufnahme (oben, rechts) mit eingezeichnetem Messbereich (violette Linie) der EDX-Line-Scan-Messung (unten) eines repräsentativen $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Nanopartikels auf einem SiO_x/Si -Träger nach 7 h Alterung im Querschnitt, senkrecht zur Substratoberfläche.

Dieser Wert gibt aber nur einen Hinweis auf das starke Anwachsen der Oxidschicht. TEM-Seitenansichten der Probe belegen, dass das Ausmaß des Anwachsens von Probe

zu Probe variiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass das thermische Wachstum der SiO_x -Schicht beim Erhitzen in Luft oder in Wasserdampf an der Grenzfläche SiO_x/Si stattfindet. Sauerstoff diffundiert dabei durch die poröse SiO_x -Schicht.^{200,211} Die SiO_x -Schicht wächst demnach nicht in Richtung der Nanopartikel, wodurch diese eingebettet werden könnten. Die analoge Strukturierung von Quarzsubstraten, also reinem SiO_2 , mit $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Nanopartikeln ($x \neq 0$) und anschließender künstlicher Alterung der Proben, führte zu den gleichen Ergebnissen wie auf den SiO_x/Si -Substraten. In Abbildung 9-10 sind die REM-Aufnahmen und TEM-Seitenansichten exemplarisch von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Partikeln vor (links) und nach (rechts) dem stündigen Tempern abgebildet. Auch hier zeigen die REM-Aufnahmen nach dem Tempern einen Kontrastverlust, der dieses mal nicht mit dem Anwachsen einer Oxidschicht erklärt werden kann, denn das Substrat besteht in diesem Fall nur aus Siliziumdioxid. Außerdem wurden die Quarzsubstrate durch Bedampfen mit einem Kohlenstofffilm elektrisch leitend gemacht, was einen Kontrastverlust durch eine dickere Oxidschicht kompensieren würde. Wie die TEM-Seitenansichten parallel zur Substratoberfläche erkennen lassen, sind auch hier die Alloy-AuPt-Partikel in das Substrat während des Temperns eingesunken.

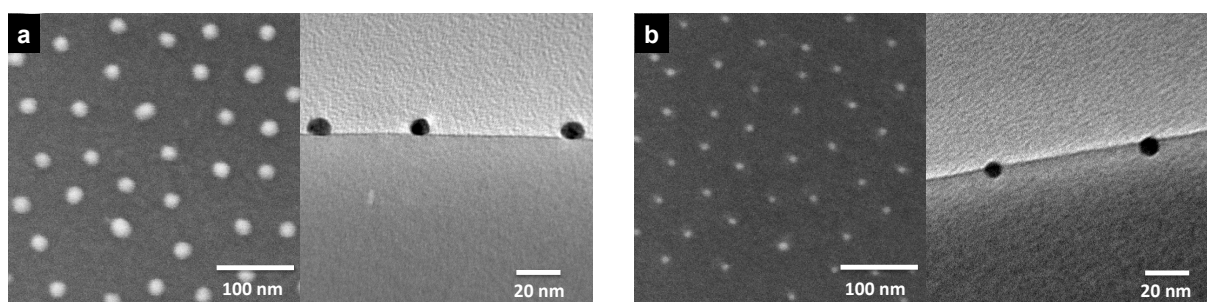


Abbildung 9-10: REM-Aufnahmen und TEM-Seitenansichten (parallel zur Substratoberfläche) von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Nanopartikeln auf Quarzsubstraten jeweils a) vor und b) nach dem 7 h Alterungsprozess. Die REM-Proben wurden durch Bedampfen mit einem Kohlenstofffilm elektrisch leitend gemacht.

Das beweist, dass das thermisch bedingte Anwachsen der Siliziumoxidschicht der SiO_x/Si -Substrate und das Einsinken der Alloy-Partikel unabhängig voneinander stattfinden.

Industriell werden oft Katalysatorträger bestehend aus Al_2O_3 oder TiO_2 eingesetzt (vgl. Kapitel 1.3). Untersucht wurde deshalb, ob die $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikel auch auf entsprechenden planaren Substraten thermisch stabil sind. Hierfür wurden die Alterungsexperimente der Alloy-Partikel auf Saphir- und TiO_2 -Wafern durchgeführt. Die REM-Untersuchungen von $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikeln ($x = 0, 100, 50$) auf Saphir vor und nach siebenstündigem Tempern sind in Abbildung 9-11 gezeigt. Die Partikel wurden ausgehend von einer $c = 4 \text{ mg/ml}$ $\text{Ps}(240)\text{-}b\text{-P2VP}(143)$ -Diblockcopolymerlösung mit einer Gesamtbeladung $L_{ges} = L_A + L_B = 0,4$ der Mizellen mit den entsprechenden Metallsalzen hergestellt. Das ursprüngliche Partikelmuster bleibt in keinem der untersuchten Partikelzusammensetzungen während des Alterungsprozesses erhalten. Die Partikel agglomerieren zu größeren Aggregaten.

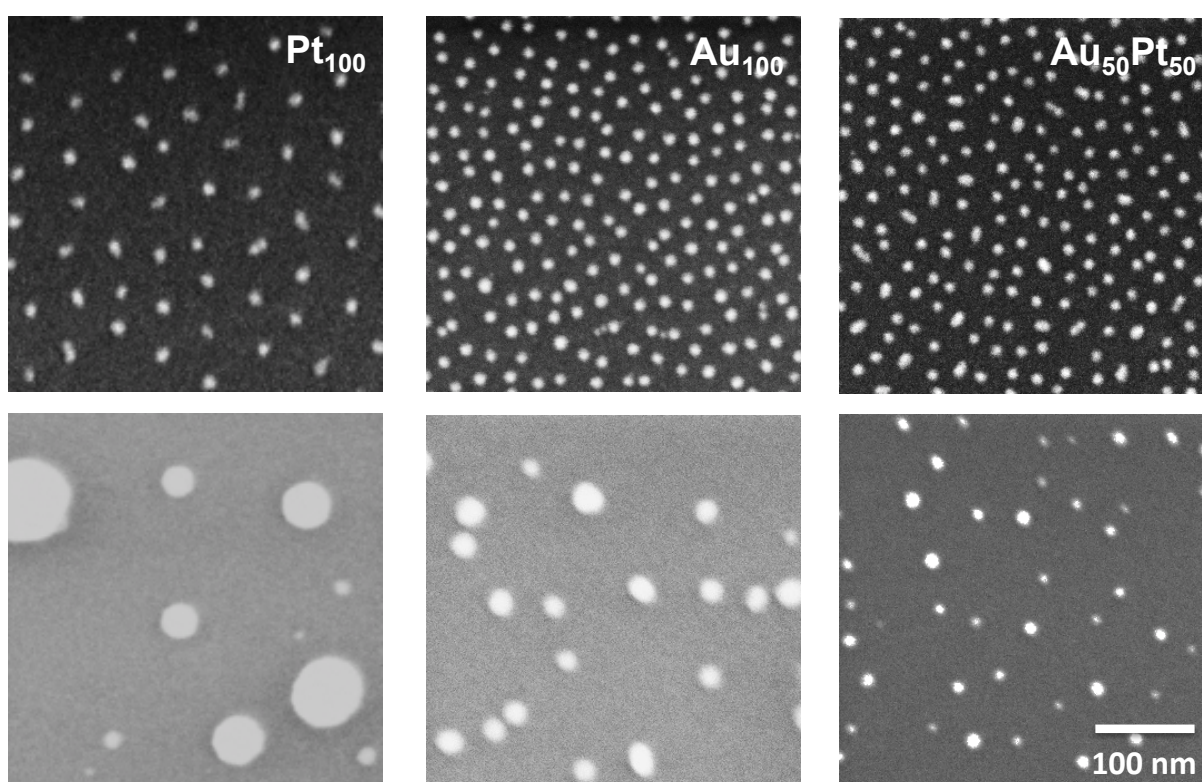


Abbildung 9-11: REM-Aufnahmen von $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikeln ($x = 0, 100, 50$) auf Saphir jeweils vor (oben) und nach (unten) dem künstlichen 7 h Alterungsprozess. Die Proben wurden zur Untersuchung im REM mit einer leitenden Graphitschicht bedampft.

Die mit Hilfe von TEM-Querschnitten angefertigten TEM-Aufnahmen parallel zur Substratoberfläche belegen, dass die Partikel während des siebenstündigen Temperns nicht in die Substratoberfläche eingesunken sind (siehe Abbildung 9-12).

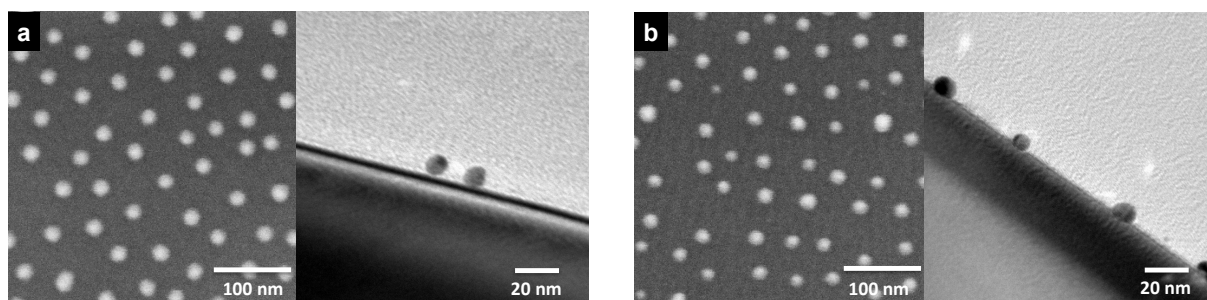


Abbildung 9-12: REM-Aufnahmen und TEM-Seitenansichten (parallel zur Substratoberfläche) von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Nanopartikeln hergestellt, ausgehend von einer $c = 5 \text{ mg/ml}$ $\text{PS}(1056)\text{-}b\text{-P2VP}(495)$ -Lösung in Toluol mit einer Gesamtbeladung von $L_{\text{ges}} = 0,5$ auf Saphirsubstraten. Abgebildet sind die Proben jeweils a) vor und b) nach dem 7 h Alterungsprozess. Die REM-Proben wurden durch Bedampfen mit einem Kohlenstofffilm elektrisch leitend gemacht.

Analog durchgeführte Alterungsexperimente von $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikel ($x = 0, 100, 50$) auf Titandioxid-Wafern liefern im REM die gleichen Ergebnisse (siehe Abbildung 9-13). Auch hier bleibt das ursprüngliche Nanopartikelmuster während des siebenstündigen Tempervorgangs nicht auf der Substratoberfläche erhalten.

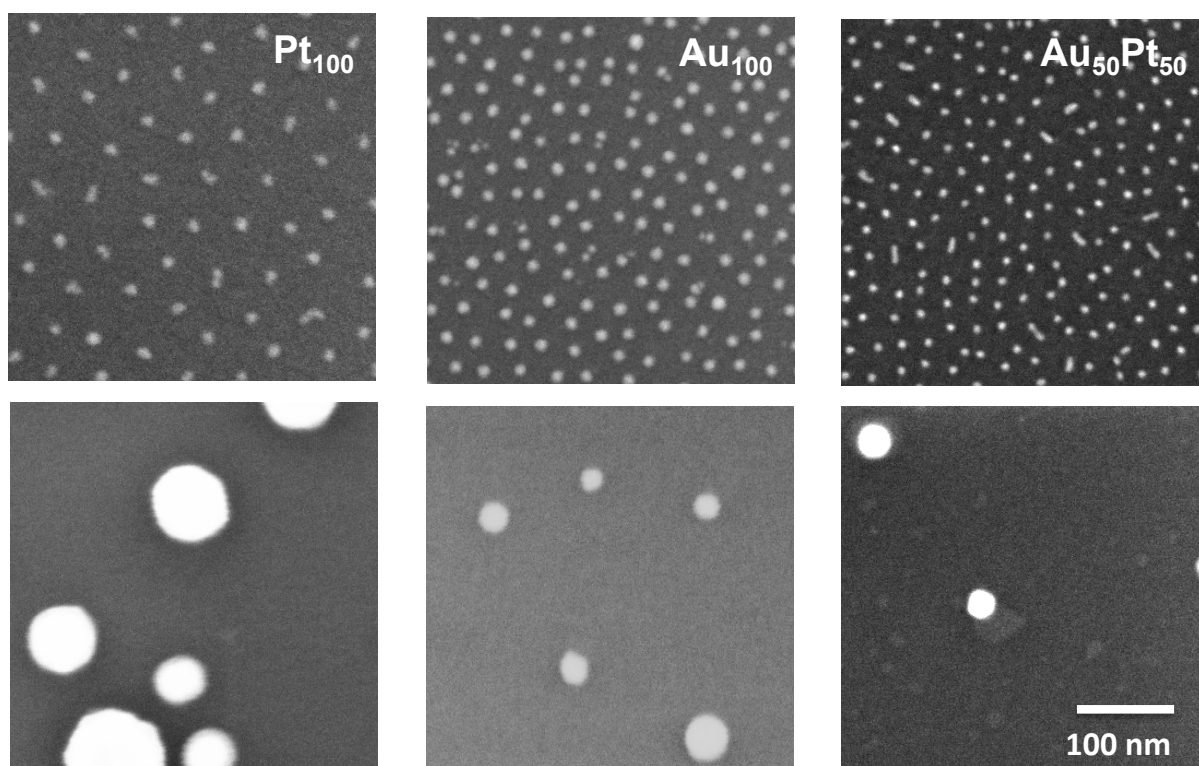


Abbildung 9-13: REM-Aufnahmen von $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikeln ($x = 0, 100, 50$) auf TiO_2 jeweils vor (oben) und nach (unten) dem künstlichen 7 h Alterungsprozess. Die Proben wurden zur Untersuchung im REM mit einer leitenden Graphitschicht bedampft.

Die Partikel agglomerieren ebenfalls unter Ausbildung größerer Aggregate.

Die in diesem Abschnitt ermittelten Ergebnisse zeigen, dass das Einsinken der $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikel ($x \neq 0$) und damit die thermische Stabilisierung des Alloy-Partikelmusters vom verwendeten Substratmaterial abhängt. Die Alloy-AuPt-Partikel sinken in silizium- bzw. siliziumoxidhaltige Substrate ein. Titan- und Aluminiumoxid konnten die Alloy-Nanopartikel unter den gegebenen Bedingungen nicht stabilisieren.

9.3 Einfluss äußerer Faktoren

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass die thermische Stabilisierung von Platin auf planaren Substraten durch Legierungsbildung von der Art des beigemischten Metalls und dem Substrat abhängig sind. Hier wurde untersucht, wie sich die Atmosphäre auf das Einsinken der Partikel beim Alterungsprozess auswirkt. Dafür wurden SiO_x/Si -Wafer mit $\text{M}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikeln ($\text{M} = \text{Au, Ni}; x \neq 0$) strukturiert und jeweils in geschlossenen Systemen in 286 mbar Argonatmosphäre (nicht getrocknet) und im Vakuum ($< 10^{-6}$ mbar) bei 750 °C für 7 h künstlich gealtert und im REM analysiert. In Abbildung 9-14 sind exemplarisch die jeweiligen REM-Aufnahmen mit $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Alloy-Nanopartikeln strukturierten Substratoberflächen abgebildet.

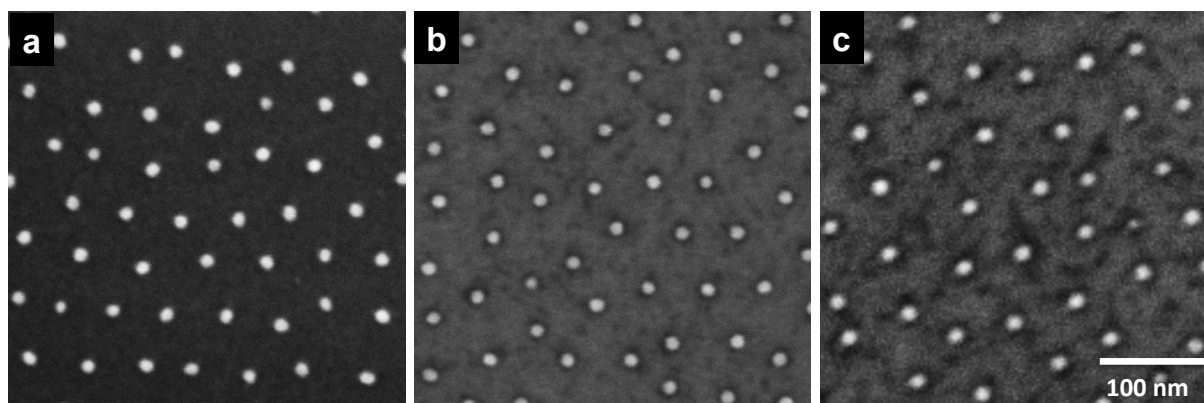


Abbildung 9-14: REM-Aufnahmen der Oberflächen von mit $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Alloy-Nanopartikeln strukturierten SiO_x/Si -Substraten a) vor und b) + c) nach dem 7 h Alterungsprozess. Probe b) wurde in Argonatmosphäre (256 mbar) und Probe c) im Vakuum ($< 10^{-6}$ mbar) künstlich gealtert.

Das ursprüngliche Anordnung der Nanopartikel vor dem künstlichen Alterungsprozess bleibt sowohl beim Tempern in der Argonatmosphäre, als auch beim Tempern im Vakuum auf den SiO_x/Si -Wafern erhalten. Da das Argon vor dem Alterungsexperiment nicht getrocknet wurde, enthielt es einen Restwassergehalt. Die thermische Stabilisierung der Alloy-Partikel auf der Substratoberfläche ist damit unabhängig vom Luftsauerstoff beim Tempern unter atmosphärischen Bedingungen. Das Altern der Probe im Vakuum zeigt, dass auch der Wassergehalt der Luft keinen Effekt auf die

thermische Stabilität der Alloy-Nanopartikel auf den Siliziumsubstraten hat. Es bleibt anhand von TEM-Schnitten zu klären, inwiefern und ob die Partikel unter diesen Bedingungen in die Substratoberfläche eingesunken sind. Im Gegensatz zu den unter atmosphärischen Bedingungen gealterten Proben, ist hier keine Verkleinerung und kein Kontrastverlust der Alloy-Nanopartikel im REM erkennbar. AFM-Höhenmessungen bestätigen dieses Ergebnis.

10 (Bi-)metallische Nanopartikel auf 3D-Substraten

Die am meisten verbreiteten, industriell eingesetzten Katalysatoren sind sogenannte Trägerkatalysatoren. Dabei sind die katalytisch aktiven Substanzen auf ein mesoporöses Trägermaterial, zur Vergrößerung der Oberfläche, fein verteilt in Form von Nanopartikeln aufgebracht.³¹ Um die katalytische Aktivität der (bi-)metallischen Nanopartikel, wie sie im vorherigen Abschnitt charakterisiert wurden, in Modellreaktionen testen zu können, müssen die Nanopartikel auf Substrate mit einer großen relativen Oberfläche aufgebracht werden. In einem ersten Schritt konnten verschieden große Glasmikrosphären mit einem Durchmesser von 10 - 100 µm nach dem in Abschnitt 4.3 vorgestellten Verfahren, mit der für 3-dimensionale Mikrosubstrate angepassten BCMN, homogen mit Goldnanopartikeln strukturiert werden.

Aus Abbildung 10-1 ist ersichtlich, dass die Glasmikrosphären großflächig mit einem hexagonalen Goldnanopartikelmuster, ausgehend von einer Lösung von 2 mg/ml PS(501)-*b*-P2VP(323)(0,25)-HAuCl₄ in Toluol, strukturiert werden konnten. Abbildung 10-1, b), aufgenommen mit dem SE2-Detektor (Abk. Sekundär Elektronen 2), vermittelt topographische Informationen der Glasmikrosphärenoberfläche. Hier sind Verunreinigungen erkennbar. Dass es sich bei den Verunreinigungen nicht um metallische Partikel handelt, verdeutlicht Abbildung 10-1, c). Der EsB-Detektor (engl. „Energy selective Backscattered detector“) registriert den Materialkontrast zwischen der Glasoberfläche und den Goldnanopartikeln. Hier sind nur die geordneten Goldnanopartikel zu erkennen.

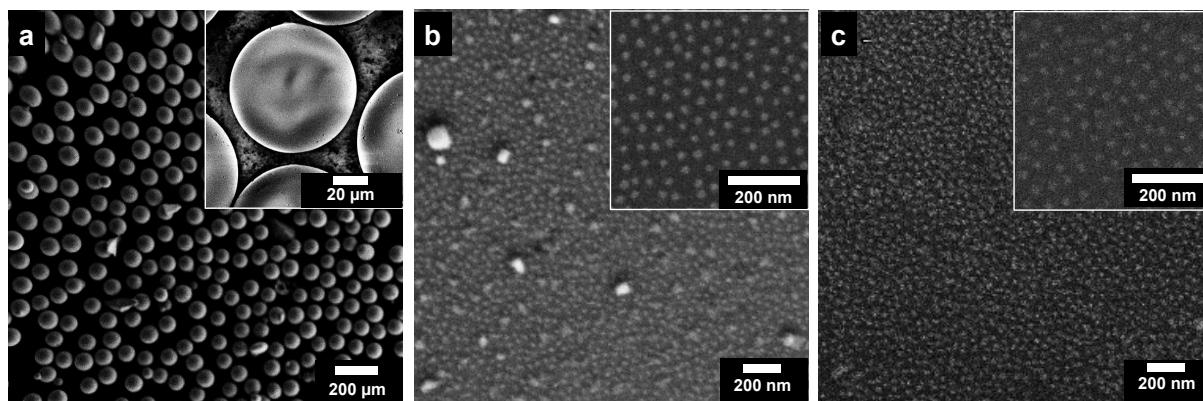


Abbildung 10-1: REM-Aufnahmen von 75 µm Glasmikrosphären, die mit Goldnanopartikeln strukturiert sind. Die Aufnahmen wurden mit verschiedenen Vergrößerungen und Detektoren aufgenommen: a) Partikelübersicht (Inlens-Detektor); b) Partikeloberfläche (SE2-Detektor); c) Partikeloberfläche (EsB-Detektor).

Ausgehend von dem Ergebnis, dass sich 3-dimensionale Mikrosubstrate mit kleinen Krümmungsradien mit Nanopartikeln strukturieren lassen, wurden auch verschiedene, industriell eingesetzte, mesoporöse Katalysatorträger mittels der abgewandelten BCMN mit $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ strukturiert.

Abbildung 10-2 zeigt repräsentative REM- und TEM-Aufnahmen eines Al_2O_3 -Katalysatorträgers. Dieser wurde mit der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Methode mit $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikeln ausgehend von einer $c = 5 \text{ mg/ml}$ $\text{PS}(1056)\text{-}b\text{-P2VP}(495)$ -Lösung in Toluol mit einer Beladung von $L_A = L_B = 0,25$ strukturiert. In der im REM mit dem SE2-Detektor aufgenommenen Abbildung 10-2, a), ist deutlich die mesoporöse Struktur des Trägermaterials zu erkennen. Abbildung 10-2, c), die im REM mit dem EsB-Detektor aufgenommen wurde, zeigt den gleichen Bildausschnitt. Der Materialkontrast zwischen den separierten $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikeln (helle Punkte) und dem Trägermaterial ist klar zu erkennen.

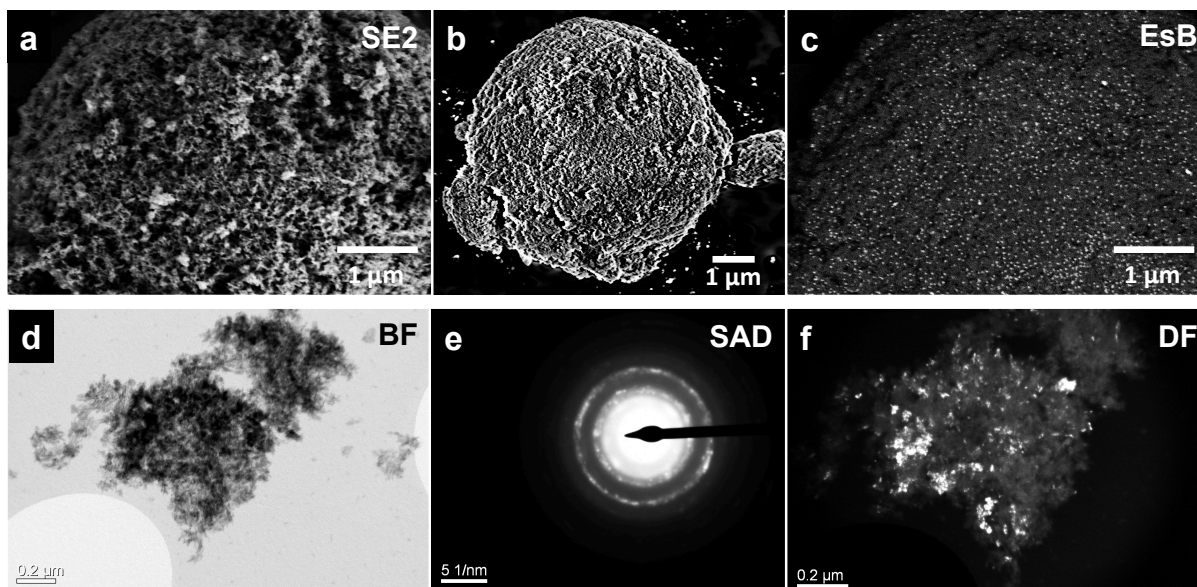


Abbildung 10-2: Repräsentative REM- (a - c) und TEM- (d - f) Aufnahmen eines mesoporösen Al_2O_3 -Katalysatorträgers (PURALOX® TM 100/150) strukturiert mit $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikeln. Die Aufnahmen wurden mit verschiedenen Detektoren aufgenommen: a) mesoporöse Oberfläche des Trägermaterials (SE2-Detektor); b) Partikelübersicht (InLens-Detektor); c) Materialkontrast zwischen Trägermaterial und bimetallicchen Nanopartikeln (EsB-Detektor, gleicher Bildausschnitt wie a)); d) Hellfeld- (engl. „bright field“, BF) Aufnahme des strukturierten Katalysatorträgers; e) Feinbereichsbeugung (engl. „selected area diffraction“, SAD); f) Dunkelfeld- (engl. „dark field“, DF) Aufnahme (gleicher Bildausschnitt wie f)).

In der TEM-BF-Aufnahme (Abbildung 10-2, d)) sind die bimetallicchen Nanopartikel als dunkle Punkte in der Peripherie des Trägermaterials zu sehen, da hier der Primärstrahl stärker gestreut wird. Jedoch wird, aufgrund der Materialdicke des Al_2O_3 -Trägers, der Kontrast in der Mitte des Trägerpartikels schlecht. Das Beugungsmuster in Abbildung 10-2, e) zeigt Beugungsringe, wie sie für polykristalline Nanostrukturen charakteristisch sind, und beweist, dass die bimetallicchen $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Partikel nanokristallin vorliegen. In der TEM-DF-Aufnahme (Abbildung 10-2, f)) sind die Partikel eines Reflexes des Beugungsbildes zu sehen. Die mit den Elektronenmikroskopen ermittelten Ergebnisse zeigen, dass die BCMN geeignet ist, auch mesoporöse Materialien mit (bi-)metallischen, separierten und kristallinen Nanopartikeln zu strukturieren. Neben der exemplarisch gezeigten Beladung von PURALOX® TM 100/150 (Al_2O_3) konnten so auch D11-10 SPLV (SiO_2) und SIRALOX® 40/480 (Alumosilikat, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 60 : 40$) mit $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Nanopartikeln mit verschiedenen prozentualen Zusammensetzungen strukturiert werden. Eine Übersicht der mit (bi-)metallischen Nanopartikeln beladenen Katalysatorträger bietet Tabelle 10-1. Sie wurden alle ausgehend von einer Lösung von $c = 0,5$ mg/ml PS(1056)-*b*-P2VP(495)-Diblockcopolymer in Toluol mit einer jeweiligen Gesamtbeladung $L_{ges} = L_A + L_B = 0,5$ der Mizellen mit den entsprechenden Metallsalzen

hergestellt. Der Grad der Strukturierung der Katalysatorträger mit (bi-)metallischen Nanopartikeln konnte mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (engl. „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, ICP-OES) ermittelt werden und wird in Gewichtsprozent angegeben.

Tabelle 10-1: Strukturierung von mesoporösen Katalysatorträgern mit verschiedenen Au_xPt_{100-x} -Nanopartikeln. Angegeben ist die entsprechende Beladung des Trägers mit den (bi-)metallischen Nanopartikeln in Gewichtsprozent (ermittelt durch ICP-OES).

Nanopartikel / Trägermaterial	$Au_{50}Pt_{50}$ [Gew.%]	$Au_{20}Pt_{80}$ [Gew.%]	$Au_{10}Pt_{90}$ [Gew.%]	Pt_{100} [Gew.%]
Al_2O_3	0,18±0,02	0,22±0,01	0,15±0,01	0,11±0,01
SiO_2	0,53±0,03	0,41±0,02	0,36±0,02	0,27±0,01
Al_2O_3/SiO_2 (60/40)	0,22±0,01	0,17±0,01	0,22±0,01	0,07±0,01

Die ungefähr doppelt so hohe Beladung des D11-10 SPLV-Trägers mit den (bi-)metallischen Nanopartikeln, im Vergleich zu PURALOX® TM 100/150- und SIRALOX® 40/480-Katalysatorträgern, ist präparationsbedingt. In diesem Fall verstopften die Poren der Teflonmembran mit dem Trägermaterial. Die mizellaren Metallsalzlösungen wurden nicht wie üblich durch die Trägerschicht gespült. Nach Absaugen der überstehenden Lösung, wurde das Nanopartikel-Trärgemisch an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Wie TEM- und SEM-Untersuchungen zeigen, konnten auch hier voneinander separierte Nanopartikel auf dem Silikatträger hergestellt werden.

10.1 Themische Stabilität von Alloy-Nanopartikeln auf 3D-Substraten

Analog den Alterungsexperimenten der Alloy-Nanopartikel auf planaren Substratoberflächen muss die thermische Stabilität auch für die 3-D-Substrate gezeigt werden. Dies ist eine der Voraussetzungen, um sie für Katalysereaktionen nutzbar zu machen, die bei hohen Temperaturen ablaufen. Hierfür wurden die im vorherigen Abschnitt hergestellten Proben (siehe Tabelle 10-1) für 7 h bei 750 °C unter atmosphärischen Bedingungen künstlich gealtert. Die Analyse im REM mit dem EsB-Detektor hat sich als probates Mittel bewährt. Mit seiner Hilfe konnte die Beladung von mesoporösen Substraten mit metallischen Nanopartikeln aufgrund des Materialkontrasts zwischen Substrat und Nanopartikeln verfolgt werden. Bei der

gegebenen Nanopartikelgröße von ca. 10 nm ließ sich verfolgen, ob sich die Partikel voneinander separiert ausgebildet haben (vgl. Abbildung 10-2, c). Die REM-Aufnahmen, die mit dem EsB-Detektor detektiert werden, lassen damit auch Rückschlüsse zu, ob die (bi-)metallischen Nanopartikel thermisch stabil auf dem mesoporösen Material sind oder, ob sie zu größeren Aggregaten agglomerieren. In Abbildung 10-3 sind die Ergebnisse exemplarisch für $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Alloy-Nanopartikel auf: a) PURALOX® TM 100/150 (Al_2O_3), b) D11-10 SPLV (SiO_2) und c) SIRALOX® 40/480 (Alumosilikat, $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 60 : 40$) zusammengestellt.

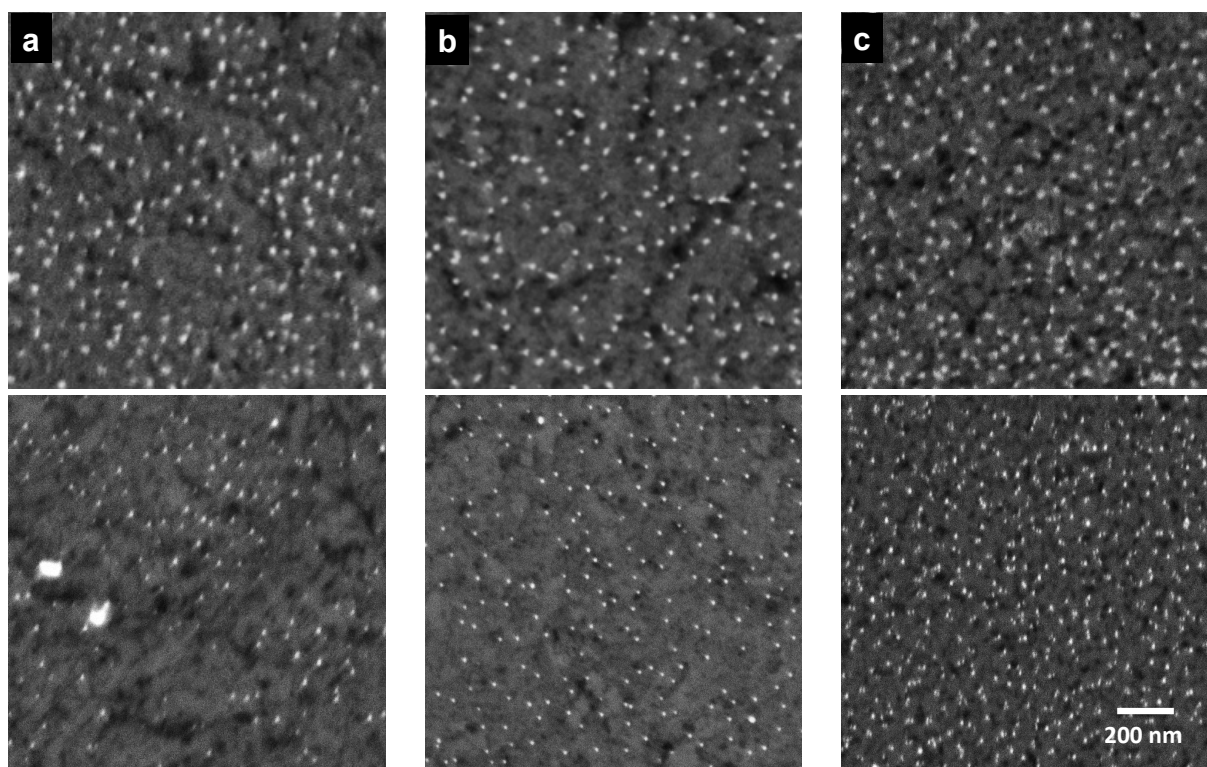


Abbildung 10-3: Repräsentative REM-Aufnahmen von $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Alloy-Nanopartikeln auf mesoporösen a) Al_2O_3 -, b) SiO_2 - und c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - (60/40) Substraten jeweils vor (oben) und nach (unten) siebenstündigem Tempern. Alle Aufnahmen wurden mit dem EsB-Detektor detektiert.

Die Ergebnisse entsprechen für den Al_2O_3 -Träger den Ergebnissen der AuPt-Nanopartikel auf planaren Saphirträgern (vgl. Kapitel 9.2). Offensichtlich hat die Partikeldichte während des Alterungsprozesses abgenommen. Es haben sich größere Agglomerate gebildet. Auf dem SiO_2 -Substrat bleibt die Partikeldichte nach wie auch vor dem künstlichen Alterungsprozess erhalten. Agglomerate wurden hier keine gebildet. Auch dieses Ergebnis ist konform mit denen für planare SiO_x -Substrate. Augenscheinlich bleibt beim Alumosilikat, einer Mischung aus Al_2O_3 und SiO_2 im Verhältnis 60 : 40, die ursprüngliche Partikeldichte erhalten. Es wurden wenn überhaupt nur geringfügig

Agglomerate gefunden. Damit scheint ein Alumosilikat auch in der Lage zu sein, die Alloy-Nanopartikel thermisch zu stabilisieren. Es muss jedoch erwähnt werden, dass die EsB-Messung hierbei nur einen optischen Hinweis geben kann. Die anderen Partikelzusammensetzungen Au_xPt_{100-x} ($x \neq 0$) führen aber zu vergleichbaren Ergebnissen.

Hiermit konnte gezeigt werden, dass auch mesoporöse Katalysatorträger mit Alloy-Partikeln mit variierenden prozentualen Zusammensetzungen beladen werden können. Diese haben ideale Voraussetzungen, um in heterogen katalysierten Reaktionen auf ihre katalytische Aktivität hin getestet zu werden.

IV Schlussfolgerungen und Perspektive

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die BCMN für die Synthese von Alloy-Nanopartikeln auf unterschiedlichen planaren und mesoporösen Trägermaterialien optimiert werden. Neben der Einstellung über die Partikelgröße und Interpartikelabstände, die hauptsächlich durch das verwendete Diblockcopolymer und die entsprechende Beladung mit Metallsalz vorgegeben sind,^{124,127} ließ sich auch die Partikelzusammensetzung einfach über die Beladung der Mizellen genau regulieren. Die so hergestellten Nanolegierungen sind darüber hinaus, entgegen der gegenwärtigen Theorien,^{98,104,105,110,202,203} bis 750 °C unter Umgebungsdruck und Luftfeuchtigkeit temperaturstabil. Durch das teilweise Einsinken der Partikel während des Tempervorgangs in die SiO_x-Schicht des Substrats konnte eine Agglomeration der Partikel verhindert werden. Alle getesteten Au_xPt_{100-x}-Partikel (x ≠ 100) wurden jedoch selbst nach siebentägigem Tempern nicht vollständig in das Substrat eingebettet. Wie die AFM-Daten belegen, liegt noch etwa ein Drittel der untersuchten Partikel über der Substratoberfläche. Damit sind die so hergestellten Nanolegierungen prädestiniert für den Einsatz als heterogene Katalysatoren. Im Gegensatz zu (bi-)metallischen Nanopartikeln, die durch die Einkapselung in anorganische Hüllen unter Ausbildung einer Kern@Schale-Struktur gegen Agglomeration auch bei hohen Temperaturen stabilisiert sind,^{7,212} ist bei dem hier vorgestellten System gewährleistet, dass die katalytisch aktiven Nanopartikel bei gleichzeitiger thermischer Stabilität gut für die Edukte zugänglich sind und der Abtransport anfallender Reaktionsprodukte gewährleistet ist.

Für die Alloy-Nanopartikel ergeben sich so mannigfaltige Einsatzmöglichkeiten. Zum Beispiel weisen bimetallische AuPt-Nanopartikel gegenüber ihren monometallischen Komponenten verbesserte katalytische Eigenschaften bei der CO-Oxidation auf.^{116,117} Die Untersuchung der hier hergestellten, auf den Katalysatorträgern stabilisierten Alloy-Nanopartikel für die Abgasnachbehandlung liegt nahe.

Für die Wirksamkeit eines Dreiwegekatalysators sind die Dispersität der katalytisch aktiven Edelmetalle (meist Pt, Pd, Rh) und die Verfügbarkeit großer, aktiver Oberflächen von entscheidender Bedeutung. Daher sind die aktiven Edelmetalle nanodispers auf einen Washcoat (anorganische Oxide) aufgebracht. In Abbildung IV- ist der Aufbau und das Funktionsprinzip eines Dreiwegekatalysators schematisch dargestellt.

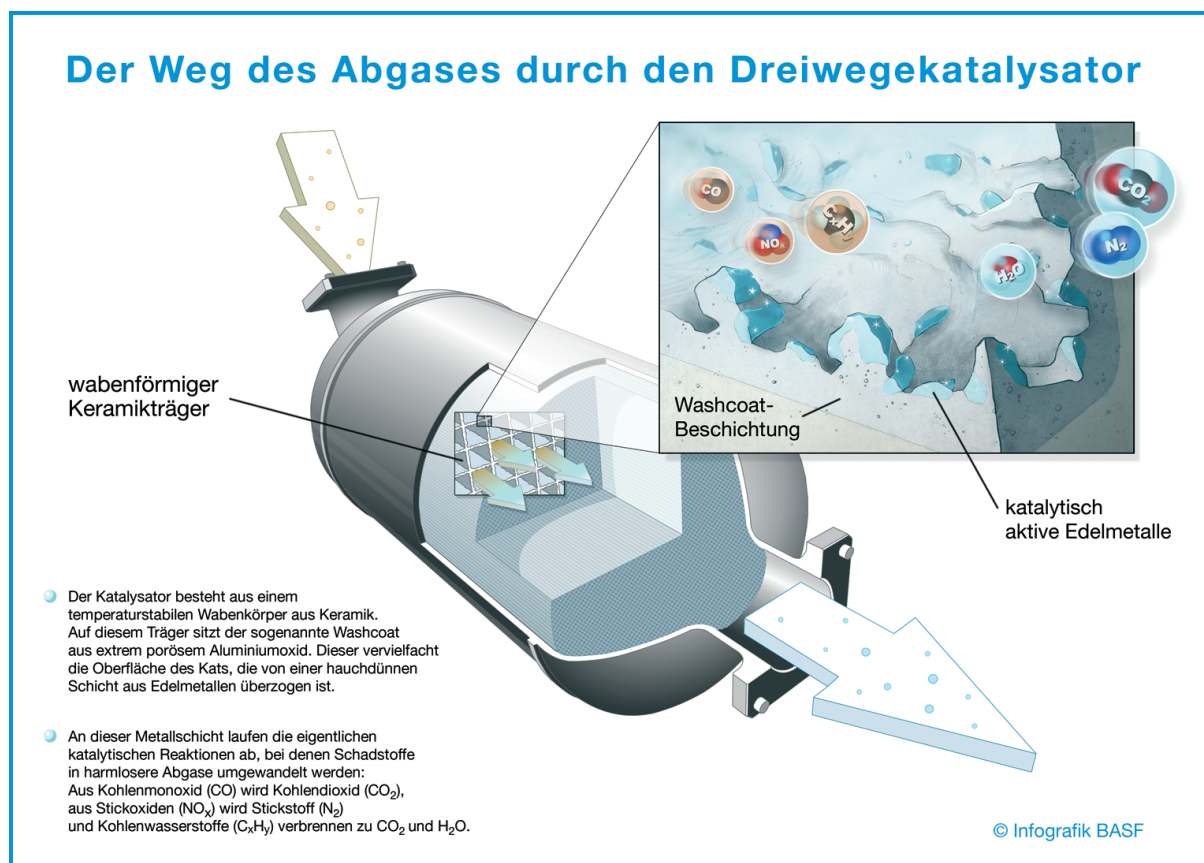


Abbildung IV-1: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines Dreiwegekatalysators. Übernommen von Lit.²¹³

Die im Fahrbetrieb auftretenden hohen Temperaturen können durch Sinterprozesse eine irreversible Agglomeration der katalytisch aktiven Nanopartikel im Abgaskatalysator bewirken, wodurch die katalytische Aktivität abnimmt.²¹⁴ Die auf den mesoporösen Trägern aufgebracht, thermisch stabilen Alloy-Nanopartikel könnten hier ihr potential entfalten und darüber hinaus kann so eine Kostenreduktion durch das Einsparen teurer Edelmetalle erzielt werden.

Neben der Abgasnachbehandlung kommen noch unzählige weitere Anwendungen für die Alloy-Nanopartikel in Frage wie zum Beispiel organische Synthesen, (selektive) Hydrierungen oder Brennstoffzellen.^{205,215,216} Hierbei können die Partikelgrößen und Partikelzusammensetzungen der katalytisch aktiven Spezies relativ einfach an die Anforderungen angepasst werden.

Die (bi-)metallischen Nanopartikeln sind nicht nur potentielle Kandidaten als reale Katalysatoren, sondern die mit einem regelmäßigen Muster strukturierten, planaren Substrate können auch dabei helfen Ostwaldreifung und Agglomeration zu verstehen, da die Änderung der Partikelanordnung in situ verfolgt werden kann. Darüber hinaus können sie helfen, theoretische Modelle über die Vorgänge, die an der Grenzfläche zwischen Nanopartikeln und Substratoberfläche ablaufen, zu verstehen.

Sinnvoll ist sicherlich auch die Erweiterung des bimetallicen Partikelsystems um ein weiteres Metall (z.B. Cobalt oder Eisen) auf ein trimetallics System. Diese ternären Alloy-Nanopartikel weisen ebenfalls gute katalytische Eigenschaften auf und der Plattingehalt könnte so in den Katalysatoren weiter gesenkt werden.²¹⁷⁻²²⁰

V Literaturverzeichnis

1. Schüth, F. Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie. *Chem. Unserer Zeit* **40**, 92–103 (2006).
2. Zahmakiran, M. & Ozkar, S. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. *Nanoscale* **3**, 3462–3481 (2011).
3. Cuenya, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* **518**, 3127–3150 (2010).
4. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8340–8347 (2003).
5. Park, J. C., Lee, H. J., Kim, J. Y., Park, K. H. & Song, H. Catalytic Hydrogen Transfer of Ketones over Ni@SiO₂ Yolk–Shell Nanocatalysts with Tiny Metal Cores. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6381–6388 (2010).
6. Lu, Y., Yin, Y., Li, Z.-Y. & Xia, Y. Synthesis and Self-Assembly of Au@SiO₂ Core–Shell Colloids. *Nano Lett.* **2**, 785–788 (2002).
7. Shi, Y.-L. & Asefa, T. Tailored core-shell-shell nanostructures: sandwiching gold nanoparticles between silica cores and tunable silica shells. *Langmuir* **23**, 9455–9462 (2007).
8. Joo, S. H. *et al.* Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions. *Green Chemistry* **12**, 743–754 (2010).
9. Ottersbach, P., Schmitz, C., Averdung, J., Heinrich, L. & Gutsch, A. Von der Höhlenmalerei zur Schlüsseltechnologie. *Chem. Unserer Zeit* **39**, 54–59 (2005).
10. Xia, Y., Rogers, J. A., Paul, K. E. & Whitesides, G. M. Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures. *Chem. Rev.* **99**, 1823–1848 (1999).
11. Porter, A. L. & Youtie, J. How interdisciplinary is nanotechnology? *J Nanopart Res* **11**, 1023–1041 (2009).
12. Fichthorn, K. & Scheffler, M. Nanophysics: A step up to self-assembly. *Nature* **429**, 617–618 (2004).
13. Buot, F. A. Mesoscopic physics and nanoelectronics: nanoscience and nanotechnology. *Physics Reports* **234**, 73–174 (1993).
14. Capasso, F., Munday, J. N., Iannuzzi, D. & Chan, H. B. Casimir forces and quantum electrodynamic torques: Physics and nanomechanics. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of* **13**, 400–414 (2007).
15. Wouters, D. & Schubert, U. S. Nanolithography and Nanochemistry: Probe-Related Patterning Techniques and Chemical Modification for Nanometer-Sized Devices. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2480–2495 (2004).
16. Ozin, G. A. Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions. *Adv Mater* **4**, 612–649 (1992).
17. Kovalenko, A. & Blinov, N. Multiscale methods for nanochemistry and biophysics in solution. *Journal of Molecular Liquids* **164**, 101–112 (2011).
18. Hellmich, W., Pelargus, C., Leffhalm, K., Ros, A. & Anselmetti, D. Single cell manipulation, analytics, and label-free protein detection in microfluidic devices for systems nanobiology. *Electrophoresis* **26**, 3689–3696 (2005).
19. Doktycz, M. J. & Simpson, M. L. Nano-enabled synthetic biology. *Mol. Syst. Biol.* **3**, 125 (2007).
20. Salata, O. V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. *J Nanobiotechnol* **2**, 3 (2004).
21. Riehemann, K. *et al.* Nanomedicine—challenge and perspectives. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 872–897 (2009).
22. Sanhai, W. R., Sakamoto, J. H., Canady, R. & Ferrari, M. Seven challenges for nanomedicine. *Nature Nanotech* **3**, 242–244 (2008).
23. Farokhzad, O. C. & Langer, R. Nanomedicine: developing smarter therapeutic and diagnostic modalities. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **58**, 1456–1459 (2006).
24. Schulz, M. J., Kelkar, A. D. & Sundaresan, M. J. Nanoengineering Of Structural, Functional And Smart Materials. (2005).
25. Rieth, M. Nano-Engineering in Science and Technology. *Series on the Foundations*

- of Natural Science and Technology* **6**, (2003).
26. Whitesides, G. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small* **1**, 172–179 (2005).
 27. Emerich, D. F. & Thanos, C. G. Nanotechnology and medicine. *Expert Opin Biol Ther* **3**, 655–663 (2003).
 28. Ramsden, J. Nanotechnology: An Introduction. *Elsevier* (2011).
 29. Dresselhaus, M. S. & Araujo, P. T. Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene. *ACS Nano* **4**, 6297–6302 (2010).
 30. nano.DE-Report 2011. *Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)* 1–97 (2011).
 31. Winnacker, K. Chemische Technik. *Wiley VCH, Weinheim* (2004).
 32. Bell, A. T. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. *Science* **299**, 1688–1691 (2003).
 33. Schlögl, R. & Abd Hamid, S. B. Nanocatalysis: mature science revisited or something really new? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 1628–1637 (2004).
 34. Somorjai, G. A. & Borodko, Y. G. Research in nanosciences—Great opportunity for catalysis science. *Catal Lett* **76**, 1–5 (2001).
 35. Behr, A. Angewandte Homogene Katalyse. *Wiley VCH, Weinheim* (2008).
 36. Gladysz, J. A. Recoverable catalysts. Ultimate goals, criteria of evaluation, and the green chemistry interface. *Pure and Applied Chemistry* **73**, 1319–1324 (2001).
 37. Gladysz, J. A. Introduction: Recoverable Catalysts and Reagents—Perspective and Prospective. *Chem. Rev.* **102**, 3215–3216 (2002).
 38. Astruc, D., Lu, F. & Aranzaes, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **44**, 7852–7872 (2005).
 39. Astruc, D. Nanoparticles and Catalysis. *Wiley VCH, Weinheim* (2007).
 40. Goesmann, H. & Feldmann, C. Nanopartikel-Funktionsmaterialien. *Angew. Chem.* **122**, 1402–1437 (2010).
 41. Moshfegh, A. Z. Nanoparticle catalysts. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 233001 (2009).
 42. Alsfasser, R., Riedel, E. & Meyer, H. J. Moderne Anorganische Chemie. *Walter de Gruyter, Berlin* (2007).
 43. Benedetti, A. *et al.* The influence of a second metal component (Cu, Sn, Fe) on Pd/SiO₂ activity in the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene. *Catal Lett* **10**, 215–223 (1991).
 44. Piccolo, L. & Henry, C. R. NO–CO reaction kinetics on Pd/MgO model catalysts: morphology and support effects. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **167**, 181–190 (2001).
 45. Li, Y., Hong, X. M., Collard, D. M. & El-Sayed, M. A. Suzuki Cross-Coupling Reactions Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Aqueous Solution. *Org. Lett.* **2**, 2385–2388 (2000).
 46. Hammer, B. & Norskov, J. K. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature* **376**, 238–240 (1995).
 47. Bond, G. C. & Thompson, D. T. Catalysis by Gold. *Catalysis Reviews* **41**, 319–388 (1999).
 48. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. & Yamada, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chemistry Letters* 405–408 (1987).
 49. Astruc, D., Lu, F. & Aranzaes, J. R. Nanopartikel als regenerierbare Katalysatoren: an der Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse. *Angew. Chem.* **117**, 8062–8083 (2005).
 50. Haruta, M. Catalysis: Gold rush. *Nature* **437**, 1098–1099 (2005).
 51. Huang, J. *et al.* Propene epoxidation with dioxygen catalyzed by gold clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7862–7866 (2009).
 52. Cortie, M. & Van der Lingen, E. Catalytic gold nanoparticles. *Materials Forum* **26**, 1–14 (2002).
 53. Sardar, R., Funston, A. M., Mulvaney, P. & Murray, R. W. Gold nanoparticles: past, present, and future. *Langmuir* **25**, 13840–13851 (2009).

54. Zhou, X., Xu, W., Liu, G., Panda, D. & Chen, P. Size-Dependent Catalytic Activity and Dynamics of Gold Nanoparticles at the Single-Molecule Level. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 138–146 (2010).
55. Haruta, M. When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *Chem. Record* **3**, 75–87 (2003).
56. Kliewer, C. J. *et al.* Furan hydrogenation over Pt(111) and Pt(100) single-crystal surfaces and Pt nanoparticles from 1 to 7 nm: a kinetic and sum frequency generation vibrational spectroscopy study. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13088–13095 (2010).
57. An, K., Alayoglu, S., Ewers, T. & Somorjai, G. A. Colloid chemistry of nanocatalysts: A molecular view. *Journal of Colloid and Interface Science* **373**, 1–13 (2012).
58. Cortie, M. The weird world of nanoscale gold. *Gold Bull* **37**, 12–19 (2004).
59. Sepeur, S. Nanotechnologie. *Vincentz Network GmbH* (2008).
60. Taylor, H. S. A theory of the catalytic surface. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **108**, 105–111 (1925).
61. Zambelli, T., Wintterlin, J., Trost, J. & Ertl, G. Identification of the Active-Sites of a Surface-Catalyzed Reaction. *Science* **273**, 1688–1690 (1996).
62. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: nanoparticle shape dependence and stability. *J. Phys. Chem. B* **109**, 12663–12676 (2005).
63. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Effect of colloidal nanocatalysis on the metallic nanoparticle shape: the Suzuki reaction. *Langmuir* **21**, 2027–2033 (2005).
64. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Lett.* **4**, 1343–1348 (2004).
65. Narayanan, R. & El-Sayed, M. A. Effect of Nanocatalysis in Colloidal Solution on the Tetrahedral and Cubic Nanoparticle SHAPE: Electron-Transfer Reaction Catalyzed by Platinum Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **108**, 5726–5733 (2004).
66. Wang, Z. L., Ahmad, T. S. & El-Sayed, M. A. Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes. *Surface Science* **380**, 302–310 (1997).
67. Narayanan, R., Tabor, C. & El-Sayed, M. A. Can the observed changes in the size or shape of a colloidal nanocatalyst reveal the nanocatalysis mechanism type: Homogeneous or heterogeneous? *Top Catal* **48**, 60–74 (2008).
68. Xiong, Y., Wiley, B. J. & Xia, Y. Nanokristalle mit ungewöhnlichen Formen – eine vielversprechende Katalysatorklasse. *Angew. Chem.* **119**, 7291–7293 (2007).
69. Somorjai, G. A. & Blakely, D. W. Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces. *Nature* **258**, 580–583 (1975).
70. Alayoglu, S., Aliaga, C., Sprung, C. & Somorjai, G. A. Size and Shape Dependence on Pt Nanoparticles for the Methylcyclopentane/Hydrogen Ring Opening/Ring Enlargement Reaction. *Catal Lett* **141**, 914–924 (2011).
71. Schüth, F. Neue Materialien für die Heterogene Katalyse. *Chemie Ingenieur Technik* **77**, 1399–1416 (2005).
72. Serp, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Applied Catalysis A: General* **253**, 337–358 (2003).
73. Li, W. Z. *et al.* Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell. *Carbon* **40**, 791–794 (2002).
74. Corma, A., Garcia, H. & Leyva, A. Catalytic activity of palladium supported on single wall carbon nanotubes compared to palladium supported on activated carbon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **230**, 97–105 (2005).
75. Schubert, M. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis* **197**, 113–122 (2001).
76. Zhu, H. *et al.* Low-temperature CO oxidation on Au/fumed SiO₂-based catalysts prepared from Au(en)₂Cl₃ precursor. *Applied Catalysis A: General* **326**, 89–99 (2007).
77. Comotti, M., Li, W.-C., Spliethoff, B. & Schüth, F. Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 917–924 (2006).

78. Gucci, L. *et al.* Gold nanoparticles deposited on SiO₂/Si100: correlation between size, electron structure, and activity in CO oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4332–4337 (2003).
79. Okumura, M. *et al.* Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂. *Catal Lett* **51**, 53–58 (1998).
80. Turner, M. *et al.* Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. *Nature* **454**, 981–983 (2008).
81. Shaikhutdinov, S. K., Meyer, R., Naschitzki, M., Bäumer, M. & Freund, H. J. Size and Support Effects for CO Adsorption on Gold Model Catalysts. *Catal Lett* **86**, 211–219 (2003).
82. Winans, R. E. *et al.* Thermal Stability of Supported Platinum Clusters Studied by in Situ GISAXS. *J. Phys. Chem. B* **108**, 18105–18107 (2004).
83. Kung, M. C., Davis, R. J. & Kung, H. H. Understanding Au-catalyzed low-temperature CO oxidation. *J. Phys. Chem. C* **111**, 11767–11775 (2007).
84. Hashmi, A. S. K. & Hutchings, G. J. Gold catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45**, 7896–7936 (2006).
85. Haruta, M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH* **6**, 102–115 (2002).
86. Bernal, S. *et al.* Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal–support interaction effect. *Catalysis Today* **77**, 385–406 (2003).
87. van Bokhoven, J. A. *et al.* Activation of Oxygen on Gold/Alumina Catalysts: In Situ High-Energy-Resolution Fluorescence and Time-Resolved X-ray Spectroscopy. *Angew. Chem.* **118**, 4767–4770 (2006).
88. Laursen, S. & Linic, S. Oxidation catalysis by oxide-supported Au nanostructures: the role of supports and the effect of external conditions. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 026101 (2006).
89. Remediakis, I. N., Lopez, N. & Norskov, J. K. CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies. *Applied Catalysis A: General* **291**, 13–20 (2005).
90. Croy, J. R. *et al.* Support Dependence of MeOH Decomposition Over Size-Selected Pt Nanoparticles. *Catal Lett* **119**, 209–216 (2007).
91. Ferrando, R., Jellinek, J. & Johnston, R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.* **108**, 845–910 (2008).
92. Sinfelt, J. H. Structure of bimetallic clusters. *Acc. Chem. Res.* **20**, 134–139 (1987).
93. Zhou, S., McIlwrath, K., Jackson, G. & Eichhorn, B. Enhanced CO tolerance for hydrogen activation in Au-Pt dendritic heteroaggregate nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1780–1781 (2006).
94. Okamoto, H. & Massalski, T. B. The Au–Pt (Gold-Platinum) system. *JPE* **6**, 46–56 (1985).
95. Bond, G. C. The Electronic Structure of Platinum-Gold Alloy Particles. *Platinum Metals Review* **51**, 63–68 (2007).
96. Tsong, T. T., Ng, Y. S. & McLane, S. B. Surface segregation of a Pt–Au alloy: An atom-probe field ion microscope investigation. *J. Chem. Phys.* **73**, 1464–1468 (1980).
97. Jiang, Q. & Lu, H. M. Size dependent interface energy and its applications. *Surface Science Reports* **63**, 427–464 (2008).
98. Xiao, S. *et al.* Size effect on alloying ability and phase stability of immiscible bimetallic nanoparticles. *Eur. Phys. J. B* **54**, 479–484 (2006).
99. Henglein, A. Preparation and Optical Absorption Spectra of Au_{core}Pt_{shell} and Pt_{core}Au_{shell} Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **104**, 2201–2203 (2000).
100. Belloni, J., Mostafavi, M., Remita, H., Marignier, J.-L. & Delcourt, M.-O. Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids. *New J. Chem.* **22**, 1239–1255 (1998).
101. Liz-Marzan, L. M. & Philipse, A. P. Stable hydrosols of metallic and bimetallic nanoparticles immobilized on imogolite fibers. *J. Phys. Chem.* **99**, 15120–15128 (1995).
102. Liu, P. & Ding, J. Fabrication of micro-nano hybrid patterns on a solid surface.

- Langmuir* **26**, 492–497 (2010).
103. Luo, J. *et al.* Phase Properties of Carbon-Supported Gold–Platinum Nanoparticles with Different Bimetallic Compositions. *Chem. Mater* **17**, 3086–3091 (2005).
 104. Braidy, N., Purdy, G. R. & Botton, G. A. Equilibrium and stability of phase-separating Au–Pt nanoparticles. *Acta Materialia* **56**, 5972–5983 (2008).
 105. Wanjala, B. N., Luo, J., Fang, B., Mott, D. & Zhong, C.-J. Gold-platinum nanoparticles: alloying and phase segregation. *J. Mater. Chem.* **21**, 4012–4020 (2010).
 106. Brown, B., Wolter, S. D., Stoner, B. R. & Glass, J. T. Alloying Effects of Cosputtered Gold–Platinum Thin Films on the Oxygen Reduction Reaction in Acidic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **155**, B852 (2008).
 107. Irissou, E., Laplante, F., Garbarino, S., Chaker, M. & Guay, D. Structural and electrochemical characterization of metastable PtAu bulk and surface alloys prepared by crossed-beam pulsed laser deposition. *J. Phys. Chem. C* **114**, 2192–2199 (2010).
 108. Habrioux, A. *et al.* Structural and electrochemical studies of Au–Pt nanoalloys. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 3573–3579 (2009).
 109. Senthil Kumar, S. & Phani, K. L. N. Exploration of unalloyed bimetallic Au–Pt/C nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* **187**, 19–24 (2009).
 110. Wanjala, B. N. *et al.* Nanoscale Alloying, Phase-Segregation, and Core–Shell Evolution of Gold–Platinum Nanoparticles and Their Electrocatalytic Effect on Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Mater* **22**, 4282–4294 (2010).
 111. Maye, M. M. *et al.* Electrocatalytic reduction of oxygen: Gold and gold-platinum nanoparticle catalysts prepared by two-phase protocol. *Gold Bulletin* **37**, 217–223 (2004).
 112. Dimitratos, N., Porta, F., Prati, L. & Villa, A. Synergetic effect of platinum or palladium on gold catalyst in the selective oxidation of D-sorbitol. *Catal Lett* **99**, 181–185 (2005).
 113. Fraissard, J., Gerda, V., Patrylak, K. I. & Voloshyna, Y. G. Isomerization of hexane on PtAu nanoparticles supported on zeolites. *Catalysis Today* **122**, 338–340 (2007).
 114. Zhang, Y., Cattrall, R. W., McKelvie, I. D. & Kolev, S. D. Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters. *Gold Bulletin* **44**, 145–153 (2011).
 115. Promoting effect of Au on CO oxidation kinetics in Au–Pt nanoparticlessupported on SiO₂. 1–1 (2012).
 116. Auten, B. J., Lang, H. & Chandler, B. D. Dendrimer templates for heterogeneous catalysts: Bimetallic Pt–Au nanoparticles on oxide supports. *Applied Catalysis B: Environmental* **81**, 225–235 (2008).
 117. Lang, H., Maldonado, S., Stevenson, K. J. & Chandler, B. D. Synthesis and Characterization of Dendrimer Templated Supported Bimetallic Pt–Au Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12949–12956 (2004).
 118. Mihut, C., Descorme, C., Duprez, D. & Amiridis, M. D. Kinetic and Spectroscopic Characterization of Cluster-Derived Supported Pt–Au Catalysts. *Journal of Catalysis* **212**, 125–135 (2002).
 119. Bus, E. & van Bokhoven, J. A. Electronic and geometric structures of supported platinum, gold, and platinum-gold catalysts. *J. Phys. Chem. C* **111**, 9761–9768 (2007).
 120. Luo, M.-F. *et al.* Active Alloying of Au with Pt in Nanoclusters Supported on a Thin Film of Al₂O₃/NiAl(100). *J. Phys. Chem. C* **113**, 21054–21062 (2009).
 121. Doherty, R. P. *et al.* On the promoting effect of Au on CO oxidation kinetics of Au–Pt bimetallic nanoparticles supported on SiO₂: An electronic effect? *Journal of Catalysis* **287**, 102–113 (2012).
 122. Tada, H. *et al.* Au-Core/Pt-Shell Bimetallic Cluster-Loaded TiO₂. 1. Adsorption of Organosulfur Compound. *J. Phys. Chem. B* **106**, 8714–8720 (2002).
 123. Watson, R., Davenport, J. & Weinert, M. Linear augmented Slater-type-orbital study of Au-5d-transition-metal alloying. *Phys. Rev., B Condens. Matter* **35**, 508–518

- (1987).
124. Glass, R., Möller, M. & Spatz, J. P. Block copolymer micelle nanolithography. *Nanotechnology* **14**, 1153 (2003).
 125. Lohmueller, T., Bock, E. & Spatz, J. P. Synthesis of Quasi-Hexagonal Ordered Arrays of Metallic Nanoparticles with Tuneable Particle Size. *Adv Mater* **20**, 2297–2302 (2008).
 126. Arnold, M. *et al.* Induction of Cell Polarization and Migration by a Gradient of Nanoscale Variations in Adhesive Ligand Spacing. *Nano Lett.* **8**, 2063–2069 (2008).
 127. Lohmüller, T. *et al.* Nanopatterning by block copolymer micelle nanolithography and bioinspired applications. *Biointerphases* **6**, MR1–12 (2011).
 128. Spatz, J. P. *et al.* Ordered deposition of inorganic clusters from micellar block copolymer films. *Langmuir* **16**, 407–415 (2000).
 129. Spatz, J. P. *et al.* A Combined Top–Down/Bottom–Up Approach to the Microscopic Localization of Metallic Nanodots. *Adv Mater* **14**, 1827–1832 (2002).
 130. Park, M., Harrison, C., Chaikin, P. M., Register, R. A. & Adamson, D. H. Block copolymer lithography: periodic arrays of $\sim 10^{11}$ holes in 1 square centimeter. *Science* **276**, 1401–1404 (1997).
 131. Hamley, I. W. Nanostructure fabrication using block copolymers. *Nanotechnology* **14**, R39–R54 (2003).
 132. Bhushan, B. Springer Handbook of Nanotechnology. *Springer-Verlag, Berlin* (2004).
 133. Glass, R. *et al.* Block copolymer micelle nanolithography on non-conductive substrates. *New J. Phys.* **6**, 101–101 (2004).
 134. Kruss, S., Erpenbeck, L., Schön, M. P. & Spatz, J. P. Circular, nanostructured and biofunctionalized hydrogel microchannels for dynamic cell adhesion studies. *Lab on a Chip* **12**, 3285–3289 (2012).
 135. Kästle, G. *et al.* Micellar nanoreactors—preparation and characterization of hexagonally ordered arrays of metallic nanodots. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 853–861 (2003).
 136. Aizawa, M. & Buriak, J. M. Block Copolymer-Templated Chemistry on Si, Ge, InP, and GaAs Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8932–8933 (2005).
 137. Ethirajan, A. *et al.* A Micellar Approach to Magnetic Ultrahigh-Density Data-Storage Media: Extending the Limits of Current Colloidal Methods. *Adv Mater* **19**, 406–410 (2007).
 138. Wilcoxon, J. P. & Abrams, B. L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1162–1194 (2006).
 139. Mbenkum, B. N., Díaz-Ortiz, A., Gu, L., van Aken, P. A. & Schütz, G. Expanding Micelle Nanolithography to the Self-Assembly of Multicomponent Core–Shell Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10671–10673 (2010).
 140. Kruss, S., Srot, V., van Aken, P. A. & Spatz, J. P. Au–Ag Hybrid Nanoparticle Patterns of Tunable Size and Density on Glass and Polymeric Supports. *Langmuir* **28**, 1562–1568 (2012).
 141. Bates, F. S. & Fredrickson, G. H. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525–557 (1990).
 142. Izzo, D. & Marques, C. M. Formation of micelles of diblock and triblock copolymers in a selective solvent. *Macromolecules* **26**, 7189–7194 (1993).
 143. Bates, F. S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science* **251**, 898–905 (1991).
 144. Flory, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* **9**, 660–660 (1941).
 145. Shultz, A. R. & Flory, P. J. Phase Equilibria in Polymer–Solvent Systems¹, 2. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4760–4767 (1952).
 146. Fredrickson, G. H., Liu, A. J. & Bates, F. S. Entropic corrections to the Flory-Huggins theory of polymer blends: architectural and conformational effects. *Macromolecules* **27**, 2503–2511 (1994).
 147. Rubinstein, M. & Colby, R. Polymer physics. *Oxford* (2003).
 148. Spatz, J. P., Sheiko, S. & Möller, M. Ion-stabilized block copolymer micelles: film formation and intermicellar interaction. *Macromolecules* **29**, 3220–3226 (1996).
 149. Leibler, L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*

- 13**, 1602–1617 (1980).
150. Park, C., Yoon, J. & Thomas, E. L. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer* **44**, 6725–6760 (2003).
151. Hamley, I. W. Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons* (2005).
152. Hanarp, P., Sutherland, D. S., Gold, J. & Kasemo, B. Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **214**, 23–36 (2003).
153. Möller, M. & Lenz, R. W. Poly(2-vinylpyridine) block copolymers. Phase separation and electric conductivity of iodine complexes. *Makromol. Chem.* **190**, 1153–1168 (1989).
154. Gao, Z. & Eisenberg, A. A model of micellization for block copolymers in solutions. *Macromolecules* **26**, 7353–7360 (1993).
155. Israelachvili, J. Self-assembly in two dimensions: surface micelles and domain formation in monolayers. *Langmuir* **10**, 3774–3781 (1994).
156. Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces. *Academic Press* (2011).
157. Spatz, J. P., Roescher, A., Sheiko, S., Krausch, G. & Möller, M. Noble metal loaded block ionomers: micelle organization, adsorption of free chains and formation of thin films. *Adv Mater* **7**, 731–735 (1995).
158. Spatz, J. P., Mößmer, S. & Möller, M. Mineralization of gold nanoparticles in a block copolymer microemulsion. *Chemistry—A European Journal* **2**, 1552–1555 (2006).
159. Mößmer, S. *et al.* Solution Behavior of Poly(styrene)-b lock-poly(2-vinylpyridine) Micelles Containing Gold Nanoparticles. *Macromolecules* **33**, 4791–4798 (2000).
160. Li, Z. *et al.* Self-Ordering of Diblock Copolymers from Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10892–10893 (1996).
161. Kralchevsky, P. A. *et al.* Formation of two-dimensional colloid crystals in liquid films under the action of capillary forces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **6**, A395 (1999).
162. Aizenberg, J., Braun, P. & Wiltzius, P. Patterned colloidal deposition controlled by electrostatic and capillary forces. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2997–3000 (2000).
163. Zhou, Z., Li, Q. & Zhao, X. S. Evolution of interparticle capillary forces during drying of colloidal crystals. *Langmuir* **22**, 3692–3697 (2006).
164. Spatz, J. P., Roescher, A. & Möller, M. Gold nanoparticles in micellar Poly(styrene)-b-Poly(ethylene oxide) Films - Size and Interparticle Distance Control in Monoparticulate Films. *Adv. Mater.* **8**, 337–340 (1996).
165. Bansmann, J. *et al.* Controlling the interparticle spacing of Au-salt loaded micelles and Au nanoparticles on flat surfaces. *Langmuir* **23**, 10150–10155 (2007).
166. Förster, S. & Plantenberg, T. From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**, 688–714 (2002).
167. Glass, R. *et al.* Micro-Nanostructured Interfaces Fabricated by the Use of Inorganic Block Copolymer Micellar Monolayers as Negative Resist for Electron-Beam Lithography. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 569–575 (2003).
168. Krishnamoorthy, S., Pugin, R., Brugger, J., Heinzelmann, H. & Hinderling, C. Tuning the Dimensions and Periodicities of Nanostructures Starting from the Same Polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) Diblock Copolymer. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1469–1475 (2006).
169. Darhuber, A. A., Troian, S. M., Davis, J. M., Miller, S. M. & Wagner, S. Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces. *J. Appl. Phys.* **88**, 5119–5126 (2000).
170. Darhuber, A. A., Troian, S. M., Miller, S. M. & Wagner, S. Morphology of liquid microstructures on chemically patterned surfaces. *J. Appl. Phys.* **87**, 7768 (2000).
171. Lohmüller, T. Nanostructured Functional Materials. *Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg* 1–139 (2008).
172. Hirschfeld-Warneken, V. C. *et al.* Cell adhesion and polarisation on molecularly defined spacing gradient surfaces of cyclic RGDfK peptide patches. *Eur. J. Cell Biol.* **87**, 743–750 (2008).
173. Polleux, J. *et al.* Benzyl alcohol and block copolymer micellar lithography: a versatile route to assembling gold and in situ generated titania nanoparticles into uniform

- binary nanoarrays. *ACS Nano* **5**, 6355–6364 (2011).
174. Aydin, D. *et al.* Polymeric Substrates with Tunable Elasticity and Nanoscopically Controlled Biomolecule Presentation. *Langmuir* **26**, 15472–15480 (2010).
175. Graeter, S. V. *et al.* Mimicking Cellular Environments by Nanostructured Soft Interfaces. *Nano Lett.* **7**, 1413–1418 (2007).
176. Wolfram, T., Belz, F., Schoen, T. & Spatz, J. P. Site-specific presentation of single recombinant proteins in defined nanoarrays. *Biointerphases* **2**, 44–48 (2007).
177. Aydin, D. *et al.* Micro-Nanostructured Protein Arrays: A Tool for Geometrically Controlled Ligand Presentation. *Small* **5**, 1014–1018 (2009).
178. Lohmüller, T., Helgert, M., Sundermann, M., Brunner, R. & Spatz, J. P. Biomimetic Interfaces for High-Performance Optics in the Deep-UV Light Range. *Nano Lett.* **8**, 1429–1433 (2008).
179. Abes, J. I., Cohen, R. E. & Ross, C. A. Block-copolymer-templated synthesis of iron, iron–cobalt, and cobalt–nickel alloy nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C* **23**, 641–650 (2003).
180. Boyen, H.-G. *et al.* Electronic and Magnetic Properties of Ligand-Free FePt Nanoparticles. *Adv Mater* **17**, 574–578 (2005).
181. Nicolais, L. & Carotenuto, G. Metal-Polymer Nanocomposites. (2004).
182. Gohy, J.-F. Block Copolymers II. *Adv Polymer Sci* **190**, 65–136 (2005).
183. Riess, G. Micellization of block copolymers. *Progress in Polymer Science* **28**, 1107–1170 (2003).
184. Reichardt, C. & Welton, T. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. *Wiley VCH, Weinheim* (2011).
185. Bock, E. Deposition and Growth of Various Nanomaterials at Nanostructured Interfaces. *Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg* 1–147 (2008).
186. Atanasov, I. & Hou, M. Equilibrium ordering properties of Au–Pd alloys and nanoalloys. *Surface Science* **603**, 2639–2651 (2009).
187. Xu, J. *et al.* Biphasic Pd–Au Alloy Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10398–10406 (2010).
188. Park, J. Y., Zhang, Y., Grass, M., Zhang, T. & Somorjai, G. A. Tuning of Catalytic CO Oxidation by Changing Composition of Rh–Pt Bimetallic Nanoparticles. *Nano Lett.* **8**, 673–677 (2008).
189. Kobayashi, H. *et al.* Atomic-Level Pd–Pt Alloying and Largely Enhanced Hydrogen-Storage Capacity in Bimetallic Nanoparticles Reconstructed from Core/Shell Structure by a Process of Hydrogen Absorption/Desorption. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5576–5577 (2010).
190. Huang, R., Wen, Y.-H., Zhu, Z.-Z. & Sun, S.-G. Pt–Pd Bimetallic Catalysts: Structural and Thermal Stabilities of Core–Shell and Alloyed Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **116**, 8664–8671 (2012).
191. Dhepe, P. L., Fukuoka, A. & Ichikawa, M. Novel fabrication and catalysis of nanostructured Rh and RhPt alloy particles occluded in ordered mesoporous silica templates using supercritical carbon dioxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5565–5573 (2003).
192. Arenas-Alatorre, J., Avalos-Borja, M. & Díaz, G. Microstructural characterization of bimetallic Ni–Pt catalysts supported on SiO₂. *Applied Surface Science* **189**, 7–17 (2002).
193. Petkov, V. *et al.* Pt–Au alloying at the nanoscale. *Nano Lett.* **12**, 4289–4299 (2012).
194. Mbenkum, B. N. *et al.* Low-Temperature Growth of Silicon Nanotubes and Nanowires on Amorphous Substrates. *ACS Nano* **4**, 1805–1812 (2010).
195. Karakouz, T., Maoz, B. M., Lando, G., Vaskevich, A. & Rubinstein, I. Stabilization of Gold Nanoparticle Films on Glass by Thermal Embedding. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 978–987 (2011).
196. Karakouz, T. *et al.* Mechanism of morphology transformation during annealing of nanostructured gold films on glass. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2013).
197. Chen, M. Morphology and sintering of Pt crystallites on amorphous SiO₂. *Journal of Catalysis* **55**, 348–360 (1978).
198. Yu, R., Song, H., Zhang, X. & Yang, P. Thermal wetting of platinum nanocrystals on

- silica surface. *J. Phys. Chem. B* **109**, 6940–6943 (2005).
199. Hu, X. & Cahill, D. Burrowing of Pt nanoparticles into SiO during ion-beam irradiation. *J. Appl. Phys.* (2002).
200. Deal, B. E. & Grove, A. S. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.* **36**, 3770 (1965).
201. Vesnin, Y. I. & Shubin, Y. V. The equilibrium decomposition of Au-Pt solid solutions. *Journal of the Less Common Metals* **142**, 213–219 (1988).
202. Liu, H. B., Pal, U. & Ascencio, J. A. Thermodynamic Stability and Melting Mechanism of Bimetallic Au–Pt Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **112**, 19173–19177 (2008).
203. Malis, O. *et al.* Low-temperature phase and morphology transformations in noble metal nanocatalysts. *Nanotechnology* **22**, 025701 (2010).
204. Yin, J. *et al.* Nanoscale alloying effect of gold-platinum nanoparticles as cathode catalysts on the performance of a rechargeable lithium-oxygen battery. *Nanotechnology* **23**, 305404 (2012).
205. Zhong, C.-J. *et al.* Fuel cell technology: nano-engineered multimetallic catalysts. *Energy Environ. Sci.* **1**, 454–466 (2008).
206. Mott, D. *et al.* Synergistic activity of gold-platinum alloy nanoparticle catalysts. *Catalysis Today* **122**, 378–385 (2007).
207. Raab, C. G. & Lercher, J. A. Activity and selectivity of NiPt/SiO₂ catalysts for hydrogenation of crotonaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis* **75**, 71–79 (1992).
208. Cheng, F., Ma, H., Li, Y. & Chen, J. Ni_{1-x}Pt_x (x= 0–0.12) Hollow Spheres as Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane. *Inorg. Chem.* **46**, 788–794 (2007).
209. Kaila, R. K. *et al.* Zirconia-supported bimetallic RhPt catalysts: Characterization and testing in autothermal reforming of simulated gasoline. *Applied Catalysis B: Environmental* **84**, 223–232 (2008).
210. Kowal, A. *et al.* Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nat Mater* **8**, 325–330 (2009).
211. Ligenza, J. R. & Spitzer, W. G. The mechanisms for silicon oxidation in steam and oxygen. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **14**, 131–136 (1960).
212. Jiang, H.-L. *et al.* Bimetallic Au-Ni nanoparticles embedded in SiO₂ nanospheres: synergetic catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Chemistry–A European Journal* **16**, 3132–3137 (2010).
213. Böhme, C. Die Karriere des Autokatalysators. *Wissenschaft populär - Ein Infoservice der BASF P* **121/07**, 1–4 (2007).
214. Nishihata, Y. *et al.* Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature* **418**, 164–167 (2002).
215. Corma, A. & Garcia, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2096–2126 (2008).
216. Zhong, C.-J. *et al.* Nanostructured catalysts in fuel cells. *Nanotechnology* **21**, 062001 (2010).
217. Wanjala, B. N. *et al.* Design of Ternary Nanoalloy Catalysts: Effect of Nanoscale Alloying and Structural Perfection on Electrocatalytic Enhancement. *Chem. Mater* **24**, 4283–4293 (2012).
218. Luo, J. *et al.* Design and electrochemical characterization of ternary alloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **688**, 196–206 (2013).
219. Wang, C. *et al.* Rational Development of Ternary Alloy Electrocatalysts. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1668–1673 (2012).
220. Yang, L. *et al.* Role of support-nanoalloy interactions in the atomic-scale structural and chemical ordering for tuning catalytic sites. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15048–15060 (2012).

VI Anhang

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Vollständiger Name (engl.)
ACS	American Chemical Society
A/V-Verhältnis	Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis
AFM	Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)
BCMN	Mizellare Blockcopolymer Nanolithographie
BF	Hellfeld (bright field)
CMC	Kritische Mizellbildungskonzentration (critical micelle concentration)
Đ	Dispersität
d	Tage
DF	Dunkelfeld (dark field)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EsB-Detektor	Energieselektierte Rückstreuелеktronen-Detektor (energy selective backscattered detector)
fcc	Kubisch flächenzentriert (face centered cubic)
HAADF	Weitwinkel-Dunkelfeld (high-angle annular dark field)
h	Stunden
HRSTEM	Hochaufgelöste Rastertransmissionsmikroskopie (high-resolution scanning transmission electron microscopy)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
L	Beladungsparameter (loading parameter)

Abkürzung	Vollständiger Name (engl.)
MFC	Massendurchflussregler (mass flow controller)
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
PS	Polystyrol
PS- <i>b</i> -P2VP	Polystyrol- <i>block</i> -Poly(2-vinylpyridin)
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
SAD	Feinbereichsbeugung (selected area diffraction)
SE2-Detektor	Sekundär Elektronen 2-Detektor (Sekundär- und Rückstreuelektronen)
SiO _x /Si	Siliziumoxid/Silizium
t _R	Rührzeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
W10	Formiergas 90/10

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1-1: a) Prozentualer Anteil von inneren Atomen bzw. Oberflächenatomen in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers. Modifizierte Wiedergabe aus Lit.⁴² b) Änderung des $N_{\text{OF}}/N_{\text{ges}}$ -Verhältnisses als Funktion des Partikeldurchmessers für ein typisches fcc-Metall. Modifiziert übernommen von Moshfegh⁴¹. 11
- Abbildung 1-2: a) Reaktionsschema der sukzessiven Hydrierung von Furan. b) Selektivität für verschiedene Produkte als Funktion der Partikelgröße. Abgeändert aus K. An et al.⁵⁷ 12
- Abbildung 1-3: Gemessener Schmelzpunkt von Goldnanopartikeln als Funktion des Partikeldurchmessers. Modifiziert übernommen von Cortie⁵⁸. 13
- Abbildung 1-4: a) Reaktionsschema der Hydrierung von Methylcyclopentan mit möglichen Reaktionswegen und Produkten. b) Selektivität für verschiedene Reaktionsprodukte als Funktion der Pt-Partikelform. Modifiziert übernommen von K. An et al.⁵⁷ 15
- Abbildung 1-5: Schematische Darstellung möglicher Strukturtypen bimetallischer Nanopartikel. Modifizierte Wiedergabe von K. An. et al.⁵⁷ 17
- Abbildung 1-6: Phasendiagramm für das AuPt-System im Festkörper mit der entsprechenden Mischungslücke. Modifiziert übernommen von Lit.⁹⁴ 19
- Abbildung 2-1: Struktur der beiden blockbildenden Monomere des amphiphilen Polystyrol-block-Poly(2-vinylpyridin)-Diblockcopolymer (PS-b-P2VP). Block A ist aus x Einheiten unpolarem Polystyrol aufgebaut; Block B aus y Einheiten polarem Poly(2-vinylpyridin). 23
- Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der inversen Mizellbildung von PS-b-P2VP ab einer bestimmten Mizellbildungskonzentration (CMC, engl. „critical micelle concentration“) in Lösung. 23
- Abbildung 2-3: Bildung inverser Mizellen aus amphiphilen PS-b-P2VP-Diblock-copolymerketten in unpolaren Lösungsmitteln oberhalb der CMC. Der unpolare PS-Block formt die Mizellhülle, der P2VP-Block den Mizellkern. 24
- Abbildung 2-4: Schematische Beladung einer Mizelle mit Metallsalz (oben), Protonierung der P2VP-Einheit am Beispiel von Tetrachlorgold(III)säure (unten). 25
- Abbildung 2-5: Herstellung quasihexagonal angeordneter Nanopartikelstrukturen auf festen Trägermaterialien (schematisch). Durch Tauchbeschichtung bildet sich eine dicht gepackte Monolage aus Mizellen in quasihexagonaler Anordnung auf der Substratoberfläche. Anschließende Plasmabehandlung des Substrats entfernt die Polymermatrix und führt gleichzeitig zur Bildung eines quasihexagonalen Nanopartikelmusters. Die korrespondierenden TEM-Aufnahmen zeigen mit HAuCl_4 beladene Mizellen nach der Tauchbeschichtung (links) bzw. die fertigen Goldnanopartikel nach Plasmabehandlung auf der Substratoberfläche (rechts). 26
- Abbildung 2-6: Ausbreitung der Mizellen in Abhängigkeit der Schichtdicke des auf der Oberfläche abgeschiedenen Mizelllösungsmittelfilms und der damit verbundene Mizellkern-Mizellkern-Abstand (schematisch). 27
- Abbildung 2-7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Gold-, Platin- und Palladiumnanopartikeln vor (oben) und nach intramizellarer stromloser Metallabscheidung (unten). Übernommen von Lohmueller et al.¹²⁵ 28
- Abbildung 4-1: Schema der Synthese von bimetallischen Nanopartikeln auf festen Trägermaterialien mit der Blockcopolymeranolithographie. 37

- Abbildung 4-2: Schema der Nanostrukturierung von Mikrokolloiden und mesoporösen, pulverartigen Trägermaterialien mit Hilfe von BCMN. 41
- Abbildung 4-3: Plasmaprozessverlauf bei der Plasmabehandlung von Pulvern im Plasmasystem „Femto“. Aufgezeichnet wurden: Druck [mbar] (rot), Wasserstoffgasfluss [sccm] (blau) und Leistung des Generators [%] (grün). 42
- Abbildung 5-1: Temperaturprofil des künstlichen Alterungsprozesses. Es wird mit einer Heizrate von 10 °C/min bis auf 750 °C aufgeheizt, diese Temperatur für 7 h gehalten und anschließend passiv auf Raumtemperatur abgekühlt. 43
- Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angewendeten, quantitativen Analysemethoden und der daraus erhaltenen Informationen. 45
- Abbildung 7-1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen quasi-hexagonaler Nanopartikelmuster verschiedener Metalle auf planaren Siliziumträgern. Aus der jeweiligen toluolischen 5 mg/ml PS(1056)-b-P2VP(495)-Lösung mit den in Klammern angegebenen Metallsalzen und entsprechenden Beladungen L erhaltenen Nanopartikel nach 45 min W10-Plasmabehandlung. Die Retraktionsgeschwindigkeit war bei allen Tauchbeschichtungen $v = 16$ mm/min. 49
- Abbildung 7-2: TEM-Aufnahmen monomizellarer Filme aus PS(1056)-b-P2VP(495) von in Toluol gebildeten Mizellen, die mit $L = 0,5$ H₂AuCl₄ (links) bzw. $L = 0,5$ H₂PtCl₆ (rechts) beladen sind. 50
- Abbildung 7-3: REM-Aufnahmen von Pt-Nanopartikeln aus einer Lösung von 2 mg/ml PS(1824)-b-P2VP(523)(0,25)-H₂PtCl₆ in verschiedenen polaren Lösungsmitteln nach Tauchbeschichtung von Siliziumsubstraten mit $v = 16$ mm/min und anschließender W10-Plasmabehandlung. Die Polarität der Lösungsmittel steigt entsprechend der Anordnung der REM-Aufnahmen von links nach rechts an. (a) o-Xylol < (b) m-Xylol < (c) p-Xylol < (d) Toluol < (e) Benzylalkohol. 51
- Abbildung 7-4: REM-Aufnahmen von Pt-Nanopartikeln aus einer Lösung von 2 mg/ml PS(1824)-b-P2VP(523)(0,25)-H₂PtCl₆ in Toluol nach Tauchbeschichtung ($v = 16$ mm/min) von Silizium- (links), Quarz- (Mitte) und Saphirträgern (rechts) jeweils nach 45 min W10-(oben) bzw. Sauerstoffplasmabehandlung (unten). Quarz- und Saphirträger wurden vor der Untersuchung im REM mit einem Kohlenstofffilm bedampft. 52
- Abbildung 7-5: TEM-Aufnahme (Seitenansicht) von Pt-Nanopartikeln nach Tauchabscheidung auf Siliziumsubstraten nach W10- (links) und Sauerstoff-plasmabehandlung (rechts). 53
- Abbildung 8-1: Probenfläschchen mit 3 mg/ml PS(1056)-b-P2VP(495)-Lösungen in Toluol nach a) gleichzeitigem Einwiegen der beiden Metallsalze und b) sukzessivem Einwiegen der beiden Metallsalze. In diesem Fall wurde das zweite Metallsalz erst nach kompletter Lösung des ersten Metallsalzes eingewogen. Angegeben sind die entsprechenden Beladungsparameter L_A bzw. L_B für das entsprechende Metallsalz. 55
- Abbildung 8-2: Repräsentative REM-Aufnahmen bimetallischer Nanopartikel auf Siliziumträgern nach Tauchbeschichtung ($v = 16$ mm/min). Die Partikel bestehen jeweils aus 50 % des einen und aus 50 % des anderen Metalls. Die Beladung der Mizelllösung mit den beiden Metallsalzen war in allen Fällen $L_A = L_B = 0,25$. Au₅₀Pt₅₀ und Au₅₀Pd₅₀ wurden auf der Grundlage einer $c = 3$ mg/ml PS(1824)-b-P2VP(523)-Polymerlösung gebildet. Dagegen sind die Partikel Pt₅₀Pd₅₀, Ag₅₀Rh₅₀, Rh₅₀Pt₅₀ und Ni₅₀Pt₅₀ aus einer $c = 5$ mg/ml Lösung von PS(1056)-b-P2VP(495) gebildet. 56
- Abbildung 8-3: Histogramme der Größenverteilungen für die Nanopartikel Au₁₀₀, Au₈₀Pt₂₀, Au₅₀Pt₅₀, Au₂₀Pt₈₀, Au₁₀Pt₉₀ und Pt₁₀₀. Angegeben sind die prozentuale Partikelzusammensetzung als Indices und die Gesamtzahl N_{ges} der analysierten

- Partikel. Die Histogramme sind mit repräsentative TEM-Aufnahmen der entsprechenden Proben hinterlegt. 57
- Abbildung 8-4: Aus der Analyse der TEM-Aufnahmen erhaltene, mittlere Partikeldurchmesser. Die Fehlerbalken zeigen die entsprechenden Standardabweichungen. **Relative Standardabweichung (Standardabweichung / mittlerer Partikeldurchmesser)**. 58
- Abbildung 8-5: Abhängigkeit der Gitterkonstanten für $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}/\text{C}$ -Nanopartikel von der relativen Partikelzusammensetzung. Übernommen von Luo et al.¹⁰³ 59
- Abbildung 8-6: EDX-Übersichtsspektrum für $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Nanopartikel auf einer Siliziumnitrid-Membran. Es wurden sowohl für Au als auch für Pd die charakteristischen L-Linien ausgewertet. 60
- Abbildung 8-7: HAADF-STEM-Aufnahmen eines jeweils repräsentativen $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ - (oben), $\text{Rh}_{50}\text{Pt}_{50}$ - (Mitte) und $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikels (unten). Die dazugehörigen, aus den EDX-Line-Scans berechneten, lokalen Partikelzusammensetzungen in Atomprozent sind jeweils rechts daneben angegeben. Die x-Achse entspricht dem Partikeldurchmesser in Nanometern und dem angegebenen Messbereich (HAADF-Aufnahme, violette Linie). Pro Nanometer Partikeldurchmesser wurden jeweils ein bis zwei Messpunkte detektiert. 63
- Abbildung 8-8: Hochaufgelöste EDX-Elementverteilungsbilder von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ - (links) und $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Nanopartikeln (rechts) auf Siliziumwafern, die als TEM-Schnitt senkrecht zur Substratoberfläche präpariert wurden. Abgebildet sind jeweils die HAADF-STEM-Bilder, die EDX-Messungen von Au und Pt sowie die Überlagerung aus beiden. 64
- Abbildung 8-9: Schematische Darstellung von zwei möglichen Strukturtypen für bimetallische Nanopartikel. Die beiden Metalle können sich regelmäßig im Partikel anordnen (links) oder sich ungeordnet über den Partikel verteilen (rechts). Verändert übernommen von An et al.⁵⁷ 65
- Abbildung 9-1: REM- (jeweils a) und b), links) und TEM-Querschnittsaufnahmen (a) und b), rechts) von a) $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ und b) $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ vor (oben) und nach (unten) dem künstlichen Alterungsprozess auf $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ -Substraten. 67
- Abbildung 9-2: Repräsentative, hochaufgelöste EDX-Elementverteilungsbilder (links) von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ - (oben) und $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Nanopartikeln (unten) auf $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ -Wafern, die als TEM-Schnitt senkrecht zur Substratoberfläche nach den Temperexperimenten präpariert wurden. Abgebildet sind jeweils die HAADF-STEM-Bilder, die EDX-Messungen von Au und Pt sowie die Überlagerung aus beiden. Rechts in der Abbildung sind die HAADF-STEM-Aufnahmen eines $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ - (oben) und $\text{Au}_{20}\text{Pt}_{80}$ -Partikels gezeigt, an denen EDX-Line-Scans durchgeführt wurden. Die dazugehörigen, aus den EDX-Line-Scans berechneten, lokalen Partikelzusammensetzungen in Atomprozent sind jeweils rechts daneben angegeben. Die x-Achse entspricht dem Partikeldurchmesser in Nanometern und dem angegebenen Messbereich (HAADF-Aufnahme, violette Linie). Pro Nanometer Partikeldurchmesser wurden jeweils ein bis zwei Messpunkte detektiert. 68
- Abbildung 9-3: $\text{Au}_{10}\text{Pt}_{90}$ -Nanopartikel jeweils a) vor und b) nach dem künstlichen Alterungsprozess auf $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ -Substraten. Gezeigt sind jeweils die REM-Aufnahmen senkrecht zur Substratoberfläche und die TEM-Querschnitte aufgenommen parallel zur Substratoberfläche. 70
- Abbildung 9-4: $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikel auf SiO_x/Si -Substraten a) vor, b) nach 7 h und c) nach 7 d künstlicher Alterung. Abgebildet sind jeweils zum Vergleich die TEM-Querschnitte, die REM-Aufnahmen, die mittels AFM ermittelten, farbkodierten Darstellungen des Oberflächenprofils ($1 \mu\text{m}^2$) sowie die aus den AFM-Messungen erhaltenen Höhen-Histogramme. 71

- Abbildung 9-5: Auswertung der AFM-Höhenprofilmessungen für mit $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Nanopartikeln ($x = 100, 80, 50, 20, 10, 0$) strukturierte $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ -Wafer jeweils vor und nach 7 h künstlicher Alterung. Die bimetallischen Nanopartikel mit $x = 80, 50, 20$ und 10 wurden außerdem nach 7 d Tempern analysiert. Alle Partikel wurden ausgehend von einer PS(1056)-b-P2VP(495)-Diblockcopolymerlösung in Toluol mit einer jeweiligen Gesamtbeladung $L_{\text{ges}} = L_A + L_B = 0,5$ der Mizellen hergestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der ermittelten Standardabweichung vom Mittelwert der Höhenprofilmessungen. Der Messbereich der zugrunde liegenden AFM-Messung des Oberflächenprofils entsprach $1 \mu\text{m}^2$. 73
- Abbildung 9-6: REM-Aufnahmen von $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ - (links), $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ - (Mitte) und $\text{Rh}_{50}\text{Pt}_{50}$ - Nanopartikeln jeweils vor (oben) und nach (unten) siebenstündigem Tempern. 75
- Abbildung 9-7: TEM-Querschnitte (senkrecht zur Substratoberfläche) von $\text{Ni}_{50}\text{Pt}_{50}$ - (links) und $\text{Rh}_{50}\text{Pt}_{50}$ - (rechts) Nanopartikel auf den SiO_x/Si -Substraten nach dem Alterungsprozess. 76
- Abbildung 9-8: EDX-Elementverteilungsbild (oben, links), HAADF-Aufnahme (oben, rechts) mit eingezeichnetem Messbereich (violette Linie) der EDX-Line-Scan-Messung (unten) eines repräsentativen $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Nanopartikels auf einem SiO_x/Si -Träger nach 7 h Alterung im Querschnitt, senkrecht zur Substratoberfläche. 77
- Abbildung 9-9: REM-Aufnahmen und TEM-Seitenansichten (parallel zur Substratoberfläche) von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Nanopartikeln auf Quarzsubstraten jeweils a) vor und b) nach dem 7 h Alterungsprozess. Die REM-Proben wurden durch Bedampfen mit einem Kohlenstofffilm elektrisch leitend gemacht. 78
- Abbildung 9-10: REM-Aufnahmen von $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikeln ($x = 0, 100, 50$) auf Saphir jeweils vor (oben) und nach (unten) dem künstlichen 7 h Alterungsprozess. Die Proben wurden zur Untersuchung im REM mit einer leitenden Graphitschicht bedampft. 79
- Abbildung 9-11: REM-Aufnahmen und TEM-Seitenansichten (parallel zur Substratoberfläche) von $\text{Au}_{80}\text{Pt}_{20}$ -Nanopartikeln hergestellt, ausgehend von einer $c = 5 \text{ mg/ml}$ PS(1056)-b-P2VP(495)-Lösung in Toluol mit einer Gesamtbeladung von $L_{\text{ges}} = 0,5$ auf Saphirsubstraten. Abgebildet sind die Proben jeweils a) vor und b) nach dem 7 h Alterungsprozess. Die REM-Proben wurden durch Bedampfen mit einem Kohlenstofffilm elektrisch leitend gemacht. 80
- Abbildung 9-12: REM-Aufnahmen von $\text{Au}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Partikeln ($x = 0, 100, 50$) auf TiO_2 jeweils vor (oben) und nach (unten) dem künstlichen 7 h Alterungsprozess. Die Proben wurden zur Untersuchung im REM mit einer leitenden Graphitschicht bedampft. 80
- Abbildung 9-13: REM-Aufnahmen der Oberflächen von mit $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Alloy-Nanopartikeln strukturierten SiO_x/Si -Substraten a) vor und b) + c) nach dem 7 h Alterungsprozess. Probe b) wurde in Argonatmosphäre (256 mbar) und Probe c) im Vacuum ($< 10^{-6}$ mbar) künstlich gealtert. 81
- Abbildung 10-1: REM-Aufnahmen von $75 \mu\text{m}$ Glasmikrosphären, die mit Goldnanopartikeln strukturiert sind. Die Aufnahmen wurden mit verschiedenen Vergrößerungen und Detektoren aufgenommen: a) Partikelübersicht (Inlens-Detektor); b) Partikeloberfläche (SE2-Detektor); c) Partikeloberfläche (EsB-Detektor). 83
- Abbildung 10-2: Repräsentative REM- (a - c) und TEM- (d - f) Aufnahmen eines mesoporösen Al_2O_3 -Katalysatorträgers (PURALOX® TM 100/150) strukturiert mit $\text{Au}_{50}\text{Pt}_{50}$ -Nanopartikeln. Die Aufnahmen wurden mit verschiedenen Detektoren aufgenommen: a) mesoporöse Oberfläche des Trägermaterials (SE2-Detektor); b) Partikelübersicht (InLens-Detektor); c) Materialkontrast zwischen Trägermaterial und bimetallischen Nanopartikeln (EsB-Detektor, gleicher Bildausschnitt wie a)); d) Hellfeld- (engl. „bright field“, BF) Aufnahme des strukturierten Katalysatorträgers;

e) Feinbereichsbeugung (engl. „selected area diffraction“, SAD); f) Dunkelfeld- (engl. „dark field“, DF) Aufnahme (gleicher Bildausschnitt wie f)). 84

Abbildung 10-3: Repräsentative REM-Aufnahmen von Au₅₀Pt₅₀-Alloy-Nanopartikeln auf mesoporösen a) Al₂O₃-, b) SiO₂- und c) Al₂O₃/SiO₂- (60/40) Substraten jeweils vor (oben) und nach (unten) siebenstündigem Tempern. Alle Aufnahmen wurden mit dem EsB-Detektor detektiert. 86

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Chemikalien	32
Tabelle 3-2: Spezifikationen der verwendeten Polystyrol-block-Poly(2-vinylpyridin)-Diblockcopolymeren (PS(x)-b-P2VP(y)). (x) bzw. (y) repräsentiert die Anzahl der Polystyrol- bzw. Vinylpyridin-Monomere. Die mittlere Molmasse ist mit M_n angegeben. Die Dispersität \bar{D} ist das Maß für die Breite der Molmassenverteilung.	33
Tabelle 3-3: Zur Synthese (bi-)metallischer Nanopartikel eingesetzte Übergangsmetallkomplexe.	34
Tabelle 3-4: Planare Substrate	35
Tabelle 3-5: Dreidimensionale Substrate	35
Tabelle 3-6: Verwendete Objektträger zur Untersuchung von nanoskaligen Objekten im TEM (sogenannte TEM-Grids).	36
Tabelle 4-1: Parameter zur Plasmabehandlung planarer Substrate	40
Tabelle 7-1: Übersicht der getesteten Metallsalze zur Synthese der entsprechenden Metallnanopartikel mittels BCMN. Alle Metallsalze wurden mit einer mizellaren PS(1056)-b-P2VP(459)-Lösung in Toluol nach Tauchbeschichtung und W10-Plasmabehandlung getestet. Angegeben ist die maximal mögliche Beladung L_{max} der Mizellen sowie die minimal benötigte Rührzeit t_R , die angibt, wie lang ein Salz braucht, bis es vollständig gelöst ist. Lösliche Metallsalze mit definierter Partikelstruktur sind grün hinterlegt; Lösliche Metallsalze, die polydisperse Nanopartikel bzw. Multipartikel ausbilden, sind gelb hinterlegt; unlösliche Metallsalze sind rot hinterlegt.	48
Tabelle 8-1: Übersicht der in dieser Arbeit hergestellten bimetallicen Nanopartikel mit den entsprechenden prozentualen Zusammensetzungen. Metallsalz A wurde als erstes, Metallsalz B als zweites, in die mizellare Lösung eingewogen.	54
Tabelle 8-2: Übersicht über die gemessenen Partikelzusammensetzungen verschiedener bimetallicer Nanopartikel. Die prozentualen Partikelzusammensetzungen konnten anhand der jeweiligen TEM-EDX-Spektren ermittelt werden.	61
Tabelle 9-1: Mit Hilfe von TEM-EDX-Messungen bestimmte, prozentuale Au ₈₀ Pt ₂₀ - und Au ₂₀ Pt ₈₀ -Partikelzusammensetzungen nach den künstlichen Alterungsexperimenten.	67
Tabelle 10-1: Strukturierung von mesoporösen Katalysatorträgern mit verschiedenen Au _x Pt _{100-x} -Nanopartikeln. Angegeben ist die entsprechende Beladung des Trägers mit den (bi-)metallischen Nanopartikeln in Gewichtsprozent (ermittelt durch ICP-OES).	85

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

In erster Linie sage ich herzlichen Dank an Prof. Dr. Joachim P. Spatz. Ohne seine Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Danke, Joachim, für die Freiheit und das große Vertrauen, dieses interessante Thema nach meinen Vorstellungen zu bearbeiten und im industriellen Umfeld präsentieren zu dürfen. Danke auch für die einzigartige Betreuung, die wertvollen Diskussionen und nützlichen Ratschläge.

Bei Prof. Dr. Reiner Dahint bedanke ich mich für die spontane Zusage der Erstellung des Zweitgutachtens und der damit verbundenen Arbeit.

Dr. Christian Böhm, Dr. Stefan Kudera, Dr. Christoph Morhard und Yvonne Schön danke ich für die konstruktiven Verbesserungsvorschläge und Diskussionen, die beim Schreiben dieser Arbeit aufgekommen sind. Ganz besonders herzlich geht mein Dank an Yvonne für ihre Unterstützung und dafür, dass sie mir auch in schwierigen Phasen zur Seite stand.

Moritz Egger, der als HiWi diese Arbeit vorangetrieben hat, danke ich vielmals für sein Engagement und Interesse.

Mein Dank gilt auch dem Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie (StEM) und Prof. Dr. Peter A. van Aken für die uneingeschränkte Nutzung ihrer Ressourcen. Insbesondere bedanke ich mich bei Marion Kelsch und Dr. Wilfried Sigle für deren freundliche Hilfe und die bereitwillige Einführung in die Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie. Bedanken möchte ich mich in diesem Zusammenhang auch bei Markus Wild, der mir eine Probenuntersuchung im FEI Applikationszentrum NanoPort in Eindhoven ermöglicht hat.

Dr. Christoph Morhard, Dr. Simon Ullrich, Sebastian Scheeler, Tabea Mundinger, Dr. Sebastian Kruss, Dr. Jasmin Zahn, Dr. Daniel Aydin, Janosch Deeg, Dr. Martin Streichfuß, Sabri Rahmouni, Dr. Claudia Pacholski, Dr. Stefan Quint, Dr. Heike Böhm, Dr. Borja Aragues und Alice Schwede danke ich nicht zuletzt für die fachliche und freundschaftliche Unterstützung in den letzten Jahren.

Ein großes Dankeschön geht an Frau Pfeilmeier, Frau Hess und Frau Ulshöfer für die zuverlässige Hilfe bei administrativen und bürokratischen Angelegenheiten und Problemen.

Für die technische Unterstützung dieser Arbeit danke ich Yvonne Schön, Maria Sycha und Janis Grigoriadis.

Zu guter Letzt danke ich der gesamten Arbeitsgruppe Spatz und allen Angestellten am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme sowie am PCI Heidelberg für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Zeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich während meiner gesamten Ausbildung und meines akademischen Werdegangs unterstützt hat. Sie waren stets für mich da.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Entwicklung von Modellkatalysatoren auf Basis der Blockcopolymeranolithographie“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift