

INAUGURAL - DISSERTATION

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

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sarah Renate Jahn

aus Fulda

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 2015

Thermisches Verhalten mono- und bimetallischer Nanopartikel für die Katalyse

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

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	6
Abstract	7
1. Einleitung und Motivation	8
2. Methoden	12
2.1. Synthesemethoden	12
2.1.1. Mizellare Block-Copolymer Nanolithographie	12
2.1.2. Elektronenstrahl-Lithographie	16
2.2. Charakterisierungsmethoden	17
2.2.1. Elektronenmikroskopie	18
2.2.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	22
2.2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	23
2.2.4. Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)	24
2.2.5. Rasterkraftmikroskopie (AFM)	25
2.3. Material und Experimentelle Methoden	26
2.3.1. Material	26
2.3.2. Experimentelle Methoden	27
3. Mono- und bimetallische Nanopartikel	33
3.1. Theoretische Grundlagen	33
3.1.1. Monometallische NP	33
3.1.2. Bimetallische NP	37
3.2. Mono- und bimetallische NP mittels BCML	41
3.2.1. Au, Pt und Pd NP	41
3.2.2. AuPt NP	43
3.2.3. Modellkatalysatoren	46
4. AuPt NP in der CO-oxidation	49
4.1. Theoretische Grundlagen	49
4.1.1. AuPt NP in der CO-Oxidation	49

4.1.2.	Chemisorption von CO und O ₂	50
4.1.3.	Reaktionsmechanismus auf Pt-Oberflächen	52
4.1.4.	Reaktionsmechanismus auf Au-Oberflächen	53
4.2.	Modellkatalysatoren in der CO-Oxidation	55
4.2.1.	Messaufbau	55
4.2.2.	Messungen	56
4.2.3.	Thermische Stabilität	60
4.3.	Zusammenfassung	64
5.	Sinterverhalten von Au, Pt, Pd und AuPt NP	67
5.1.	Theoretische Grundlagen	67
5.1.1.	Das Wynblatt-Gjostein Modell (WG)	69
5.1.2.	Das Ruckenstein-Pulvermacher Modell (RP)	75
5.2.	Sinterstudie A: Monometallische Pt und Pd NP	77
5.2.1.	α -Quarz (0001)	78
5.2.2.	α -Al ₂ O ₃ (1 $\bar{1}$ 02)	86
5.2.3.	Y:ZrO ₂ (100)	88
5.2.4.	Zusammenfassung A	90
5.3.	Sinterstudie B: Kurzzeittest	92
5.3.1.	Monodisperse Pt NP auf α -Quarz	92
5.3.2.	Bimodale Pt NP auf Al ₂ O ₃ (1 $\bar{1}$ 02)	94
5.3.3.	Zusammenfassung B	97
5.4.	Sinterstudie C: NP in Mikro-Feldern	99
5.4.1.	Pt NP auf SiO ₂ /Si	100
5.4.2.	Au _{0.05} Pt _{0.95} NP auf SiO ₂ /Si	105
5.4.3.	Zusammenfassung C	108
5.5.	Sinterstudie D: Einfluss der Atmosphäre	108
5.5.1.	Atmosphären im Überblick	109
5.5.2.	Vakuum	109
5.5.3.	O ₂ -Atmosphäre	111
5.6.	Zusammenfassung	113
6.	Phasensegregation und Substratinteraktion von AuPt NP	116
6.1.	Theoretische Grundlagen	116
6.1.1.	Thermisch-bedingte Phasensegregation AuPt NP	117
6.1.2.	Substratinteraktion	119

6.2. Experimentelle Studien	124
6.2.1. Generelle Beobachtungen	125
6.2.2. Phasensegregation von $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP	128
6.2.3. Substratinteraktion von $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP	135
6.2.4. Einfluss der Atmosphäre	144
6.3. Zusammenfassung	147
7. Zusammenfassung & Ausblick	152
Literaturverzeichnis	157
Abkürzungen und Symbole	181
Abbildungsverzeichnis	186
Tabellenverzeichnis	197
A. Anhang	199
A.1. Material & Experimentelle Methoden	199
A.1.1. Material	199
A.1.2. Experimentelle Methoden	201
A.2. Sinterverhalten von Au, Pt, Pd und AuPt NP	203
A.2.1. Sinterstudie A	203
A.2.2. Sinterstudie B	210
A.2.3. Sinterstudie C	210
A.3. Phasensegregation und Substratinteraktion von AuPt NP	211
A.3.1. Phasensegregation	213
A.3.2. Substratinteraktion	216
Danksagung	218
Eidesstattliche Versicherung	220

Kurzfassung

Metallische Nanopartikel (NP) finden in vielen Bereichen der Industrie, Umwelt und Medizin eine breite Anwendung. Entscheidend für diese Arbeit ist die Verwendung metallischer NP in der Katalyse. Die Untersuchung und Charakterisierung des thermischen Verhaltens (bi)metallischer Nanopartikel für katalytische Anwendungen ist das Thema dieser Arbeit. Hierzu wurden monometallische Au, Pt und Pd sowie bimetallische $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP, vorliegend in gemischter Legierungsstruktur ("Alloy"-Struktur), mittels mikzellarer Block-Copolymer Nanolithographie (BCML) synthetisiert. Dies ermöglicht die Immobilisierung der NP auf unterschiedlichen planaren und mesoporösen Substraten in einer quasi-hexagonalen Anordnung. Die $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der CO-Oxidation untersucht. Infolge der hohen Reproduzierbarkeit bezüglich Partikelgröße, -struktur und -zusammensetzung unter Verwendung der BCML, konnte eine mit dem Au-Anteil korrelierte Aktivitätsänderung in der CO-Oxidation beobachtet werden. Ein Aktivitätsrückgang bei hohen Temperaturen wurde durch das Auftreten von Alterungseffekten festgestellt. Die thermisch bedingten Phänomene Phasensegregation, Sinterung und Substratinteraktion der NP wurde im Folgenden untersucht und charakterisiert. Anhand von Sinterstudien konnten Zusammenhänge der ablaufenden Mechanismen von Pt, Pd und Au NP mit den Sintermodellen Ostwald Reifung (OR) und Partikelmigration/Koaleszens (PMK) in Abhängigkeit von Temperatur, Substrat und Atmosphäre mittels AFM und REM aufgezeigt werden. Zusätzlich wurde eine gezielte Beobachtung einzelner NP durch die Verwendung der Prozesskombination aus BCML und Elektronenstrahlolithographie (EBL) ermöglicht. Ebenfalls wurde der Einfluss von Temperatur, Substrat und Atmosphäre auf die Phasensegregation von bimetallischen Au_xPt_x NP sowie einer Interaktion zwischen Trägermaterial und metallischen NP mittels (HR)TEM, EDX, XPS und REM analysiert. Das System $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ auf SiO_2/Si (100) bildete hierbei den Schwerpunkt. Die Phasensegregation der bimetallischen NP konnte unter atmosphärischen Bedingungen ab einer Temperatur von etwa 550°C unter der Bildung von Au- und Pt-reichen NP beobachtet werden. Etwa im gleichen Temperaturfenster kam es unter zur Interaktion Au-reicher NP mit SiO_2 . Diese Interaktion führte zur Erzeugung von Tunneln im Nanometerbereich durch das Eindringen der Au NP in die amorphe SiO_2 -Schicht.

Abstract

Nanoparticles (NPs) can be utilized in a wide variety of industrial, environmental and medical applications. Most important to the work presented here is the excellent ability of NPs to serve as catalysts for various reactions. In this study, the influence of metal type, temperature, atmospheric conditions, and substrate on catalytic performance were examined in both mono- and bimetallic NPs. Sintering, phase segregation and NP/support interaction could be observed under specific experimental conditions, and are described here. Au, Pt and Pd monometallic and Au_xPt_{1-x} bimetallic alloy NPs were synthesized via micellar Block Copolymer Nanolithography (BCML) on different planar and mesoporous substrates. The NPs exhibit a hexagonal arrangement due to the self-ordering nature of the diblock copolymer. In order to test NPs for their catalytic performance, Au_xPt_{1-x}/SiO_2 model catalysts were examined in a CO oxidation reaction. Due to the high reproducibility of the BCML technique in terms of NP size, structure and composition, the Au content of bimetallic NPs is directly correlated to the activity in the CO oxidation reaction. At high temperatures, the activity of the model catalysts is hindered due to phase segregation, sintering and interaction with the support. Sintering was studied for monometallic Pt and Pd NPs on various substrates by evaluating their size distribution measured via AFM. By combining BCML and electron beam nanolithography, sintering of defined NP microarrays was visually assessed for Pt and $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NPs on SiO_2/Si under atmospheric conditions. Sintering studies were analyzed in terms of temperature, substrate and atmospheric dependence based on Ostwald Ripening (OR) and particle migration/coalescence (PMC). Additionally, by using (HR)TEM, EDX, XPS and SEM, phase segregation of bimetallic Au_xPt_{1-x} NPs was shown to be dependent on time, temperature and atmospheric conditions. The interaction of Au and Au-rich NPs with the substrate were also analyzed, with emphasis on $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NPs on SiO_2/Si (100) substrates. Phase segregation was observed under atmospheric conditions from 550°C up to 750°C by the formation of Au- and Pt-rich NPs. Within the same temperature range, Au NPs begin to interact with the SiO_2 , which results in the generation of nanotunnels, as observed via the penetration of the Au NPs into the amorphous SiO_2 layer. Results from these observations can be utilized to further catalytic applications of mono- and bimetallic NPs.

1. Einleitung und Motivation

Die Bedeutung der Nanotechnologie in unserer heutigen Zeit steigt aufgrund neuer Anforderungen in Bereichen der Chemie, Materialwissenschaft, Biologie und Mikroelektronik stark an. Zusammenfassend kann Nanotechnologie formuliert werden als die Manipulation, Positionierung, Charakterisierung, Modellierung oder Herstellung von Materie mit Sub-100-nm-Dimensionen [181]. Die Nanotechnologie bildet eine multidisziplinäre Schnittstelle vieler wissenschaftlicher und technischer Bereiche [10].

In nanopartikulärer Form kommt es im Vergleich zu einem makroskopischen Festkörper des gleichen Materials zu größenabhängigen Änderungen von chemischen und physikalischen Eigenschaften. Beispiele diesbezüglich sind elektrische, magnetische und optische Eigenschaften sowie die chemische Reaktivität. Gründe hierfür sind neben dem Quanteneffekt, die relativ zu den Volumenatomen hohe Anzahl von Oberflächenatomen der Nanomaterialien (vgl.[176, 173, 135]). Ein bekanntes Beispiel ist Gold (Au), ein als Festkörper gelblich glänzendes, chemisch inertes Metall. Bereits im 18. Jahrhundert wurde kolloidales Au, welches je nach Größe der Nanopartikel (NP) rot und violette Färbungen aufweist, zur Verzierung von Glas verwendet. Bezüglich der chemischen Reaktivität erregten Au NP, welche bei einer Größe von 2 - 3 nm sehr gute katalytische Eigenschaften in der Niedrigtemperatur CO-Oxidation aufweisen, durch die Arbeiten von Haruta an Aufsehen (vgl. [70, 85]). Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von Au NP werden metallische NP, wie Pt, Rh und Ce in der Abgaskatalyse für die Oxidation und Reduktionen giftiger Gase, wie CO und NO, eingesetzt [17].

Nicht zuletzt das obengenannte Beispiel von Gold zeigt das große Potential bei der Verknüpfung von Nanotechnologie und klassischer Katalyse auf. Die Verwendung von NP in der Katalyse erfolgte bereits im 19. Jahrhundert durch Ag NP in der Photographie und Pt NP zur Spaltung von Wasserstoffperoxid. In den 1980er Jahren kam es zu weiteren Studien an Nanokatalysatoren in Bereichen der Redoxkatalyse, Hydrierungs- und Oxidationsreaktionen [8]. Allen Studien gemeinsam ist das Ziel Katalysatoren mit verbesserter Aktivität, Selektivität und Effizienz zu erzeugen sowie die katalytischen Mechanismen aufzuklären (vgl. [181, 8, 10]).

Inhalt momentaner Forschungen im Bereich der heterogenen Nanokatalyse sind die Herstellung (bi)metallischer NP optimierter chemischer und physikalischer Eigenschaften

mit definierter Größe, Form und Zusammensetzung sowie poröse Substrate mit sehr großen Oberflächen. Die Untersuchung des Einflusses dieser Faktoren auf Aktivität, Selektivität und Stabilität in der katalytischen Anwendung ist der Schlüssel zur Erzeugung hocheffizienter und stabiler Katalysatoren (vgl. Abbildung 1.1) [7].

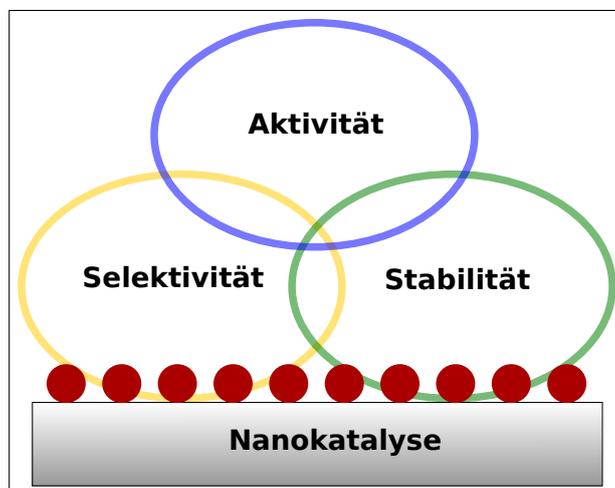


Abbildung 1.1.: Übersicht der Forschungsbereiche in der Nanokatalyse nach An [7].

Während in der industriellen Katalysatorherstellung nach wie vor eine gute Reproduzierbarkeit im großtechnischen Maßstab schwer umsetzbar ist und eine Kontrolle der Katalysatoren auf der Nanometerskala nur bedingt erfolgt (vgl. [181, 10]), konnten anhand von Modellkatalysator-Synthesen eine hohe Reproduzierbarkeit bezüglich Größe, Form und Zusammensetzung der NP erzielt werden [7].

Die Synthese monometallischer Pt, Pd, Au, Ag und Rh NP mit engen Größenverteilungen konnte durch die Reduktion von Alkoholen oder thermische Zersetzung der Katalysatorvorstufe in Anwesenheit organischer Oberflächenstabilisatoren erreicht werden. Die Kontrolle der Partikelgröße (z.B. 1 - 7 nm für Pt) erfolgt im Fall der Reduktion über die Wahl des Lösungsmittels, Reaktionszeit und Temperatur [158, 7, 8]. Bei der Herstellung von bimetallic NP in "Alloy"-Struktur werden durch die Bildung von heteroatomaren Bindungen und geometrischen Effekten in den NP elektronische Strukturen geschaffen, welche sich von denen der Ausgangsmaterialien deutlich unterscheiden können. Hieraus resultieren neue chemische und katalytische Eigenschaften der bimetallic NP. Viele Synthesen erfolgen in Anlehnung an die monometallischer NP, beispielsweise über Polyol-Reduzierung. Die Zusammensetzung ist über das Verhältnis der Katalysatorvorstufen bestimmt [7]. Weitere Herstellungsverfahren sind sukzessive Reduktion der Katalysatorvorstufen (Kern-Schalen-Strukturen), elektrochemische Formation bimetallic NP durch kontrollierte Agglomeration erzeugter Metallatome [203]

sowie die Anwendung der Dendrimer-Chemie zur Synthese bimetallischer NP in Kern-Schalen- und "Alloy"-Struktur [233]. Über die Dendrimer-Chemie ist es möglich hoch aktive Katalysatoren in wässrigen Lösungen, aber auch unpolaren Lösungsmitteln zu verwenden. Als Beispiel kann deren Verwendung als Katalysator für Hydrierungsreaktionen genannt werden [8].

Der Einsatz von bi(metallischen) NP ist begrenzt durch deren Stabilität unter den Reaktionsbedingungen. Die Anwesenheit reaktiver Gase (Vergiftung), hohe thermische (Sinterung/Phasensegregation) sowie mechanische Beanspruchung (Verschleiß) können zur Deaktivierung der Katalysator führen [14, 105, 234]. Die thermische Stabilität beschränkt beispielsweise den Einsatz hochaktiver Au NP auf die Niedrigtemperatur CO-Oxidation [82, 81]. Aber auch bei anderen metallischen NP wie Pt, Pd und Rh spiegeln sich die sinterungsbedingten Größenänderung der geträgerten NP in einer Abnahme der Aktivität wieder. In der Literatur werden hierbei zwei grundlegende Sintermechanismen, Ostwald Reifung (OR) und Partikelmigration/Koaleszenz (PMK), vorgeschlagen [222, 177]. Beide Mechanismen beschreiben Modelle der Sinterung, das simultane Auftreten dieser an realen Systemen ist daher anzunehmen [79]. Neben der thermisch bedingten Vergrößerung der Partikelgrößenverteilung, kommt es bei bimetallischen NP zur Phasensegregation [212, 132, 219]. Dies führt zum Verlust der bimetallischen Eigenschaften und kann somit eine Deaktivierung des Nanokatalysators verursachen.

Der Einfluss des Trägermaterials auf die katalytisch aktiven NP kann durch den SMSI-Effekt (engl. "Strong-Metal-Support-Interaction") beschrieben werden [200, 121, 83]. Hierbei kann es u.a. zu einem Ladungstransfer vom Substrat auf den NP kommen, welcher sich auf die katalytische Aktivität und Selektivität auswirkt. Beispiele hierfür sind Fe, Ni, Rh und Pt NP auf TiO_x , TaO_x und CeO_x (vgl. [200]) sowie Au NP auf TiO_2 [83]. Darüber hinaus entstehen am Perimeter, also der Grenzfläche zwischen NP und Substrat, zusätzliche Reaktionsplätze, welche für die katalytische Reaktion zur Verfügung stehen und sich somit positiv auf die Aktivität auswirken. Eine andere Form des SMSI-Effektes ist die Einbettung der NP durch das Substrat, welche vorerst stabilisierend jedoch im fortgeschrittenen Stadium zur Deaktivierung führen kann. Hierbei wächst das Substrat über die NP und bildet eine dünne Oxidschicht auf deren Oberfläche. Beispiele sind Au NP auf ZnO-Nanoröhrchen [121], Pd NP auf CeO_2 [83], Pt/ FeO_3 [165] sowie Rh/ TiO_2 [20].

Die Herstellung von Modellkatalysatoren, bestehend aus der Synthese von NP mit kontrollierbaren Größen und Formen sowie deren Immobilisierung auf wohl charakterisierten Substratoberflächen ist anhand verschiedener Syntheserouten realisierbar. Dies ermöglicht die Analyse und Charakterisierung des Einflusses der einzelnen Parameter (z.B.

Partikelgröße, -form und Substrat) auf die Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalysatoren. Oft verwendete Modellreaktionen stellen Oxidations- (CO, Methanol) und Hydrierungsreaktionen (Butadien, n-Hexan und Benzene) dar [7]. Durch diese Studien ist es möglich, die Komplexität der katalytischen Systeme auf einzelne Komponenten zu beschränken und deren Grundprinzipien zu analysieren. Nur dieses Verständnis ermöglicht die Herstellung robuster und stabiler Katalysatoren, welche sich zusätzlich durch einen minimalen Rohstoff- und Kostenbedarf auszeichnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das thermische Verhalten mono- und bimetallischer NP für katalytische Anwendung untersucht und charakterisiert. Der Einfluss der Temperatur auf die Modellkatalysatoren durch auftretende Sintereffekte, Phasensegregation und Substratinteraktion wurde aufgezeigt und die einzelnen Phänomene im Detail charakterisiert.

In dieser Arbeit wurden mono- und bimetallischen NP ($\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ und Pd) mittels mizellarer Block-Copolymer Nanolithographie (engl. "Block Copolymer Micelle Nanolithography", BCML) hergestellt [192, 190, 189]. Diese Methode ermöglicht die gezielte Variation von Partikelgröße, Zusammensetzung und interpartikulärem Abstand durch den Selbstordnungscharakter der Mizellen in einer quasi-hexagonalen Anordnung auf planaren und 3D Substraten [64]. Im Vergleich zu den oben angeführten Synthesemethoden für metallische NP besteht keine Abhängigkeit u.a. von Temperatur, Reaktionszeit und dem Einsatz von Stabilisator [7]. Die Größe und der interpartikuläre Abstand der NP ist regelbar über die Art des verwendeten Block-Copolymers und die Beladung der Mizellen mit Metallsalzen. Dies ermöglicht eine hoch reproduzierbare Herstellung von NP mit engen Größenverteilungen und gewünschten Zusammensetzungen. Die Immobilisierung der NP erfolgt im Zuge der Synthese auf dem Trägermaterial.

Als Modellreaktion zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP wurde die CO-Oxidation gewählt. Pt sowie $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP zeigten gute katalytische Leistungen. Der deutliche Rückgang der katalytischen Aktivität der Modellkatalysatoren in der CO-Oxidation nach einem thermischen Stresstest (7 h, 750°C unter atmosphärischen Bedingungen) lag begründet im Auftreten von Sinterprozessen und Phasensegregation der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP. Diese zur Deaktivierung führenden Phänomene wurden unter Berücksichtigung einer möglichen Interaktion zwischen NP und Substrat hinsichtlich der Abhängigkeiten von Temperatur, Zeit und Atmosphäre analysiert.

2. Methoden

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der **Synthesemethoden** zur Herstellung von (bi)metallischen NP und der simultanen Erzeugung von nanostrukturierten Substratoberflächen vorgestellt. Darüber hinaus folgt ein kurzer Einblick in die physikalischen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit angewendeten **Charakterisierungsmethoden**. Im Anschluss werden die verwendeten **Materialien und Experimentellen Methoden** im Detail dargestellt.

2.1. Synthesemethoden

2.1.1. Mizellare Block-Copolymer Nanolithographie

Die Strukturierung von planaren und dreidimensionalen Substraten bildet die Grundlage der Anwendbarkeit und Charakterisierung von Nanopartikeln in industriellen sowie wissenschaftlichen Bereichen. Die BCML (eng. "Block Copolymer Micelle Nanolithography") zählt zu den "Bottom-Up"-Verfahren der Herstellung von Nanostrukturen [126]. Die BCML ermöglicht die Nanostrukturierung von Oberflächen in einer quasi-hexagonalen Anordnung der Nanopartikel. Diese wird durch die Verwendung von selbstorganisierenden Diblock-Copolymer Mizellen erreicht [123]. Das Verfahren erweist sich in vieler Hinsicht vorteilhaft gegenüber den in der Industrie oft verwendeten "Top-Down"-Verfahren bei der Herstellung von Bauteilen im Nanometerbereich, wie der Photolithographie [144] oder der Verwendung von einem fokussiertem Ionenstrahl (engl. "Focused Ion Beam", FIB) [139].

Block-Copolymere

Besitzt ein Polymer mehr als eine Spezies von Monomeren, die es aufbaut, wird dieses Polymer als Copolymer bezeichnet. Es existieren mehrere Klassen von Copolymeren, welche bedingt durch ihren Aufbau einzuteilen sind: Statistische, Alternierende, Block, Pfropf und Stereoblock Copolymeren [28].

Block-Copolymeren sind aus mindestens zwei verschiedenen Monomerketten (Blöcken) aufgebaut, welche durch die Ausbildung einer kovalenten Bindung linear oder radial zu-

einander anordnen können [171]. Diblock-Copolymere, wie sie in der BCML Verwendung finden, setzen sich aus zwei Monomerketten (A-/B-Block) zusammen und besitzen einen amphiphilen Charakter. Dieser bedingt die spontane Bildung von Mizellen in einem entsprechenden Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur oberhalb der für das Block-Copolymer charakteristischen kritischen Mizellenkonzentration (eng. critical micelle concentration, CMC). Die CMC ist somit der Punkt, an dem die Mizellenbildung startet, wobei die Konzentration der sich in Lösung befindlichen AB-Monomerketten gleich bleibt [123]. Bedingt durch die Mizellenbildung der Block-Copolymere in der Lösung ist es dem System möglich in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen. Dieser Zustand beschreibt die Minimierung der freien Energie des Systems bedingt durch die Reduzierung der freien Oberfläche durch die Bildung des Mizellenkerns [171]. Hierbei muss ein Gleichgewicht zwischen der Anziehung und Abstoßung der Monomerketten vorliegen [16]. Dies wiederum ist für die Form der sich bildenden Mizellen verantwortlich. Der Durchmesser der Mizellen ist abhängig vom eingesetzten Block-Copolymer und bewegt sich im unteren Nanometer- bis hinauf in den Sub-Mikrometerbereich [98]. Thermodynamisch stellt die Mizellenbildung der Block-Copolymere eine durch Mischungsenthalpie und Mischungsentropie bestimmte Phasenseparation dar. Die Mischungsenthalpie beinhaltet den Betrag der energetischen Wechselwirkungen der kooperierenden Moleküle, in diesem Fall die Minimierung von freier Oberfläche. Die Mischungsentropie beschreibt hingegen die Neigung der Komponenten eines Systems zur Bildung einer Mischphase, was in einer statistischen Anordnung der Block-Copolymere resultieren würde [16]. Der Betrag der Mischungsenthalpie bei Polymersystemen wird durch den Flory-Huggins- Wechselwirkungsparameter χ_{AB} beschrieben [15, 61]. Der Einfluss der Mischungsentropie ist abhängig vom Polymerisationsgrad der Monomere, aus welchem das Block-Copolymer zusammengesetzt ist und sinkt bei steigender Kettenlänge. Die daraus resultierende Morphologie der Diblock-Copolymere ist ebenfalls abhängig vom Molekulargewicht und dem Volumenverhältnis der Phasen zueinander. Somit lassen sich sphärische, zylindrische, sogenannte gyroidische oder doppel-gyroidische und lamellare Mikrophasenstrukturen realisieren. Diese Mikrophasenstrukturen bilden die Grundlage zur definierten Nanostrukturierung von Oberflächen unter der Verwendung der kolloidalen (Nano-)Lithographie (vgl. [78, 126]).

Synthese von metallischen Nanopartikeln

Für die Synthese von metallischen Nanopartikeln mittels BCML (vgl. Abbildung 2.1) wurden in Rahmen dieser Arbeit amphiphile Diblock-Copolymere eingesetzt. Diese setzen sich aus einem hydrophoben Polystyrol (PS)- und hydrophilen Poly(2-vinylpyridin)

(P2VP)-Monomerblock zusammen. PS_n -b- $P2VP_m$ Diblock-Copolymere bilden in unpolaren Lösungsmitteln oberhalb der CMC spontan reversible sphärische Mizellen [171]. Hierbei ordnen sich die Diblock-Copolymere in die thermodynamisch günstigste Mizellenform von PS-Hülle und P2VP-Kern an. Die Kettenlängen der jeweiligen und das Gewichtsverhältnis der verschiedenen Monomerblöcke untereinander, bestimmen die Morphologie der Mizelle. Dieser mizellare Aufbau, bestehend aus einer hydrophoben Hülle um einen hydrophilen Kern, repräsentiert den zur Erzeugung von metallischen Nanopartikeln notwendigen Nanoreaktor [190, 191].

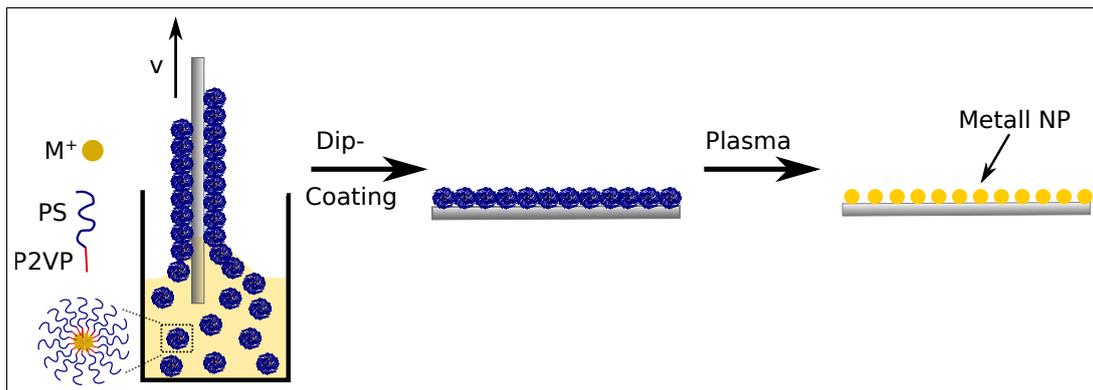


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Synthese von metallischen NP mittels BCML.

Die Zugabe von Metallsalzen (M^+) zu einer solchen mizellaren Lösung resultiert in der Diffusion der Metallionen in den hydrophilen Kern der Mizellen. Die daraus resultierenden elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Metallionen und den hydrophilen (P2VP)-Blöcken des Mizellenkerns hat die Stabilisierung der Mizelle gegenüber der freien Diblock-Copolymere zur Folge. Hieraus ergibt sich eine nur sehr geringe Abweichung des Metallgehaltes zwischen den Mizellen [123]. Die Metallionen in den Mizellen beeinflussen somit die thermodynamischen sowie kinetischen Eigenschaften der Mizelle, was eine Herabsetzung der CMC mit sich führt. Die stabilisierten Mizellen zeigen nur eine geringe Tendenz zur Dissoziation [192, 147]. Das stöchiometrische Verhältnis von eingesetzten Metallsalz zur Anzahl der verfügbaren 2-Vinylpyridineinheiten bestimmt den Beladungsgrad der Mizellen. Dieser kann im Beladungsparameter L ausgedrückt werden (vgl. Gleichung 2.1) [190]:

$$L = \frac{[\text{Metallsalz}]}{[\text{VP Einheiten}]} \quad (2.1)$$

Unter der Verwendung der mit Metallsalz beladenen mizellaren Lösungen lassen sich mittels Rotations- (eng. "spin coating") oder Tauchbeschichtung (eng. "dip coating")

mizellare Monolagen auf Substratoberflächen erzeugen [123]. Die Rotationsbeschichtung wird meist zur Beschichtung von planaren Substraten, wie Silizium- oder Glaswafern eingesetzt. Die Tauchbeschichtung ermöglicht darüber hinaus die Beschichtung von dreidimensionalen Substraten. Das Substrat wird in die mit Metallsalz beladene mizellare Lösung eingetaucht. Beim Herausziehen des Substrates aus der Lösung adsorbieren die Mizellen auf der Substratoberfläche. Aufgrund des selbstorganisierenden Charakters der Mizellen, ergibt sich ein monomizellarer Film in einer quasi-hexagonalen Anordnung auf der Substratoberfläche. Der selbstorganisierende Charakter ist das Ergebnis der Balance aus attraktiven Kapillarkräften und repulsiven elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen [123]. Die Kapillarkräfte treten an der Grenzfläche zwischen Substratoberfläche, Lösung und Atmosphäre auf und sind unter anderem abhängig von der Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels [123, 110, 3].

Die Polymermatrix des monomizellaren Films auf der Substratoberfläche wird durch den Einsatz eines reaktiven Wasserstoff- oder Sauerstoffplasmas entfernt. Nach erfolgreichem Prozess befinden sich die gewünschten sphärischen Metall- bzw. Metalloxidcluster in einer quasi-hexagonalen Anordnung auf der Substratoberfläche. Im Fall von bimetallicen NP erfolgt die schrittweise Beladung der Mizellen durch die zeitlich getrennte Zugabe der unterschiedlichen Metallsalze [189, 27, 122, 57, 114]. Der gesamte Prozess, bestehend aus Beschichtung und Plasmabehandlung, stellt besondere Ansprüche an die Eigenschaften der verwendeten Substrate. Somit ist die Inertheit des Substrates gegenüber dem Lösungsmittel sowie dem Plasmaprozesses elementar. Ein weiteres Kriterium in der Auswahl des Substrates ist die mechanische Stabilität der NP auf der Substratoberfläche. Ein Beispiel stellen Au-NP auf Glas- oder Siliziumoxid-Wafern dar. Während der Plasmabehandlung erfolgt eine Verankerung der Au-NP an der Grenzfläche zum Substrat. Diese Verankerung in Form einer geringen Einbettung der NP in das Substrat verleiht dem System besondere mechanische Stabilität [123].

Kontrollparameter

Die Verwendung der BCML zur Synthese von metallischen NP ermöglicht die gezielte Kontrolle über die Größe der NP sowie deren interpartikulären Abstand [190, 69]. Die Größe der NP ist abhängig von der Beladung der Mizellen mit dem jeweiligen Metallsalz. Der Grad der Beladbarkeit der Mizellen in der Lösung korreliert direkt mit dem Molekulargewicht des P2VP-Blocks. Je höher das Molekulargewicht des P2VP-Blocks, desto größer ist die Mizelle und dementsprechend höher ist deren Beladbarkeit [63]. Der interpartikuläre Abstand ist ebenfalls durch die Wahl des Diblock-Copolymers, dessen Konzentration in der mizellaren Lösung und der Beschichtungsgeschwindigkeit variier-

bar. Die realisierbaren Abstände zwischen den Nanopartikeln liegen im Bereich von ca. 15 - 300 nm (vgl. [123, 12, 190, 69, 189, 114]).

2.1.2. Elektronenstrahl-Lithographie

Die Elektronenstrahl-Lithographie (engl. "Electron Beam Lithography", EBL) gehört zu den "Top-down" Herstellungsverfahren von Nanostrukturen und wurde im Rahmen dieser Arbeit in Kombination mit der BCML zur Erzeugung definierter nanostrukturierter Bereiche auf Substratoberflächen verwendet.

Prozessgrundlagen

Grundlage der EBL ist die Wechselwirkung der fokussierten Elektronen mit einer elektronenempfindlichen Schicht (Fotolacke, engl. "photo resist"). Somit ist eine Elektronenquelle notwendig, wie sie beispielsweise in einem Rasterelektronenmikroskop (vgl. Abschnitt 2.2.1) zu finden ist [116]. Der Fotolack wird auf ein Substrat aufgetragen und getrocknet. Die gewünschte Struktur, welche zuvor durch die Verwendung einer speziellen Software erstellt wurde, wird durch den Elektronenstrahl auf die Oberfläche des Fotolackes geschrieben. Hierbei verändern die Elektronen beim Auftreffen auf die Schicht die chemischen Eigenschaften des Fotolackes. Der Durchmesser des Elektronenstrahls, Strahlstrom sowie die Eigenschaften des Fotolackes wirken sich auf die Auflösungsgrenzen der Strukturen aus. Somit ist es möglich Strukturen von wenigen Nanometern herzustellen [205, 133, 232]. Je mehr Elektronen in einem bestimmten Zeitintervall auf die Oberfläche des Fotolackes treffen, desto schneller kann die gewünschte Struktur geschrieben werden. Die Zeit, welche zum Schreiben einer Struktur benötigt wird, korreliert mit dem Strahlstrom und der Strukturfläche. Nach erfolgreicher Belichtung wird die Entwicklung der Struktur durchgeführt. Je nach verwendetem Fotolack (positiv oder negativ) wird die belichtete oder unbelichtete Fläche durch den Entwickler chemisch aufgelöst. In manchen Anwendungsgebieten kann der auf dem Substrat verbliebene Fotolack als Schablone für weitere Prozesse dienen. Abschließend wird ein sogenannter "Lift-off" der Fotolackreste unter Verwendung von speziellen Lösungsmitteln durchgeführt (vgl. [111, 93, 161, 74]).

Prozesskombination EBL und BCML

Die Prozesskombination eines "Top-Down" Verfahrens mit der BCML ist in vielfacher Variation in der Literatur zu finden. Hierbei lassen sich die Prozesse bezüglich ihres Ab-

laufs einordnen [123]. Die direkte Modifikation des mizellaren Films auf der Oberfläche eines leitfähigen Substrates (z.B. Silizium-Wafer) kann durch die gezielte Bestrahlung mit Elektronen [69, 67, 68], Ionen [138] oder UV-Licht [72] erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die direkte Modifikation der Mizellen durch einen Elektronenstrahl angewendet (vgl. Abbildung 2.2).

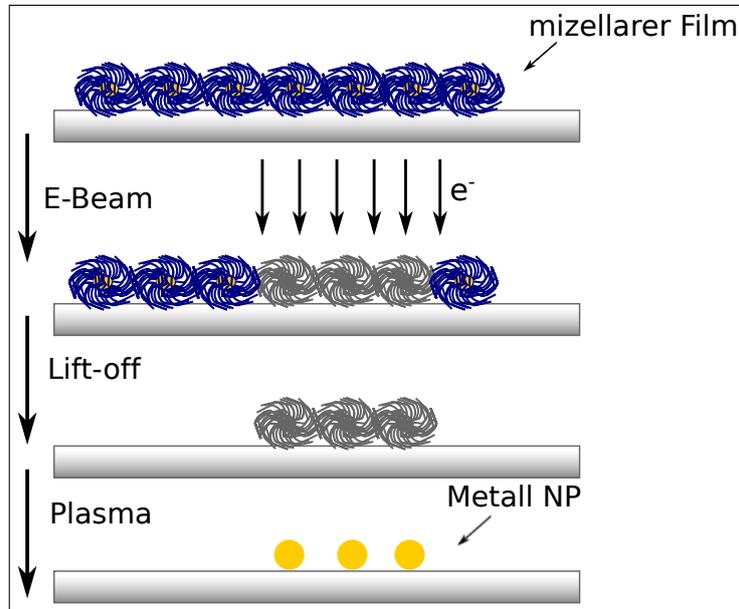


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Prozesskombination aus BCML und EBL zur Erzeugung von nanostrukturierten Mikrofeldern.

Hierbei ist der Einsatz eines Fotolackes nicht notwendig. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Mizellen verändern diese die chemischen Eigenschaften der belichteten Bereiche. Dies resultiert in einer Verankerung der einzelnen Mizellen auf dem Substrat [69]. Im Anschluss werden die nicht belichteten Bereiche durch die Verwendung eines Lösungsmittels entfernt. Die Plasmabehandlung zur Entfernung des Polymers und zur Reduzierung des Metallsalzes zum gewünschten Nanopartikel stellt den letzten Prozessschritt dar. Dies erlaubt die Erzeugung von kleinsten nanostrukturierten Bereichen (bzw. 40 nm^2) beliebiger Form auf planaren Substraten [68]. Sollen hingegen große nanostrukturierte Bereiche hergestellt werden, muss der Einsatz von Fotolacken [9] oder des Mikrokontaktdruckes [231] mit in den Prozess einbezogen werden.

2.2. Charakterisierungsmethoden

Für eine gezielte Charakterisierung von Materialsystemen im Nanometerbereich werden analytische Methoden besonderer Präzession benötigt. Für die Charakterisierung der

Nanomaterialien standen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Methoden zur Verfügung: Als bildgebende Methoden wurden die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Transmissionselektronenmikroskopie (HR-/S-TEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) verwendet. Für die chemisch-physikalischen Analysen wurden EDX, ICP-OES und XPS herangezogen.

2.2.1. Elektronenmikroskopie

Die Elektronenmikroskopie ist eine der am häufigsten verwendeten Charakterisierungsmethode der Nanotechnologie. Je nach Aufgabenstellung kann zwischen den unterschiedlichen Arten der Elektronenmikroskopie gewählt werden. Allen gemeinsam ist die Verwendung von Elektronen zur Bilderzeugung, welcher aus der Wechselwirkung der eingestrahlten Elektronen mit dem zu untersuchenden Material resultiert. Beim Auftreffen von Elektronen auf einen Festkörper kommt es zu Streuungseffekten der Elektronen an den Atomen der Probe. Hierbei kann zwischen elastischer und inelastischer Streuung unterschieden werden.

Elastische Streuung

Die elastische Streuung der Elektronen in einem Festkörper basiert auf deren energieverlustfreien Ablenkung am Coulombfeld der Atomkerne. Hierbei bleibt also die kinetische Energie der Elektronen erhalten, ihre Flugbahn jedoch wird verändert.

Inelastische Streuung

Kommt es hingegen zu einem Übertrag an kinetischer Energie der eingestrahlten Elektronen auf die Probenelektronen, liegt inelastische Streuung vor. Die eindringenden Elektronen wechselwirken mit den Elektronen der Atome in der Probe und können diese in einen Zustand höherer Energie anregen. Bei ausreichend hohem Energieübertrag beim Stoßprozess treten diese aus der Probe aus.

Der Bereich, in welchem die Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probe stattfinden, wird Anregungsbirne genannt (Abbildung 2.3). Die Eindringtiefe der Primärelektronen ist abhängig von der Beschleunigungsspannung der Elektronen sowie von der Schwere des Materials. Je höher die Beschleunigungsspannung und niedriger die Ordnungszahl, desto tiefer dringen die Primärelektronen in das zu untersuchende Material ein [60]. Die daraus resultierenden Signale können je nach Aufgabenstellung für die entsprechende Charakterisierungsmethode verwendet werden.

Die theoretische Auflösung r_{th} eines Elektronenmikroskops ist abhängig von der Wellen-

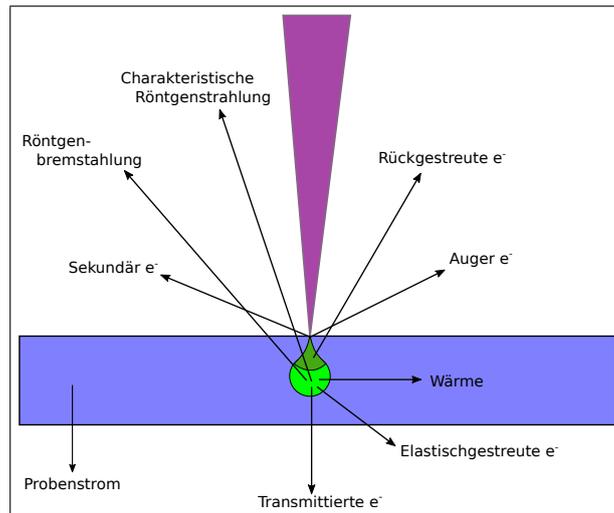


Abbildung 2.3.: Wechselwirkung von Primärelektronen mit einem Festkörper und daraus resultierenden Messsignale zur Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie.

länge λ der Primärelektronen, welche wiederum abhängig von der Beschleunigungsspannung und dem Konvergenzwinkel α ist.

$$r_{th} = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad (2.2)$$

Durch das Auftreten von Linsen- und Beugungsfehlern sowie nicht idealer Kathoden, kann der Wert der theoretischen Auflösung in der Praxis jedoch nicht erreicht werden.

REM

Für die Rasterelektronenmikroskopie werden die von der Probe emittierten Sekundärelektronen (SE) sowie die Rückstreuielektronen (BSE) zur Bilderzeugung verwendet, welche beim Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl erzeugt werden. Die höher energetischen BSE können aus Tiefenbereichen von mehreren Mikrometern, wohin die SE Oberflächeninformation aus Tiefen von nur wenigen Nanometern liefern. Hieraus resultiert auch das deutlich bessere Auflösungsvermögen der SE gegenüber der BSE. Somit geben die SE Aufschluss über die Topographie einer Oberfläche, wohingegen ein BSE erzeugtes Bild Aussagen zur Elementverteilung und zum chemischen Charakter der Probe erlaubt.

Zur Detektion der SE wird ein Szintillator und der BSE ein Halbleiterdetektor verwendet. Zur Erzeugung von hochauflösenden Aufnahmen wird ein spezieller Inlens-Detektor benötigt. Dieser Detektor ermöglicht die Erzeugung eines SE-Bildes auch bei sehr niedrigen Beschleunigungsspannungen.

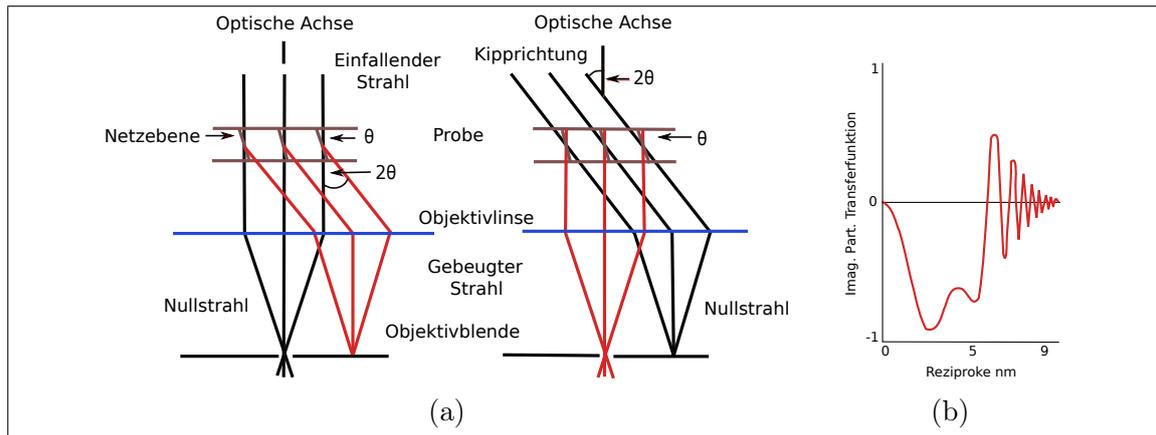


Abbildung 2.4.: a) Vergleich zweier Abbildungsmodi in einem TEM: Hellfeld (HF) und zentriertes Dunkelfeld (DF) (links nach rechts) [216]. b) Schematische Transferfunktion eines 300 kV HR-TEMs im optimalen Defokus (Scherzer Defokus) [6].

C-TEM, S-TEM und HR-TEM

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eines der leistungsfähigsten Instrumente zur Untersuchung von Nanomaterialien. Im Gegensatz zu Aufsichtsprüben, wie sie im REM charakterisiert werden, müssen TEM-Proben elektronentransparent sein, d.h. der Primärelektronenstrahl muss die Probe durchstrahlen können. Somit darf die Probendicke die Dimension von ca. 100 nm nicht übersteigen. Der Strahlengang in einem **C-TEM** ist in Abbildung 2.4 a) dargestellt. Hierbei kann zwischen Hellfeld- (HF), Dunkelfeld- (DF) und Beugungsmodus unterschieden werden. Alle in einem TEM verwendeten Linsen sind Magnetfeldlinsen.

Der Primärelektronenstrahl wird von einer Kathodenquelle erzeugt und durch die Anordnung der Condensor-Linsen auf die Probe fokussiert. Beim Auftreffen des Primärstrahles auf die Probe wird ein Teil der Elektronen gebeugt, der Nullstrahl durchstrahlt die Probe. Nachfolgend werden die gebeugten Elektronen durch die Objektivlinsen parallel zur optischen Achse ausgerichtet und fokussiert. In der hinteren Brennebene der Objektivlinse entsteht das Beugungsbild und in der Bildebene der Objektivlinse das erste Bild der Probe. Je nach Stellung der Objektivaperturbblende wird der Nullstrahl (HF) oder der gebeugte Strahl (DF) zur Bilderzeugung verwendet. Der Beugungsmodus beschreibt die gezielte Fokussierung auf die hintere Brennebene der Objektivlinse. Im zentrierten Dunkelfeldmodus wird der Winkel des Primärstrahles oberhalb der Objektivlinse äquivalent zu dem Wert verkippt, den der Strahl durch die Beugung an der Probe erfahren würde. Schließlich verläuft der gebeugte Strahl entlang der optischen Achse. Das nachstehende Linsensystem vergrößert den durchgelassenen Strahl im jeweiligen Modus, bevor dieser

auf einen fluoreszierenden Leuchtschirm bzw. eine CCD-Kamera trifft.

In einem **S-TEM** (engl. "Scanning Transmission Electron Microscope") wird anstelle eines parallelen Bildes ein serielles Bild erzeugt. Die Funktionsweise kommt dem eines REMs gleich, jedoch mit dem Unterschied der Durchstrahlbarkeit der Proben. Somit ist die resultierende Auflösung von der Fokussierung des Strahles auf der Probe abhängig. Bei der Bildentstehung in einem TEM kann zwischen zwei Arten des Bildkontrastes unterschieden werden. Zum einen dem Amplitudenkontrast, welcher durch die Amplitudenänderung und zum anderen dem Phasenkontrast, welcher aus der Änderung der Phase der Wellenfunktion der Elektronen resultiert. Elektronen werden an schweren Elementen stärker gestreut, die betreffenden Bereiche einer Probe erscheinen daher dunkler, als die Bereiche leichter Elemente. Somit überwiegt der Amplitudenkontrast bei der Abbildung von schweren Elementen, wohingegen der Phasenkontrast bei der Bildgebung von leichten Elementen zum Tragen kommt.

Der Phasenkontrast, welcher durch die Interferenz von Nullstrahl und phasenverschobenen Elektronen entsteht, ist im Wesentlichen verantwortlich für die Bildgebung im **HR-TEM** (engl. "High Resolution Transmission Electron Microscope"). Der Anteil des Amplitudenkontrastes wird durch die geringe Dicke der Probe von nur wenigen Atomlagen vernachlässigbar und die Abbildung der atomaren Struktur der Probe resultiert aus der Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen. Die Bildentstehung in einem HR-TEM kann wie folgt zusammengefasst werden: Ausgehend vom dem erzeugten Beugungsbild, der in die Zonenachsen gekippten Probe, werden zwei Reflexe ausgewählt. Durch Interferenz der beiden ebenen Wellen entsteht die Abbildung dieser Netzebene als Linienbild. Um eine atomare Auflösung der Probe zu erhalten, müssen mehr als nur 2 Reflexe ausgewählt und überlagert werden, wobei sich der Nullstrahl in der optischen Achse befindet. Somit kreuzen sich die Darstellungen der Netzebenen und eine Abbildung der Atomsäulen wird ermöglicht. Je mehr Reflexe zur Abbildung herangezogen werden, desto feiner kann die Auflösung des Bildes erfolgen, da die nullstrahlfernen Reflexe des reziproken Raumes die Feinstrukturinformationen der Probe im Realraum beinhalten. Dies ist jedoch durch die Existenz von Aberrationen der Linsen beschränkt. Diese können durch künstliche Defokussierung (Scherzer Defokus) reduziert werden. Hierbei ist es wichtig einen Bereich der Scherzerfokussierung (Abbildung 2.4 b)) auszuwählen, in welchem diese einen Wert ungleich Null annimmt. Neben der Limitation der Auflösung durch die Linsenaberrationen wirken sich auch Instabilitäten wie Schwankungen der Hochspannung und äußere Vibrationen auf die Auflösung des HR-TEMs negativ aus. Die maximale Auflösung, welche derzeit erzielt werden kann, liegt bei weniger als 1 Angström.

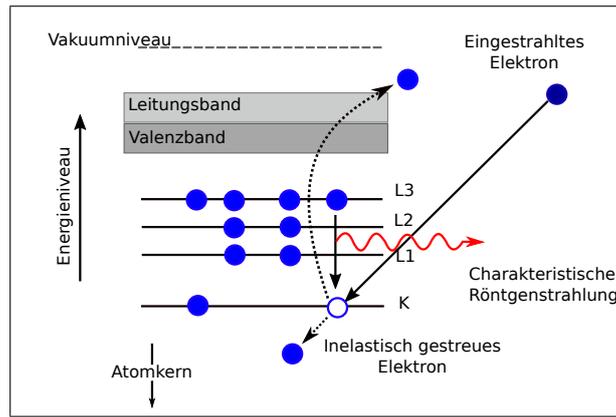


Abbildung 2.5.: Ionisierungsprozess eines Atomes durch inelastische Elektronenstreuung eines hochenergetischen Elektrons mit einem Elektron der K-Schale. Das entstandene Loch in der K-Schale wird durch ein Elektron von der L-Schale aufgefüllt, wobei die charakteristische K_{α} Röntgenstrahlung emittiert wird [95].

2.2.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy") ermöglicht die zerstörungsfreie qualitative sowie quantitative Analyse einer Probe hinsichtlich ihrer Elemente und deren Verteilung innerhalb der Probe. In der Elektronenmikroskopie kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probe, aus welcher eine Reihe von messbaren Signalen resultieren (vgl. Abbildung 2.3).

Beim EDX wird die charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente einer Probe analysiert (vgl. Abbildung 2.5). Durch die inelastische Wechselwirkung der hochenergetischen Elektronen aus der Elektronenquelle mit den Elektronen auf den inneren Schalen der Elektronenhülle kann es zu einem hohen Energieübertrag kommen. Überschreitet diese einen gewissen Wert kann das Elektron in der Elektronenhülle das Coulomb-Feld des Atomkerns verlassen und hinterlässt eine Lücke in der entsprechenden Schale. Das Atom ist nun ionisiert. Um einen Zustand geringer Energie zu erlangen, muss die entstandene Lücke in der inneren Schale mit einem Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt werden. Hierbei kommt es entweder zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung oder Auger-Elektronen. Die Benennung der charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgt entsprechend der Bezeichnung der Atomschale (K, L, M, N), in welcher die Lücke erzeugt wurde und der Differenz der Schalen (α , β) von auffüllendem Elektronen zur Lücke. Trifft ein Röntgenquant einer bestimmten Energie auf den Detektor (Halbleiterdetektor), so werden jeweils 3,8 eV der Energie in die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars verwendet. Die Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare gibt somit Rückschluss auf die Gesamt-

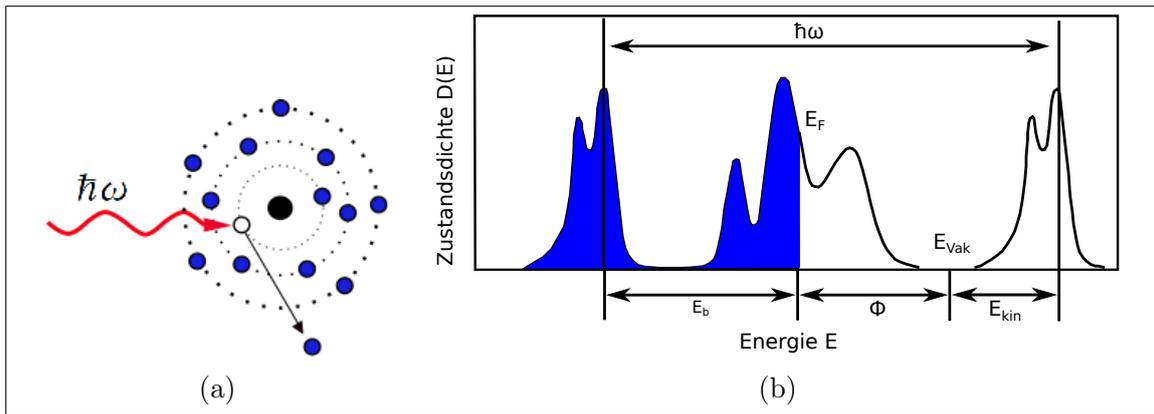


Abbildung 2.6.: a) Atomares Modell des Photoeffektes: Ein Röntgenquant mit $E = \hbar\omega$ trifft auf ein kernnahes Elektron, welches dadurch in ein freien Zustand oberhalb des Vakuumniveaus E_{Vak} angehoben wird. Für das emittierte Elektron gilt die Energiebilanz $\hbar\omega = \Phi + E_{kin} + E_b$. b) Darstellung der elektronischen Zustandsdichte von zwei getrennten Bändern und der Energiebilanz bei der Photoemissionsspektroskopie. Die blauen Bereiche der Zustandsdichte kennzeichnen Elektronen aus besetzten Zuständen [95].

tenergie des Signals (vgl. [60, 95]). Eine besonders hohe Ortsauflösung der Elemente wird durch die EDX in Verbindung mit einem HR-TEM erzielt. Hierbei können mittels der Aufnahme von Übersichtsspektren, "Linescans" und "Mappings" ortsaufgelöst die Elemente von Nanomaterialien charakterisiert werden.

2.2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) stellt eine der wichtiges Methoden zur Oberflächenanalyse von Festkörpern dar. Die Tiefeninformation liegt zwischen 5 und 50 Å [95]. Die XPS ermöglicht die qualitative und quantitative Oberflächenanalyse der Elemente einer Probe im Hinblick auf ihren Oxidationszustand.

Die XPS beruht auf dem Prinzip des Photoeffekts (vgl. Abbildung 2.6). Trifft elektromagnetische Strahlung der Energie $\hbar\omega$ auf die Festkörperoberfläche werden Elektronen aus den besetzten Zuständen, inneren Elektronenschalen, in freie Zustände oberhalb des Vakuumniveaus E_{Vak} angeregt, d.h. die Elektronen verlassen die Probe. Die Energie des austretenden Elektrons setzt sich zusammen aus der Energie der elektromagnetischen Strahlung $\hbar\omega$, der materialspezifischen Austrittsarbeit Φ , der kinetischen Energie E_{kin} des emittierten Eletrons und der Bindungsenergie E_b dieses bezüglich der Fermi-Energie E_F . Hieraus resultiert für die Energiebilanz der emittierten Elektronen $\hbar\omega = \Phi + E_{kin} + E_b$ (vgl. Abbildung 2.6).

Die Ermittlung der Bindungsenergie der emittierten Elektronen aus deren gemessenen

kinetischen Energie erlaubt somit die Identifizierung der Elemente und liefert zusätzlich Informationen über den chemischen Zustand (Oxidationszustand), in dem sich die Atome der zu untersuchenden Probe befinden. Aussagen über die quantitative Zusammensetzung können aus der Intensität gezogen werden.

XPS Messungen müssen im Ultrahochvakuum durchgeführt werden, daher besitzen diese Anlagen meist ein komplexes System aus verschiedenen Kammern. In der Analysekammer wird die elektromagnetische Strahlung auf die Probe beschleunigt und die emittierten Photoelektronen werden durch elektromagnetische Linsen auf den Analysator fokussiert. Das elektrische Feld im Analysator bewirkt eine festgelegte Flugbahn der Photoelektronen, welche von der angelegten elektrischen Feldstärke sowie E_{kin} der Photoelektronen abhängt. Die Bestimmung der Anzahl der Photoelektronen und die Zuordnung zu einer bestimmten kinetischen Energie ist beim Erreichen des Detektors möglich.

2.2.4. Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES)

Eine spezielle Art der Atomemissionsspektrometrie stellt die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", ICP-OES) dar. Diese Methode erlaubt, durch ihre hohe Messempfindlichkeit im ppm-Bereich, die Analyse nahezu aller Elemente.

Das Grundprinzip der ICP-OES beruht auf der Anregung der Elektronen einer Probe aus dem Grundzustand auf ein höherenergetisches Niveau. Dieser Zustand ist energetisch nicht stabil und es kommt zur Rückkehr des Elektrons in ein tieferes Energieniveau. Hierbei wird Licht emittiert. Die Wellenlänge des abgestrahlten Lichts ist charakteristisch für die Differenz der entsprechenden Energieniveaus und ermöglicht somit eine elementspezifische Zuordnung. Der Messaufbau einer ICP-OES und die Zonen einer Plasmaflamme sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Die Anregungsquelle ist ein induktiv gekoppeltes Plasma, meinst Argonplasma. Die Probe muss in Form einer verdünnten Lösung vorliegen. Mittels eines Zerstäubers gelangt die Probenlösung in Form eines Aerosols in die Plasmaflamme. Die sehr hohe Temperatur in der Plasmaflamme ist für die Anregung der Probe verantwortlich. Die Detektion des charakteristischen Linienspektrum, welches bei der Rückkehr in den energetischen Grundzustand emittiert wird, erfolgt mittels der Kombination aus einem Monochromator und einem CCD-Detektor.

Die ICP-OES kann als qualitative sowie quantitative Nachweismethode von Elementen verwendet werden. Bei der quantitativen Analyse einer Probe ist es daher notwendig eine Kalibrierung des Gerätes durchzuführen. Diese erfolgt durch die Messung einer Kalibrierungsgeraden von Standardlösungen bekannter Konzentration (vgl. [152, 201]).

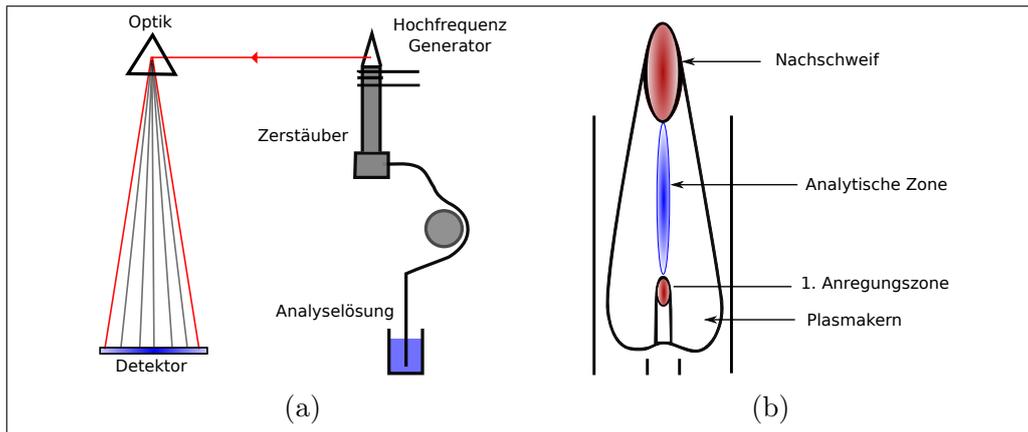


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung a) eines ICP-OES Aufbaus und b) der Zonen einer Plasmaflamme [152].

2.2.5. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. "Atomic Force Microscopy", AFM) gehört zu der Familie der Rastersondenmikroskopie. Diese Art der Mikroskopie ermöglicht die Abbildung der Topographie einer Probenoberfläche mit einer Auflösung im Subnanometer-Bereich. Ermöglicht wird dies durch das gezielte Abrastern der Oberfläche mit einem Cantilever. Der schematische Aufbau eines AFM ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

Die Signalerzeugung in einem AFM beruht auf der Wechselwirkung zwischen den Atomen von Probenoberfläche und Spitze des Cantilevers. Die hierbei vorliegenden interatomaren repulsiven und attraktiven Kräfte (Lennard-Jones-Potential) bestimmen die Auslenkung des Cantilevers gegenüber der Probenoberfläche. Ein auf den Cantilever fokussierter Laser macht es möglich diese Auslenkung mittels einer positionssensitiven Photodiode zu detektieren [112].

Ein AFM kann in drei Modi betrieben werden: "Contact", "Non-Contact" und "Tap-

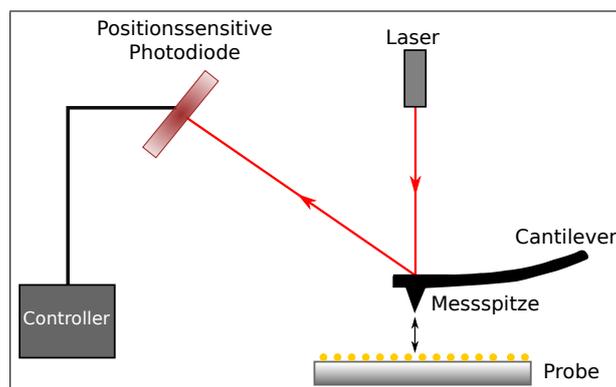


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops (AFM) [112].

ping" Mode. Im "Contact" Mode berührt die Spitze des Cantilevers die Probenoberfläche. Das Messsignal resultiert aus den repulsiven Kräften zwischen Spitze des Cantilevers und der Probenoberfläche. Die Bilderzeugung kann durch die Einstellung einer konstanten Höhe oder Kraft geregelt werden. Dieser Modus ist nicht für alle Materialien ideal, da es durchaus zur Beschädigung der Probenoberfläche kommen kann. Im "Non-Contact" Mode hingegen wird der Cantilever entfernt von der Probe in Schwingung versetzt und langsam über die Probenoberfläche geführt, wobei diese nicht beschädigt wird. Das Messsignal resultiert hier aus den attraktiven interatomaren Kräften, wie der Dipol-Dipol Wechselwirkung. Eine Kombination aus beiden Modi stellt der "Tapping" Mode dar. Hier wird die hohe Auflösung des "Contact Modes" mit der zerstörungsfreien Messmethode des "Non-Contact" Modes verknüpft. Der Cantilever wird in einer Distanz von etwa 50 nm in Schwingung versetzt und langsam über die Probe bewegt, wobei die Spitze beinahe die Probenoberfläche berührt.

Neben der Abbildung der Topographie einer Probenoberfläche existieren vielseitige Anwendungen der Rasterkraftmikroskopie, unter anderem die Untersuchung von mechanischen und magnetischen Eigenschaften einer Probe [112].

2.3. Material und Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Materialien und technischen Anlagen aufgelistet und die experimentellen Methoden im Hinblick auf deren Durchführung vorgestellt.

2.3.1. Material

Die Aufteilung der verwendeten Materialien erfolgt in den Kategorien **Chemikalien** (Tabelle A.1), **Diblock – Copolymere** (Tabelle A.2), **Übergangsmetallkomplexe** (Tabelle A.3) und **Substrate** (Tabelle A.4).

Chemikalien

Der Einsatz aller Chemikalien erfolgte ohne weitere Aufbereitung (vgl. Tabelle A.1).

Diblock-Copolymere

Alle verwendeten Polystyrol-Block-Poly(2-vinylpyridin)-Diblockcopolymere besitzen einen amphiphilen Charakter. Ein Teil der Polymer wurde von Polymer Source Inc. bezogen.

Die Synthese der restlichen Polymere erfolgte im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. M. Möller (Leibniz Institut für Interaktive Materialien, Aachen) (vgl. Tabelle A.2).

Übergangsmetallkomplexe

Die Lagerung der Übergangsmetallkomplexe (Metallsalze) (vgl. Tabelle A.3) und deren Einwaage erfolgte in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre. Die Metallsalze wurden zur Synthese von mono- und bimetallic NP mittels BCML verwendet.

Substrate

Die Einteilung der Substrate, welche als Trägermaterial der NP verwendeten wurden, erfolgt in drei Untergruppen: planare Wafer (kristallin und amorph (a)) (vgl. Tabelle A.4), 3D Substrate (vgl. Tabelle A.5) und Träger zur transmissionselektronenmikroskopischen Charakterisierung (vgl. Tabelle A.6).

2.3.2. Experimentelle Methoden

In den folgenden Abschnitten werden die verwendeten Geräte zur Herstellung und Charakterisierung zusammengestellt sowie die experimentell angewendeten Methoden im Detail erläutert.

Gerätespezifikation

Die Auflistung der verwendeten Geräte und Anlagen teilt sich in die beiden Gruppen **Synthese** (Tabelle A.7) und **Charakterisierung** (Tabelle A.8) auf.

Synthese mono- und bimetallic NP mittels BCML

Die Synthese von mono- und bimetallic Nanopartikel erfolgte mittels mizellarer Block-Copolymer Nanolithographie (BCML). Die Grundlagen der BCML sind aus Abschnitt 2.1.1 zu entnehmen. Glaswaren und Rührfische wurden vor der Verwendung mit frisch angesetzter Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5) gereinigt.

BCML

Zu Beginn der BCML steht die Präparation der mizellaren Diblock-Copolymerlösung. Für diese wird ein Schraubdeckglas, ein Rührfisch, das gewünschte PS-b-P2VP Diblock-Copolymer (Tabelle A.2) und Toluol als Lösungsmittel benötigt. Je nach gewünschter Konzentration der mizellaren Lösung (2, 3, 5 mg/mL) und gewünschten Lösungsvolumen

wurde die entsprechende Menge an Polymer eingewogen. Die Lösung des Polymers in Toluol erfolgte unter ständigem Rühren für mindestens 12 h bei Raumtemperatur (RT) im verschlossenen Schraubdeckelglas.

Die Beladung der Mizellen in der Lösung wurde unter der Zugabe des gewünschten Metallsalzes erreicht. Die Menge des Metallsalzes berechnet sich nach der Gleichung 2.3,

$$m_{\text{Metallsalz}} = \frac{m_{\text{Polymer}} \cdot M_{\text{Metallsalz}} \cdot L_z \cdot [P2VP]_x}{M_{\text{Polymer}}} \quad (2.3)$$

wobei m_{Polymer} die Masse des Diblock-Copolymers [g], $M_{\text{Metallsalz}}$ die molare Masse des Metallsalzes [g/mol], M_{Polymer} die Molare Masse des Diblock-Copolymers [g/mol], $[P2VP]_x$ die Anzahl der P2VP-Einheiten und L_z die Gesamtbeladung der Mizellen repräsentiert. Bei der Synthese von monometallischen NP ist $L_z = L_x$, wohingegen bei bimetallicen NP sich die Gesamtbeladung der Mizellen aus der Summe $L_z = L_x + L_y$ ergibt (vgl. Abbildung 2.9).

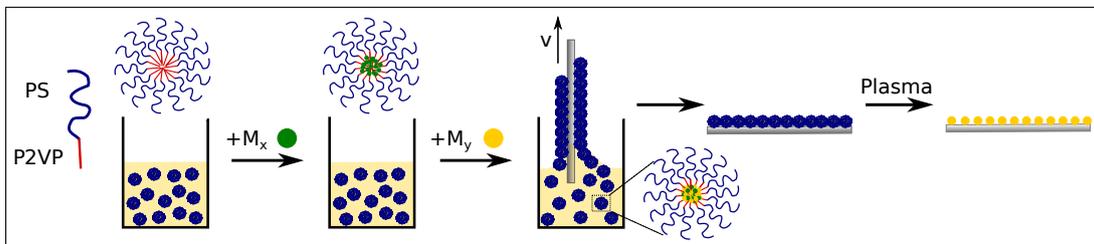


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der Synthese von bimetallicen NP mittels BCML.

Die Lagerung der Metallsalze erfolgte in einer Glovebox unter N_2 -Atmosphäre. Nach der Berechnung der Metallsalzmenge M_x wurde diese in der Glovebox unter Verwendung eines Glaspatels eingewogen. Im Anschluss erfolgte die Mischung des Metallsalzes mit der vorbereiteten mizellaren Lösung. Erst nach vollständigem Lösen des Metallsalzes, unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur (RT), war der Beladungsprozess der Mizellen abgeschlossen. Bei der Synthese von bimetallicen NP schloss sich dem ersten ein zweiter Beladungsschritt an. Das zweite Metallsalz M_y wurde entsprechend eingewogen und der bereits monometallic beladenen mizellaren Lösung beigemischt. Nach vollständigen Lösen des zweiten Metallsalzes kann die bimetallic beladene Lösung für weitere Syntheseschritte verwendet werden. Gelegentlich erwies es sich als sinnvoll die Lösungen unter Verwendung eines PTFE-Spritzenfilters (Rotabilo [®], Porendurchmesser: 2 μm) vor ihrer Anwendung von eventuellen Polymeragglomeraten zu befreien.

Strukturierung von Wafersubstraten mittels BCML

Vor der Nanostrukturierung der Wafer-Substrate Tabelle A.4 mittels BCML wurden diese jeweils auf die gewünschte bzw. für den weiteren Prozess notwendige Probengröße geschnitten. Alle Waferstücke wurden anschließend in Aceton gelegt und für 5 min im Ultraschall behandelt, um Staub und Fett von der Oberfläche zu lösen. Die Waferstücke wurden im Stickstoffstrom getrocknet. Gegebenenfalls wurde dieser Schritt wiederholt. Für Silizium- und Glasproben erfolgt darüberhinaus die Reinigung mit Hilfe von frisch angesetzter Peroxomonoschwefelsäure. Hierzu wurden die Proben in das Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und 30 %iger Wasserstoffperoxidlösung (3:1) für mindestens 2 h inkubiert. Da diese Substrate inert gegenüber der Peroxomonoschwefelsäure sind, konnte durch die Behandlung auch die Entfernung von organischen Verunreinigungen sichergestellt werden. Nach dem Entfernen der Peroxomonoschwefelsäure wurden die Wafer mehrfach mit Reinstwasser gespült und für mindestens 15 min im Ultraschall behandelt. Die Lagerung dieser Substrate erfolgte bis zu ihrer Verwendung in Reinstwasser, um eine neue Verunreinigung zu verhindern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Nanostrukturierung aller Wafersubstrate die Rotationsbeschichtung (engl. "Spin-Coating") angewendet. Hierzu wurde das Substrat mittels eines Unterdruckes am Drehteller fixiert und mit der gewünschten Drehzahl (5000, 6000 oder 8000 rpm) rotiert. Das Volumen von 10 μL der beladene mizellare Lösung wurde mittig auf das rotierende Substrat getropft, wobei sich der monomizellare Film auf der gesamten Substratoberfläche bildete. Gleichzeitig wurde die überschüssige Lösung durch die Rotation entfernt und das Toluol verdampft.

Strukturierung der SiO_x (TEM)-Grids

In Anlehnung an die Strukturierung der Wafersubstrate erfolgte die der mit einer SiO_x -Membran überzogenen Cu-Netzchen durch das Auftropfen der beladenen mizellaren Lösung. Hierzu wurden diese auf ein Filterpapier gelegt und mit 10 μL der Lösung betropft. Überschüssige Lösung wird mit Hilfe des Filterpapiers entfernt.

Strukturierung von 3D-Substraten

Die Beschichtung der 3D-Substrate (vgl. Tabelle A.5) erfolgte nach dem von Gadomska et al. [64] entwickelten Verfahren zur Nanostrukturierung von Mikroglaspshären mittels BCML. Der Prozessablauf ist in Abbildung 2.10 dargestellt.

Hierzu wurden 3 g von dem gewünschten 3D-Substrat mit 15 mL der beladenen mizellaren Lösung gemischt und in eine Glassäule gefüllt. Die Glassäule war durch eine PTFE-Fritte (Kinesis GmbH, Porendurchmesser: 10 - 30 μm) verschlossen. Durch

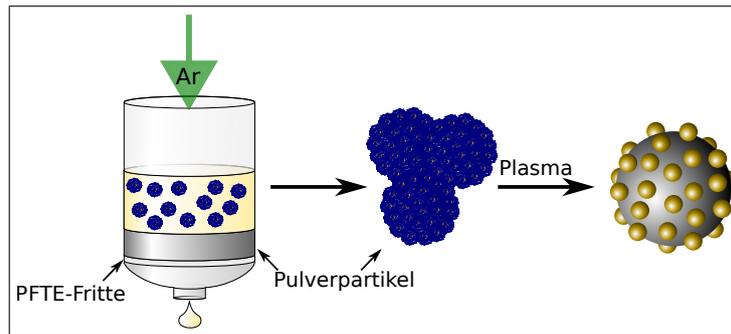


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung der Nanostrukturierung von 3D Substraten in Anlehnung an [64, 114].

die Verwendung eines gleichmäßigen Argonstroms wurde die beladene mizellare Lösung durch die Probenschicht gedrückt. Die Trocknung des beschichteten Substrates erfolgte in einem Vakuumtrockenschrank (60°C, 2 h).

Elektronenstrahlolithographie (EBL)

Zur Erzeugung von definierten, nanostrukturierten Bereichen auf der Oberfläche eines Siliziumwafers wurde die EBL in Kombination mit der BCML angewendet (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Die Siliziumwafer wurden in Probenstücke geschnitten, gereinigt und mit einer beladenen monomizellaren Schicht beschichtet (vgl. Abschnitt 2.3.2). Vor dem Schreiben muss die Geometrie des gewünschten Musters, welches mittels des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche geschrieben wird, definiert werden. Hierzu wurde die Software ELPHY Plus Version 4.0 SP5 von Raith verwendet. Nach der Definition der Probenstelle wurden die Muster von dem Elektronenstrahl (Strahlstrom: 2 kV) auf die Probenoberfläche geschrieben. Anschließend wurde der Lift-off der unbelichteten Mizellen durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in Toluol inkubiert und für 6 min im Ultraschallbad behandelt. Nach dieser Zeit wurden die Proben nochmals mit Toluol abgespült und anschließend in einem Stickstoffstrom getrocknet. Der abschließende Schritt stellt die Plasmabehandlung für Wafersubstrate dar. Es wurden definierte, nanostrukturierte Bereiche bestehende aus Quadraten von 200 nm bis 1 μm Kantenlänge und einem Abstand von 500 nm und 1 μm auf der Substratoberfläche erzeugt.

Plasmabehandlung

Die Plasmabehandlung der nanostrukturierten Wafer- und 3D-Substrate sowie der TEM Kupfer-Grids mit SiO_x -Membran erfolgte unter der Verwendung eines Wasserstoffplas-

mas Plasmas.

Die Plasmabehandlung der planaren Substrate erfolgte mit W10-Gas (10 % H₂, 90 % Ar) bei 350 W, 0,4 mbar für 45 min. Für die 3D-Substrate erfolgte eine analoge Behandlung, jedoch unter der Verwendung eines reinen H₂-Plasma (0,5 mbar). Allerdings war es hier nötig, die Prozessparameter per Hand zu kontrollieren und anzupassen. Um eine gleichmäßige Plasmabehandlung der gesamten Probenmenge garantieren zu können, wurden die Pulverproben kontinuierlich in der Plasmakammer rotiert. Zu Beginn der Behandlung wird die Probenkammer evakuiert und die Probe in Rotation versetzt. Das Prozessgas wird in die Probenkammer geleitet. Nach dem Spülen der Probenkammer mit dem Prozessgas für 10 min, wird bei einer Generatorleistung von 60 % (180 W) der Prozess gestartet. Hierbei kann es zur Ausgasungen der Probe und somit zu einem Druckanstieg in der Probenkammer kommen. Nachdem sich der Druck wieder stabilisiert hat und der Druck des Prozessgases auf den eingestellten Wert zurückgekehrt ist, kann die Generatorleistung auf 100 % (300 W) erhöht werden. Unter den nun stabilen Bedingungen wird der Plasmaprozess für weitere 40 min durchgeführt.

Temperaturbehandlung

Die Temperaturbehandlungen der Proben zur künstlichen Alterung wurden in Kammer-(N11/HR 5,5 kW von Nabertherm) und Rohröfen (ROK F7, 60 VER von Heraeus) durchgeführt:

- Für die künstliche Alterung der Au_xPt_{1-x}/SiO₂ Modellkatalysatoren wurden diese in ein keramisches Schiffchen gefüllt und mit einem weiteren abgedeckt. Dieser thermische Stresstest wurde unter atmosphärischen Bedingungen für 7 h bei 750°C durchgeführt.
- Bei den Kurzzeitglühtests zur Untersuchung der Sintereigenschaften von reinen Pt, Pd und Au NP wurde der Ofen vor der Verwendung auf die gewünschte Temperatur gebracht. Erfolgt die Temperversuche unter atmosphärischen Bedingungen (Luft und Luftfeuchtigkeit) wurden die nanostrukturierten Proben in einem abgedeckten Keramikschißchen für die entsprechende Zeit geglüht. Für die Temperversuche unter Vakuum oder einer gewünschten Atmosphäre wurde die Probe in einem Quarzglasröhrchen evakuiert. Dieses wurde im Anschluss mit dem entsprechenden Gas gefüllt und abgeschmolzen. Der Druck der jeweiligen Atmosphäre wurde an die später erfolgende Temperaturbehandlung angepasst, sodass Atmosphärendruck herrschte.

- Untersuchung der Phasensegregation von bimetallic NP sowie deren thermischen Stabilität wurden ebenfalls in Kammeröfen (Glühzeit bis zu 22 h) oder Rohröfen (Glühzeit bis zu 70 d) durchgeführt. Analog zu den Kurzzeitglühversuchen wurden hier auch die unter atmosphärischen Bedingungen getemperten Proben in abgedeckten Keramikscheiben bzw. unter eingestellten Atmosphären in abgeschmolzenen Quarzglasröhrchen durchgeführt. Der Heizprozess wurde bei diesen Versuchen jedoch mit einer definierten Heizrampe (Aufheizen (90 min) - Temperaturzeit - Abkühlen (90 min)) gefahren.

TEM-Probenpräparation

Zur Untersuchung und Charakterisierung der nanostrukturierten Wafer- und 3D-Proben mussten spezielle Präparationsmethoden angewendet werden. Dies wurde zum einen durch Querschnittspräparate von planaren Substraten und zum anderen durch die Dispersion von nanostrukturierten Pulverproben auf TEM-Grids realisiert. Die Probenpräparation aller Querschnitte erfolgte durch die StEM Gruppe (MPI IS, Stuttgart).

Die nanostrukturierten Wafer wurden geschnitten und in Form von "Sandwichproben" mit Epoxy-Zweikomponentenkleber Oberfläche an Oberfläche miteinander verklebt. Die Probendünnung erfolgte im ersten Schritt durch mechanisches planparalleles Schleifen der Probe. Im Anschluss wurde die Probe mittels eines Konkavschleifgerätes bis zur einer verbleibenden Dicke von 10 - 50 μm gedünnt. Der Mittelpunkt der Proben wurde aufgrund der benötigten Elektronentransparenz im Anschluss unter der Verwendung eines Argonionstrahls gedünnt. Nicht-leitende Substrate wurden vor der Untersuchung und Charakterisierung im TEM mit einer 5 nm dicken Kohlenstoff-Schicht bedampft.

Zur Analyse der nanostrukturierten 3D-Substrate wurden die Proben auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt. Ein Volumen von 10 μL der Dispersion einer Spatelspitze nanostrukturierten Pulverpartikel in 2 mL Ethanol wurde auf ein TEM-Grid mit Kohlelochfilm getropft. Die Pulverpartikel blieben auf dem Film haften und konnten im TEM charakterisiert werden.

3. Mono- und bimetallische Nanopartikel

In diesem Kapitel werden in Kürze die theoretischen Grundlagen von monometallischen und bimetallischen NP erläutert und die im Rahmen dieser Arbeit mittels BCML (vgl. Abschnitt 2.1.1) synthetisierten mono- und bimetallischen Nanopartikel vorgestellt. Zur Synthese standen verschiedene Diblock-Copolymere (vgl. Tabelle A.2) zur Verfügung. Die Mizellaren Lösungen wurde mit einer Konzentration von 3 mg/mL und einer Gesamtbeladung $L_z = 0.4$ angesetzt. Darüber hinaus wurden ergänzend oder für spezielle Anwendungen weitere Diblock-Copolymere verwendet und deren Konzentration sowie Gesamtbeladung L_z entsprechend variiert. Die Charakterisierung dieser Systeme erfolgte mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen im Hinblick auf Dispersität und Größenverteilung der NP sowie zur Qualitätskontrolle der nanostrukturierten Substratoberflächen. Darüberhinaus wurde zur Strukturaufklärung der bimetallischen NP HAADF Aufnahmen sowie EDX Messungen durchgeführt, welche die erwartete kubischflächenzentrierte (kfz) Kristallstruktur der als Legierung vorliegenden $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP bestätigten.

3.1. Theoretische Grundlagen

Die Ausführung der theoretischen Grundlagen erfolgt mit Fokus auf den für diese Arbeit relevanten Systemen. Für eine ausführlichere Darstellung weiterer Grundlagen wird auf entsprechende Fachliteratur verwiesen.

3.1.1. Monometallische NP

Monometallische NP finden vielfache Verwendung in den unterschiedlichsten Bereichen. Hier sei nicht zuletzt ihr Einsatz in Katalysatorsystemen, biomedizinischen Anwendungen oder der Modifizierung von Oberflächeneigenschaften zu nennen [123, 70].

In dieser Arbeit stehen die monometallischen Au, Pt und Pd NP für katalytische Anwendungen im Fokus. Neben der Funktion von monometallischen NP einen bestimmten

Prozess zu katalysieren, sind besonders die thermische Stabilität und damit das Sinterverhalten von Interesse. Die entscheidenden Eigenschaften sind Partikelgröße und Morphologie sowie die Größenverteilung der Partikel und ihre Eigenschaften in Verbindung mit dem Trägermaterial (vgl. [70, 8, 65, 43]).

Partikelgröße

Nanopartikel besitzen, im Gegensatz zu makroskopischen Festkörpern, ein großes Oberfläche zu Volumen Verhältnis (A/V -Verhältnis). Je kleiner ein NP, desto größer ist demnach die Anzahl seiner Oberflächenatome. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikel mit Größen ≤ 10 nm unterscheiden sich somit deutlich zu denen des makroskopischen Festkörpers [70].

Das A/V -Verhältnis ist für Nanopartikel, welche als Katalysatoren eingesetzt werden, von besonderer Bedeutung. Bei der heterogenen Katalyse adsorbiert, abhängig vom Reaktionsmechanismus, mindestens ein Reaktionspartner auf der Katalysatoroberfläche an einem für die Reaktion aktiven Zentrum. Als aktive Zentren werden besonders niedrig koordinierte Oberflächenatome an Stufen, Kanten, Ecken und Grenzflächen zwischen Nanopartikel und Substrat bezeichnet. Je größer also die spezifische Oberfläche $A_{spez.}$, d.h. je mehr aktive Zentren für eine katalytische Reaktion zur Verfügung stehen, desto aktiver ist ein Katalysator. Die Natur der Katalysatoroberfläche wirkt sich somit auf die Selektivität, Aktivität sowie das Sinterverhalten des Katalysators aus (vgl. [153, 146]). Die spezifische Oberfläche $A_{spez.}$ eines Katalysators ist definiert als Quadratmeter pro Gramm $[m^2/g]$. Diese errechnet sich aus der Dichte ρ_P , der Fläche A_P und des Volumens V_P eines Partikels durch die Beziehung 3.1.

$$A_{spez.} = \frac{A_P}{\rho_P \cdot V_P}. \quad (3.1)$$

Die Rolle der Partikelgröße zeigt sich wohl am eindrucksvollsten bei Gold. Haruta et al. [82] berichtete erstmals über die extreme Steigerung der katalytischen Aktivität bezüglich der CO-Oxidation von Au NP (< 5 nm), welche hoch dispers auf einem reduzierenden Metaloxidträger immobilisiert waren. Dies bildet die Grundlage für zahlreiche Studien über den Einfluss von Partikelgröße sowie der Rolle des Substrates bezüglich der katalytischen Aktivität (vgl. [100, 115, 142]).

Die Vorteile von kleinen Nanopartikeln sind somit ersichtlich. Neben einer erwartungsgemäß hohen Aktivität, können so gerade bei teuren Katalysatormaterialien, wie Platin oder Palladium, Materialkosten gesenkt werden. Hierfür existiert jedoch eine Grenze. Im Fall von Palladium liegt bei einigen Reaktionen eine untere Grenze der Partikelgröße vor, ab welcher es zur Abnahme der katalytischen Aktivität kommt. Als Erklärung wird

die starke Adsorption von Zwischenprodukten der Reaktion gegeben, welche die Katalysatoroberfläche blockieren und somit als Katalysatorgift agieren [19, 163]. Heiz et al. [88] fand zudem eine Verbesserung der katalytischen Aktivität von Platincluster in der CO-Oxidation mit steigender Clustergröße.

Die Partikelgröße hat darüber hinaus einen direkten Einfluss auf den Schmelzpunkt des Materials. Dies ist besonders im Hinblick auf das Sinterverhalten von Nanokatalysatoren, welche bei hohen Betriebstemperaturen eingesetzt werden, von Bedeutung. Die Schmelztemperatur von Nanopartikeln $T_{m(NP)}$ kann über die Gleichung 3.2 berechnet werden, wobei T_m den Schmelzpunkt des Festkörpers, α_s einen Strukturfaktor, r_A den Atomradius und D den Durchmesser des Partikels darstellt [164]:

$$T_{m(NP)} = T_m \left(1 - 6\alpha_s \frac{r_A}{D}\right). \quad (3.2)$$

Dies bedeutet bei abnehmender Partikelgröße eine gleichzeitige Schmelzpunktniedrigung. Unter der Annahme von perfekt sphärischen Partikeln ($\alpha_s = 1$) wurden die theoretischen Schmelzpunkte für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Au, Pt und Pd NP (6 nm) berechnet und in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.1.: Theoretische Schmelzpunkte für Au, Pt und Pd NP (6 nm) nach [164].

Material	r_A [pm] [62]	T_m [°C] [62]	T_{NPm} [°C] [62]
Gold	144,2	1064,4 [156]	910,91
Platin	137,3	1769 [197]	1520,94
Palladium	137,6	1555 [155]	1341,03

Die Verringerung der Partikelgröße resultiert in einem Stabilitätsverlust der Nanopartikel. Bedingt durch die geringe Teilchengröße ist der Betrag Oberflächenenergie an der Energiebilanz des Gesamtsystems groß. Die Teilchen tendieren daher durch Agglomeration zu größeren Partikeln Grenzflächenenergie zu verringern [183]. Diesem Prozess kann durch die Verwendung von Substraten mit einer großen spezifischen Oberfläche entgegengewirkt werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit eine Stabilisierung der Partikel durch Oberflächenmodifikationen der oxidischen Substrate zu erreichen [8].

Morphologie der Partikel

Die Morphologie der metallischen Nanopartikel wirkt sich, ebenfalls wie die Partikelgröße, auf die Anzahl der aktiven Zentren aus. Die daraus resultierende Abhängigkeit der katalytischen Aktivität wurde für viele Systeme präsentiert und diskutiert [43]. Beispielhaft sollen hier die Arbeiten der Arbeitsgruppen von El-Sayed [149, 54] und Wang [202]

vorgestellt werden. Narayanan et al. [149] verwendeten Pt-Nanokristalle verschiedener Morphologie (Tetraeder, Würfel und Oktaeder) zur Katalyse der Elektronentransferreaktion zwischen Hexacyanoferrat (III) und Thiosulfationen. Mit Zunahme der aktiven Zentren, also der Oberflächenatomen an Ecken und Kanten, steigt die Reaktionsrate an. Das Verhältnis aus der Gesamtzahl der Oberflächenatomen zu den Oberflächenatomen der aktiven Zentren ist für tetraedrische Partikel am größten. Die Arbeiten der Gruppe um Wang unterstützen dies. Tian et al. [202] berichtete von der verbesserten katalytischen Aktivität von tetrahexadratischen Pt NP mit hochindizierten Netzebenen im Gegensatz zu beispielsweise sphärischen Pt NP in der Elektrooxidation von Ameisensäure und Ethanol. Dieses Verhalten wurde mit der steigenden Anzahl von Stufen und freien Oberflächenzuständen begründet.

Aus diesen Studien geht hervor, dass höher indizierte Flächen, welche eine größere Anzahl an aktiven Zentren aufweisen, eine höhere katalytische Aktivität besitzen. Dies wird ebenfalls durch Versuche an Oberflächen von Pt-Einkristallen bestätigt [187]. Neben der Aktivität einer katalytischen Reaktion wird auch die Selektivität durch die Morphologie der verwendeten metallischen NP beeinflusst [198, 4, 17].

Trägermaterial

In der Industrie finden hauptsächlich Trägerkatalysatoren Verwendung. Diese bestehen aus Substraten mit hohen spezifischen Oberflächen, auf welchen die katalytisch aktiven Nanopartikel in möglichst hoher Dispersion immobilisiert sind [17]. Neben einer hohen spezifischen Oberfläche müssen die Substrate, je nach Anwendungstemperatur und Medium, thermische, chemische und mechanische Stabilität aufweisen. Diese Eigenschaften erfüllen Oxidmaterialien, wie Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO und ZnO . Die Oxidmaterialien werden, je nach Anwendung, in verschiedenen Formen verwendet. Beispiele hierfür sind mesoporöse Pulver aus SiO_2 und Alumosilicate, Zeolithe aus SiO_2 und Al_2O_3 sowie Membranen aus Al_2O_3 (vgl. [8, 105, 183]). Weitere Substrate für katalytische Anwendungen sind kristalline Oberflächen der obengenannten Oxidmaterialien sowie auch Kohlenstoff in Form von Aktivkohle und Kohlenstoffnanoröhrchen (vgl. [183, 184, 43]). Der Einfluss des Substrates auf die katalytische Leistung eines Trägerkatalysators wird in der Literatur kontrovers diskutiert [43]. Phänomene wie der Ladungstransport zwischen Substrat und Nanopartikel [76], die Konsequenz von Sauerstoffleerstellen in MgO und CeO_2 im Hinblick auf den Verlauf einer Reaktion [229, 172] und die Auswirkung unterschiedlicher Kristallstrukturen von Substraten gleicher Zusammensetzung [225] sind nur Beispiele zahlreicher Untersuchungen [43]. Darüber hinaus spielt die Stabilität der auf den Substraten immobilisierten NP eine entscheidende Rolle [183, 217].

Die unterschiedlichen Studien unterstreichen die Komplexität der Interaktion zwischen Substrat und NP. Der Einfluss des Substrates auf die Reaktivität der aktiven Substanz kann auf verschiedene Arten erfolgen [43]: 1) Stabilisierung [217], 2) Veränderung der Morphologie und Struktur der NP, 3) "Strong metal-support interaction" (SMSI) [199, 200, 76], 4) bieten zusätzlicher Reaktionszentren [172] sowie Stabilisierung von 5) Metalloxiden an Grenzflächen [42] und 6) Reaktionszwischenstufen [43].

3.1.2. Bimetallische NP

Die Bildung von Legierungen aus zwei oder mehr metallischen Komponenten bietet eine große Variation der Eigenschaften dieser Systeme und ermöglicht somit ihren Einsatz u.a. in elektronischen, magnetischen und katalytischen Bereichen [58, 27]. Die Bildung von Legierungen ist nicht auf den makroskopischen Festkörper beschränkt. Viel mehr ergeben sich auf der Nanometerskala neue Kombinationsmöglichkeiten von Metallen, welche makroskopisch nicht mischbar sind. Ein Beispiel hierfür stellt das System von Au-Pt dar, welches im Makroskopischen eine Mischungslücke aufweist [213, 235]. Mit der Synthese von bimetallic NP ist es möglich, gewünschte Eigenschaften und Strukturen mit variierbaren Zusammensetzung zu erzeugen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der bimetallic NP lassen sich über die Zusammensetzung, atomare Ordnung und Größe steuern [58]. Von besonderem Interesse sind bimetallic NP daher in der Katalyse im Hinblick auf eine verbesserte Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität gegenüber monometallic Katalysatorsystemen [43]. Für die industrielle Anwendung spielt zudem der Preis des Katalysators eine entscheidende Rolle. Ein Beispiel hierfür ist die Kombination von Pt mit einem kostengünstigeren Metall als Elektrodenmaterial für den Einsatz in Direkten Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) [77].

Legierungsstrukturen

Bimetallische Nanopartikel werden nach Art ihrer Legierungsstruktur klassifiziert. Hierbei wird zwischen einphasigen (geordneten oder ungeordneten) und mehrphasigen Strukturen (Schalen- oder aufgeteilte Subclusterstrukturen) unterschieden [58]. Die möglichen Strukturen sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Einphasige Mischstrukturen können geordnet oder ungeordnet auftreten. Die ungeordnete Struktur, in welcher die Atome statistisch verteilt vorliegen, wird auch als "Alloy"-Struktur bezeichnet. Mehrphasige Strukturen können in verschiedenen Formen auftreten. Die Kern-Schale Struktur (engl. "core-shell structure") $A_{Kern}B_{Schale}$ setzt sich aus einem Kern, welcher durch Atome des Metall A gebildet wird und einer Schale aus Atomen des Metall B zusammen. Darüber hinaus existieren Mehrschalensysteme (z.B. Ni-Ag [11]

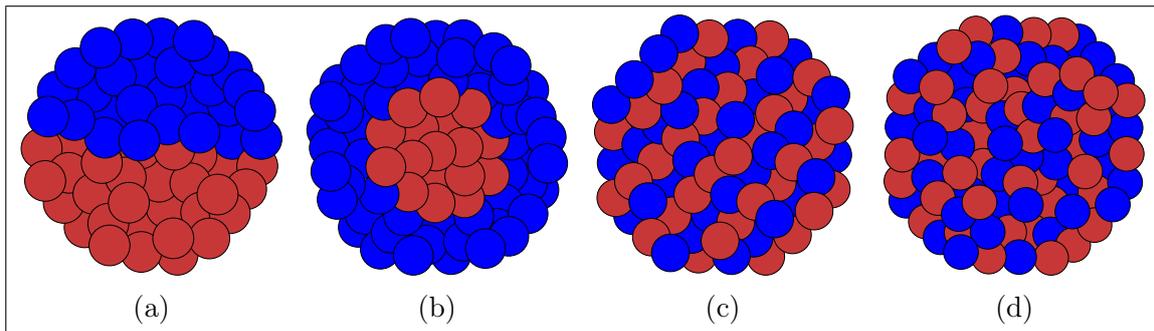


Abbildung 3.1.: Mögliche Strukturen bimetallischer NP: a) Heterodimer- (Janus-ähnlich), b) Kern-Schale- ("core-shell"), c) geordnete "Alloy"- und d) ungeordnete "Alloy"-Struktur [58].

oder Au-Pd [59] Systeme), welche A-B-A Anordnungen aufweisen. Ebenfalls möglich sind Heterodimer-Strukturen, welche sich aus segregierten Subclustern der Metalle A und B zusammensetzen. Diese Strukturen mischen nur an der Grenzfläche oder bilden eine schmale Kontaktgrenzfläche mit einer geringen Anzahl von chemischen Bindungen. Die Kristallstruktur der ein- oder zweiphasigen NP sind Fragmente der Kristallstrukturen der entsprechenden makroskopischen Festkörper. Diese wirkt sich ebenfalls auf die resultierende Morphologie der bimetallicchen NP aus (vgl.[58, 174]).

Welche Mischstruktur sich bei einem bimetallicchen System ausbildet ist, neben der Syntheseroute und den Reaktionsbedingungen, abhängig vom Zusammenspiel mehrerer Faktoren [58]:

- **Bindungsstärken von A-A, B-B und A-B im Vergleich:** Eine Durchmischung von A und B erfolgt, wenn A-B die stärkste Bindung ist. Ist dies nicht der Fall, wird die Segregation in Form einer Kern-Schale-Struktur der A- und B-Atome bevorzugt, wobei der Kern von den Atomen mit der stärkeren homonuklearen Bindung gebildet wird.
- **Oberflächenenergien im Vergleich:** Bei bimetallicchen NP neigt die Atomsorte mit der kleineren Oberflächenenergie im makroskopischen Festkörper zur Schalenbildung.
- **Vergleich der relativen Atomgrößen:** Die kleine Atomsorte tendiert dazu den sterisch benachteiligten Kern in einer Kern-Schale-Struktur zu bilden.
- **Ladungstransfer zwischen den Atomen:** In einem bimetallicchen System tritt begünstigt Durchmischung auf, wenn ein Elektronentransfer vom elektropositiveren zum elektronegativeren Element erfolgt.

- **Wechselwirkungen mit Stabilisatoren und Substratoberflächen:** Die Elementsorte mit stärkerer Wechselwirkung zum Stabilisator oder zur Substratoberfläche neigt dazu zur grenzflächennahen Anordnung.
- **Auftreten von spezifischen elektronischen oder magnetischen Effekten:** Bestimmte Elektronenkonfigurationen und Effekte wie Elektronenspinwechselwirkungen können stabilisierend im Bezug auf bestimmte Größen, Zusammensetzungen und Atomstrukturen wirken.

Die Zahl der möglichen Syntheserouten von bimetallic NP ist groß. Beispiele hierfür sind die Erzeugung von Nanoclustern aus der Gasphase [169], chemische [22] und elektrochemische [167] Reduktion von Metallsalzen. Im Rahmen dieser Arbeit steht die chemische Reduktion von Metallsalzen im Vordergrund. Diese lässt sich in zwei Untergruppen aufteilen: Co-Reduktion und sequentielle Reduktion von Metallsalzen. Bei der Co-Reduktion werden gleichzeitig verschiedene Metallsalze zur einem bimetallic NP in "Alloy"-Struktur reduziert. Im Gegensatz steht die sequentielle Reduktion der Metallsalze, welche die Synthese von bimetallic NP mit Kern-Schalen-Struktur ermöglicht [58, 203].

Das System Au-Pt

Wie bereits einführend in dieses Kapitel berichtet, ist es möglich auf der Nanometerskala Materialien miteinander in Form von Legierungen zu kombinieren, welche im makroskopischen Festkörper eine Mischungslücke aufweisen. Hierbei werden neue Eigenschaften geschaffen, welche auf vielfältige Art Anwendung finden. Beispiele hierfür sind unter anderem die Systeme Fe-Ag und Au-Pt [58].

Das System Au-Pt steht im Zentrum dieser Arbeit. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 3.2 wiedergegeben. Gold und Platin kristallisieren beide in kubisch flächenzentrierter (kfz) Kristallstruktur. Der Schmelzpunkt von reinem Gold liegt mit 1064°C niedriger als für reines Platin mit 1769°C [156].

Im Makroskopischen weist das System über einen weiten Konzentrationsbereich eine spinodale Entmischung auf. Die Randlöslichkeiten von Gold und Platin sind dementsprechend gering. Bei 400°C liegt die Löslichkeit von Platin in Gold bei ca. 15 At.%, wobei die Löslichkeit von Gold in Platin gegen Null läuft. Die spinodale Entmischung startet bei einer Konzentration von 61 At.% Au und einer Temperatur von 1260°C . Innerhalb der Mischungslücke liegt Gold und Platin als Mischkristall vor. Thermodynamisch stabile Legierungen von Gold und Platin liegen daher bei sehr hohen Temperaturen, beispielsweise für ein Mischungsverhältnis von 1:1 bei ca. 1200°C , vor.

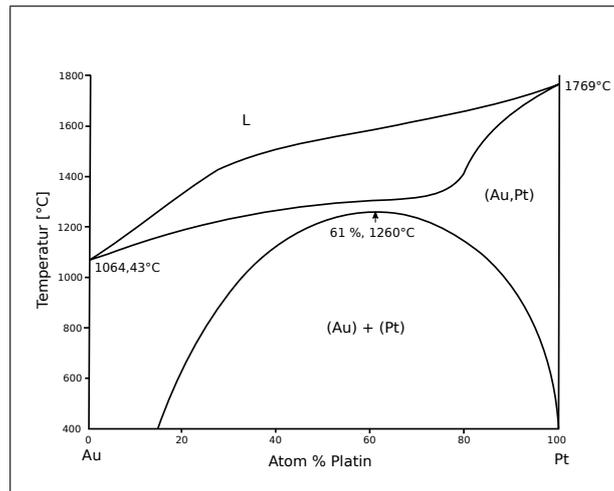


Abbildung 3.2.: Phasendiagramm Au-Pt im makroskopischen Festkörper mit der für das Systems charakteristischen Mischungslücke [156].

Im Nanometerbereich besteht jedoch die Möglichkeit stabile Legierungen von Au und Pt Atomen herzustellen [213, 58, 128]. Welche Struktur die AuPt NP einnehmen, hängt dabei von der Syntheseroute und den Reaktionsbedingungen ab. Die thermodynamisch stabilsten Formen sind die Kern-Schalen- sowie heteroaggregierte Strukturen. Die Oberflächenenergie für den makroskopischen Festkörper ist für Au ($1,50 \text{ J/m}^2$) niedriger als für Pt ($2,48 \text{ J/m}^2$). Somit besteht eine thermodynamische Triebkraft zur Segregation der Au-Atome an die Oberfläche [204]. Durch die gezielte Wahl der Syntheseroute ist es jedoch möglich die Struktur der bimetallischen NP zu beeinflussen. Somit gelang es neben $\text{Pt}_{\text{Kern}}\text{Au}_{\text{Schale}}$ auch $\text{Au}_{\text{Kern}}\text{Pt}_{\text{Schale}}$ herzustellen [129, 209]. Zur Synthese von Kern-Schalen NP kommen u.a. die Radiolyse [18, 91] und die sukzessive Reduktion der Metallsalze [91] sowie die Kombination aus BCML und stromloser Metallabscheidung [120] in Frage.

Im Bezug auf die "Alloy"-Struktur von AuPt NP existieren in der Literatur kontroverse Ergebnisse. Luo et al [128] zeigte den Einfluss der Zusammensetzung auf die Eigenschaften einphasiger AuPt NP (2 - 5 nm), welche durch eine Zweiphasensynthese mit anschließender thermischen Aktivierung auf Kohlenstoffträgern hergestellt wurden. Diese Ergebnisse wurden von Xiao et al. [223] in einer theoretischen Studie bestätigt, welche eine negative Bildungsenthalpie für AuPt NP kleiner 6 nm postulierte. Auch die experimentellen Arbeiten von Hernandez et al. [92] und Irissou et al. [97] demonstrierten die "Alloy"-Struktur von AuPt NP. Dem entgegen stehen die theoretischen Arbeiten von Braidy et al. [29], welche auch bei Partikelgrößen unter 6 nm die spinodale Entmischung von Au und Pt im Phasendiagramm vorhersagt. Des weiteren postulierte Deng et al.

[48] anhand von Monte-Carlo Simulationen die Segregation von Au und Pt mit steigender Partikelgröße (2,5 - 6,5 nm) sowie die Kern-Schalen Struktur als thermodynamisch stabilste Formation für AuPt NP mit geringem Au-Gehalt. Ein steigender Au-Gehalt in den AuPt NP resultiere in eine Drei-Schalen-Struktur.

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die resultierende Struktur von AuPt NP, "Alloy"- oder Kern-Schalen-Struktur, abhängig ist von dem theoretischen Modell bzw. der Synthesemethode sowie dem Trägermaterial (vgl. [213, 145, 203]).

Die Eigenschaften von AuPt NP sind in katalytischen Anwendungen von großem Interesse. Die bimetallichen AuPt NP erwiesen sich gegenüber monometallischen Pt NP vorteilhaft in vielen katalytisch aktivierten Prozessen, wie Methanoxidation [196, 94] sowie selektiven Reduktion bzw. Oxidation von Zuckern und Polyolen [50]. Besondere Aufmerksamkeit weckten AuPt NP auch im Hinblick auf die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid [51, 224, 234]. Die positive Wirkung von Au in Kombination mit Pt im Hinblick auf die katalytische Aktivität werden geometrischen Effekten [113] sowie dem Elektronentransfer von Au zu Pt [51, 214] zugeschrieben.

Das System AuPt im Nanometerbereich birgt mit seiner Vielfältigkeit im Hinblick auf Zusammensetzung, Partikelgröße und Struktur sowie den daraus folgenden Anwendungsmöglichkeiten, großes Potential im Bereich der Katalyse. Ebenfalls liefern die hier dargestellten Studien Ergebnisse, welche zur Synthese von weiteren bi- oder trimetallichen Systemen sowie der gezielten Modifizierung der Eigenschaften bimetallicher Systeme dienen können [213].

3.2. Mono- und bimetalliche NP mittels BCML

Die im Rahmen dieser Arbeit mittels BCML synthetisierten mono- und bimetallichen NP sollen im Folgenden vorgestellt werden. Diese bilden die Grundlagen für alle weiteren Untersuchungen und Charakterisierungen im Hinblick auf die katalytische Aktivität in der CO-Oxidation (Kapitel 4), das Sinterverhalten (Kapitel 5) und temperaturabhängige Phasensegregation von Au und Pt sowie die Interaktion zwischen NP und Substrat (Kapitel 6).

3.2.1. Au, Pt und Pd NP

Probenstücke aus Siliziumwafer wurden als Standardsubstrat für die Kontrolle und Charakterisierung der synthetisierten NP verwendet. In Abbildung 3.3 sind exemplarisch hierfür repräsentative REM-Abbildungen von den mit PS(400)-b-P2VP(64) Diblock-

Copolymer synthetisierten monometallischen Au, Pt und Pd NP dargestellt.

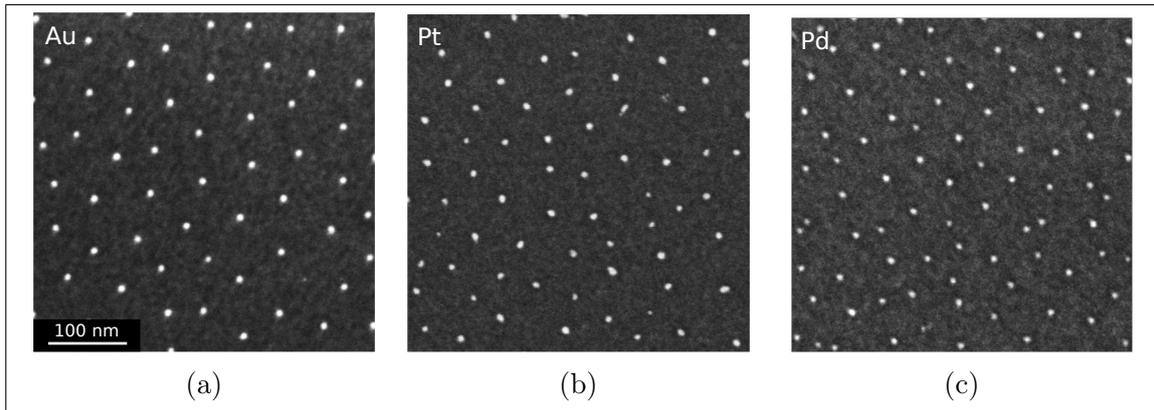


Abbildung 3.3.: REM-Aufnahme (Inlens) von a) Au-, b) Pt- und c) Pd Nanopartikeln auf SiO_2/Si (100), unter Verwendung des PS(400)-b-P2VP(64) Diblock-Copolymers (3 mg/mL, $L_z = 0.4$).

Diese Aufnahmen demonstrieren die hohe Monodispersität der monometallischen NP auf der Substratoberfläche und ihre Anordnung in einer quasi-hexagonalen Struktur. Beim Beladen der Mizellen kommt es, bedingt durch die Einlagerung des Metallsalzes, zu einer Stabilisierung der Mizelle [192, 147]. Der Stabilisierungseffekt zeigt jedoch eine Abhängigkeit vom eingesetzten Metallsalz, was sich in der Monodispersität sowie der Partikelform der durch den Plasmaprozess entstehenden monometallischen Nanopartikel widerspiegelt. Der Vergleich der Au, Pt und Pd NP in Abbildung 3.3 untereinander verdeutlichen dies. Die höchste Monodispersität konnte demnach bei der Synthese von Au NP erzielt werden. Bei der Betrachtung der Pt und Pd NP ist die Abnahme der Monodispersität im Vergleich zu den Au NP sichtbar.

Die Partikelgrößen dieser monometallischen NP für Au, Pt und Pd NP besitzen eine schmale Verteilung (vgl. Abbildung 3.4). Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt für Au $6,8 \pm 0,4$ nm, Pt $7,6 \pm 1,5$ nm und Pd $5,9 \pm 1$ nm. Für die Größenbestimmung der NP wurden TEM (HF)-Aufnahmen der Vergrößerungen 175 - 220 kx verwendet. Es wurden jeweils 400 NP mit Hilfe des Open Source Bildbearbeitungs- und Bildverarbeitungsprogramms ImageJ ausgewertet.

Die synthetisierten monometallischen NP wurden im Rahmen dieser Arbeit bezüglich ihres Sinterverhaltens (vgl. Kapitel 5) unter verschiedenen thermischen und atmosphärischen Bedingungen sowie auf unterschiedlichen amorphen und kristallinen Substraten untersucht.

Des Weiteren wurden Au und Pt NP mit dem PS(227)-b-P2VP(99) Diblock Copolymer (Konzentration 3 mg/mL und Beladung $L_z = 0.4$) synthetisiert. Die Größenverteilung

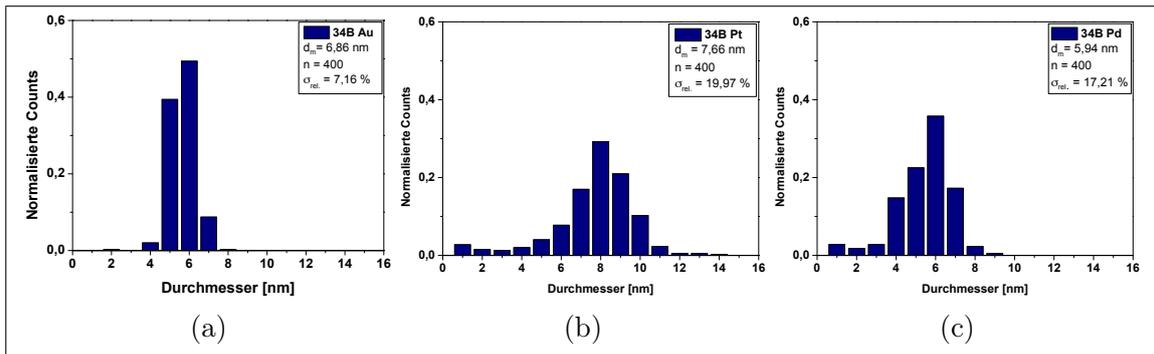


Abbildung 3.4.: Partikelgrößenverteilung durch die Bildanalyse von TEM (HF)-Aufnahmen (175 - 220 kx) von a) Au-, b) Pt- und c) Pd Nanopartikeln auf einer SiO_x -Membran. Synthesegrundlage: PS(400)-b-P2VP(64) Diblock-Copolymers, Konzentration 3 mg/mL und Beladung $L_z = 0.4$).

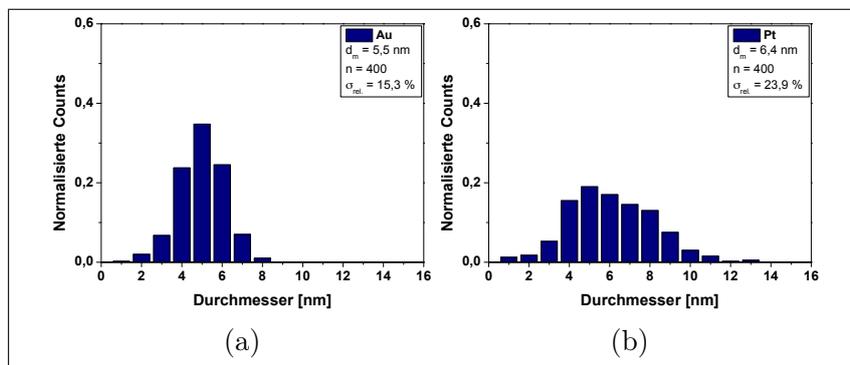


Abbildung 3.5.: Partikelgrößenverteilung durch die Bildanalyse von TEM (HF)-Aufnahmen (175 - 220 kx) von a) Au und b) Pt Nanopartikeln auf einer SiO_x -Membran. Synthesegrundlage: PS(227)-b-P2VP(99) Diblock-Copolymers, Konzentration 3 mg/mL und Beladung $L_z = 0.4$.

lung der Au und Pt NP ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Diese monometallischen NP dienten als Referenzproben zu den bimetallischen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP in der CO-Oxidation (vgl. Kapitel 4).

3.2.2. AuPt NP

Die Synthese von bimetallischen NP mittels BCML (vgl. Kapitel 2.3.2) stellt eine Erweiterung der Synthese der monometallischen NP dar [114, 27, 57]. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Synthese von bimetallischen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP. Hierfür wurde in erster Linie das PS(227)-b-P2VP(99) Diblock-Copolymer verwendet. Die Zusammensetzung der NP ist direkt über die Beladung der Mizellen variierbar (vgl. Abschnitt 2.3.2). Somit wurden bimetallische $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP mit den Zusammensetzungen $\text{Au}_{0,1}\text{Pt}_{0,9}$, $\text{Au}_{0,2}\text{Pt}_{0,8}$, $\text{Au}_{0,3}\text{Pt}_{0,7}$, $\text{Au}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ und $\text{Au}_{0,8}\text{Pt}_{0,2}$ hergestellt (vgl. Abbildung 3.6). Wie auch die bei

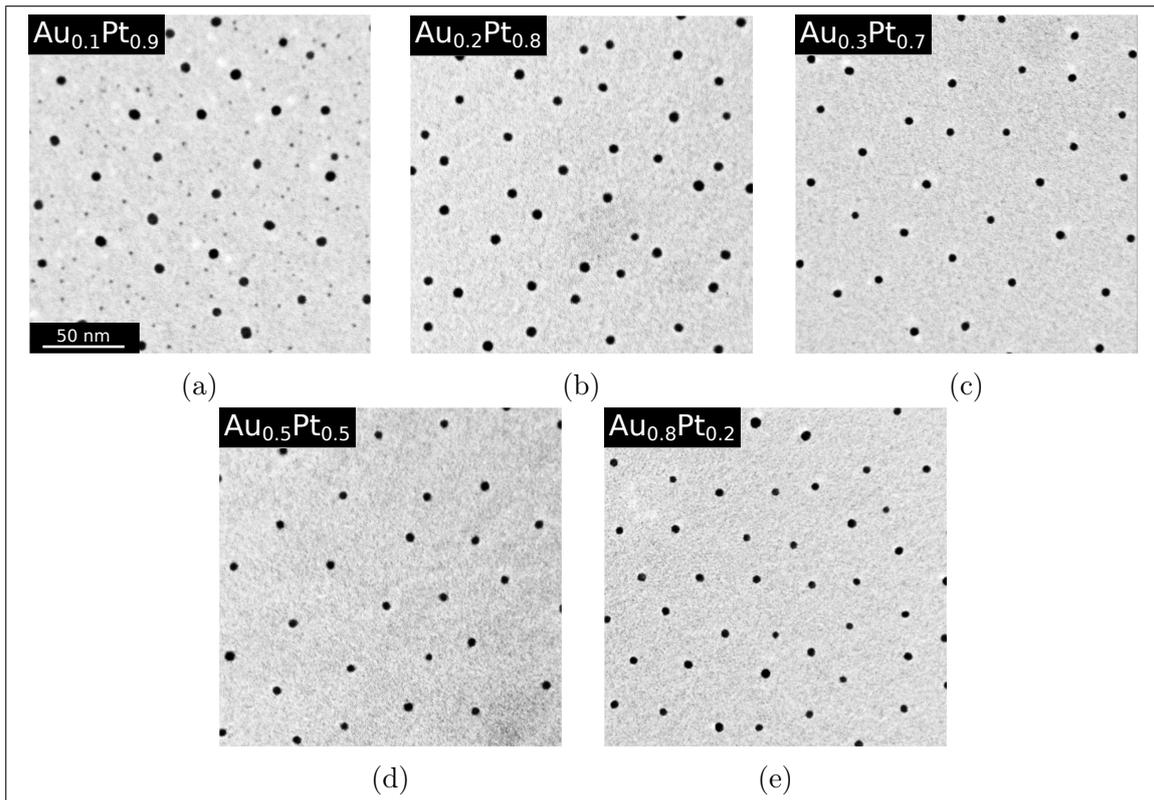


Abbildung 3.6.: TEM (HF)-Aufnahmen (220 kx) von a) $\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}$, b) $\text{Au}_{0.2}\text{Pt}_{0.8}$, c) $\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}$, d) $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ und e) $\text{Au}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$ Nanopartikeln auf einer SiO_x -Membran. Synthesegrundlage: PS(227)-b-P2VP(99) Diblock-Copolymers, Konzentration 3 mg/mL und Beladung $L_z = 0.4$.

den monometallischen NP zeigen die mittels BCML synthetisierten bimetallichen NP eine enge Größenverteilung und einen hohen Grad an Monodispersität. Die Partikelgrößenverteilung der bimetallichen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt für $\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}$ $5,78 \pm 0,9$ nm, $\text{Au}_{0.2}\text{Pt}_{0.8}$ $6,02 \pm 0,84$ nm, $\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}$ $5,43 \pm 0,64$ nm, $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ $5,57 \pm 0,8$ nm und $\text{Au}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$ $6,48 \pm 0,75$ nm. Für die Größenbestimmung der NP wurden TEM (HF)-Abbildungen der Vergrößerungen von 175 - 220 kx verwendet.

Strukturbestimmung

Die $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP wurden mittels HR-TEM und EDX hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und Elementverteilung untersucht. Hierzu wurden HAADF- (engl. "high-angle annular dark-field") Aufnahmen von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ immobilisiert auf Y:ZrO_2 (100) (Querschnittspräparat) angefertigt. Die EDX-Messungen erfolgten durch Elementverteilungsaufnahmen. In Abbildung 3.8 sind die Ergebnisse der Charakterisierung dargestellt. Der $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$

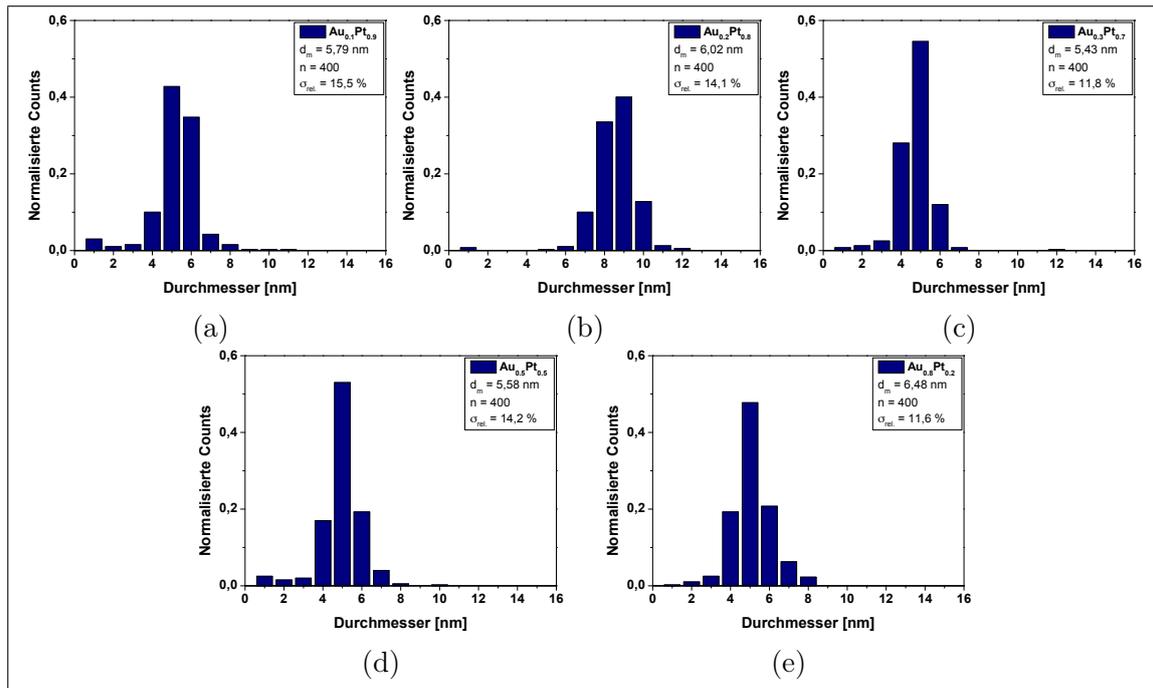


Abbildung 3.7.: Größenbestimmung von a) $\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}$, b) $\text{Au}_{0.2}\text{Pt}_{0.8}$, c) $\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}$, d) $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ und e) $\text{Au}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$. Synthesegrundlage: PS(227)-b-P2VP(99) Diblock-Copolymers, Konzentration 3 mg/mL und Beladung $L_z = 0.4$.

NP ist entlang der $\langle 110 \rangle$ Richtung dargestellt und zeigt zwei im Winkel von 70° zueinanderstehende (111) Netzebenen (Abbildung 3.8 (a)). Dies bestätigt die erwartete kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur. Die Au und Pt Atome im NP zeigen eine statistische Elementverteilung der beiden Atomgruppen (Abbildung 2.3.2 (b) und (c)). Weder Segregationseffekte noch Kern-Schalen-Anordnungen konnten beobachtet werden. Die $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP sind einphasig und besitzen eine "Alloy"-Struktur. Dieses Ergebnis wurde ebenfalls für die bimetallischen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP mit anderer Zusammensetzung erzielt. Hierzu wurden neben den Elementverteilungsaufnahmen auch EDX-Spektren und Linescans von einzelnen Partikeln durchgeführt. Eine Übersicht dieser Messungen aller synthetisierten bimetallischen NP ist in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2.: EDX Analyse of $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NPs.

$\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$	EDX [At%]
$\text{Au}_{0.8}\text{Pt}_{0.2}$	$\text{Au}_{0.82}\text{Pt}_{0.18} \pm 0.09$
$\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$	$\text{Au}_{0.48}\text{Pt}_{0.52} \pm 0.06$
$\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}$	$\text{Au}_{0.27}\text{Pt}_{0.73} \pm 0.09$
$\text{Au}_{0.2}\text{Pt}_{0.8}$	$\text{Au}_{0.24}\text{Pt}_{0.76} \pm 0.05$
$\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}$	$\text{Au}_{0.13}\text{Pt}_{0.87} \pm 0.05$

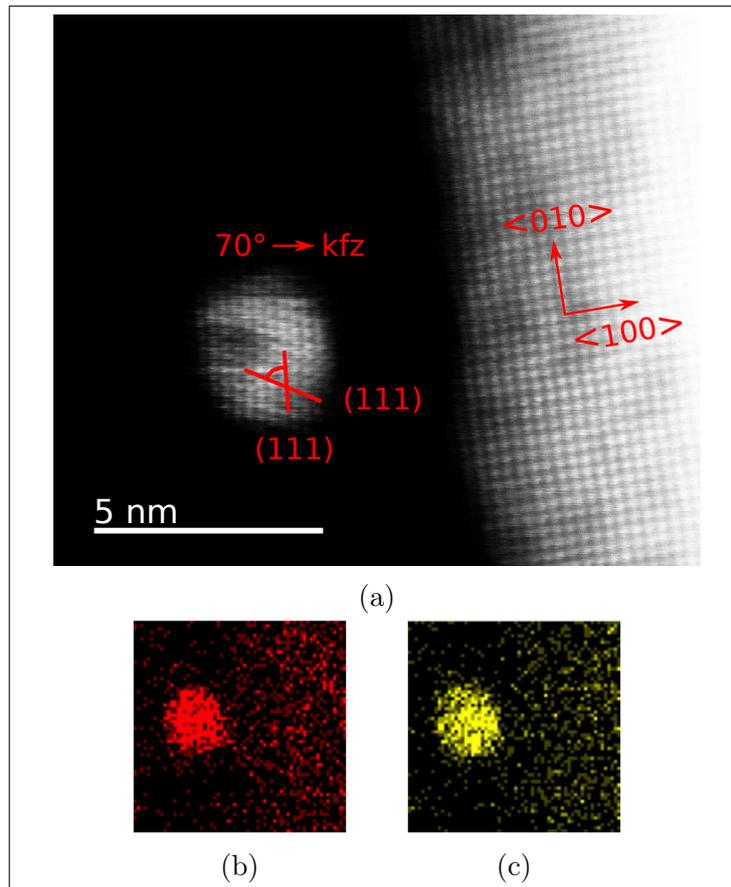


Abbildung 3.8.: $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP auf Y:ZrO_2 (100): a) HAADF Abbildung (200 kV) und EDX Mapping von b) Au(L) und c) Pt(L). Au und Pt sind statistisch über den gesamten NP verteilt und bilden eine "Alloy"-Struktur.

3.2.3. Modellkatalysatoren

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP in der CO-Oxidation wurden diese auf mesoporösem SiO_2 -Pulver immobilisiert. Der Beschichtungsprozess wurde bereits im Vorfeld (vgl. Abschnitt 2.3.2) erläutert. Die Charakterisierung der Modellkatalysatoren erfolgte mittels REM- und TEM-Analysen.

Trägermaterial

Für die industrielle Anwendung müssen metallische NP mit einem hohen Dispersionsgrad auf einem Trägermaterial mit hoher spezifischer Oberfläche ("Washcoat") immobilisiert sein. Washcoats sind keramische Pulver aus SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 oder Mischungen dieser Pulver. Die mit katalytisch aktiven Spezies impregnierten Washcoats bilden die Beschichtung der bienenwabenförmigen Konverterwände [236, 2].

Die BET-Oberfläche ("total surface area") des hier verwendeten mesoporösen SiO_2 -

Pulvers wurde mittels Wasserstoffadsorption gemessen. Hierzu wurde die Adsorptions-Desorptions Isothermalen ermittelt und daraus die totale BET-Oberfläche errechnet. Das als Substrat für die Modellkatalysatoren verwendete mesoporöse SiO_2 -Pulver hat eine totale BET-Oberfläche von $a_{BET} = 141,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

$\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$ Systeme

Nach dem 3D-Beschichtungsprozess (vgl. Abschnitt 2.3.2) wurden die $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$ Systeme mittels Elektronenmikroskopie und ICP-OES untersucht. Es wurden Pt/SiO_2 , $\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}/\text{SiO}_2$, $\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}/\text{SiO}_2$, $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{SiO}_2$ und Au/SiO_2 Modellkatalysatoren hergestellt sowie charakterisiert.

Der hohe Dispersionsgrad, welche aus dem speziellen 3D-Beschichtungsprozess des mesoporösen SiO_2 -Pulvers folgt, ist anhand der REM und TEM Aufnahmen in Abbildung 3.9 präsentiert. Vertretend für alle hergestellten Modellkatalysatoren steht hier das System $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{SiO}_2$.

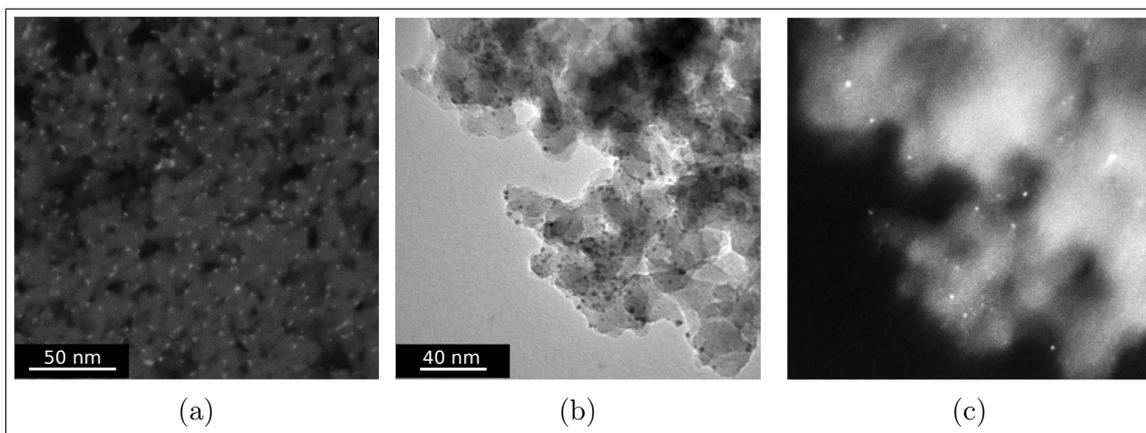


Abbildung 3.9.: a) REM (BSE)-, b) TEM (HF)- and c) TEM (DF)-Aufnahme von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP immobilisiert auf Silica-Pulver (Synthesegrundlage: PS(227)-b-P2VP(99), 3 mg/mL , $L_x = 0.4$). Die hohe Dispersion der NP auf dem Substrat ist deutlich sichtbar.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der bimetallischen NP erfolgte mittels EDX und ICP-OES Vergleichsmessungen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind sich in Tabelle 3.3 gegenübergestellt.

Die EDX Messungen wurden mittels Linescans und Spektren von einzelnen NP durchgeführt, wohingegen für die ICP-OES Messungen 100 mg des jeweiligen Modellkatalysator analytisch aufbereitet wurde. Hieraus resultieren die Abweichungen zwischen den Messergebnissen für die jeweilige Messmethode. Die Beladung der Mizellen im unpolaren Lösungsmittel unterliegt der Diffusion der Metallionen in den hydrophilen Mizellenkern.

Tabelle 3.3.: EDX und ICP-OES Messungen der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP.

$\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$	EDX [At. %]	ICP [At. %]
$\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$	$\text{Au}_{0.48}\text{Pt}_{0.52} \pm 0.06$	$\text{Au}_{0.51}\text{Pt}_{0.49}$
$\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}$	$\text{Au}_{0.27}\text{Pt}_{0.73} \pm 0.09$	$\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}$
$\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}$	$\text{Au}_{0.13}\text{Pt}_{0.87} \pm 0.05$	$\text{Au}_{0.16}\text{Pt}_{0.84}$

Die Verteilung an Metallsalz über die Gesamtzahl der Mizellen unterliegt einem stochastischen Prozess. Aus den Analyseergebnissen wird die Möglichkeit der gezielten Modifizierung der Zusammensetzung und die hohe Reproduzierbarkeit der Herstellungsmethode sichtbar. Darüber hinaus wurde mittels ICP-OES auch die Edelmetall-Beladung, aktive Masse, des mesopörosen SiO_2 -Pulvers ermittelt (vgl. Tabelle 3.4). Der Edelmetallgehalt der Modellkatalysatoren betrug jeweils in etwa 0,2 Gew. %.

Tabelle 3.4.: ICP-OES Messungen: Bestimmung der Beladung an Edelmetall.

$\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$	ICP [Gew. %]
Au	0,24
$\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$	0,22
$\text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}$	0,17
$\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}$	0,18
Pt	0,14

4. AuPt NP in der CO-oxidation

Monodisperse $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP (ca. 6 nm) wurden mittels BCML synthetisiert (vgl. Abschnitt 2.3.2), welche zum einen eine große Variation der Zusammensetzung und Größe der NP sowie deren Abstand untereinander erlaubt. Zum anderen ist die erzielte Reproduzierbarkeit dieser NP bezüglich der genannten Parameter sehr hoch. Für die grundlegende Charakterisierung der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP sei auf Abschnitt 3.2.2 verwiesen. Durch die Anwendung eines speziellen 3D Beschichtungsprozess konnten 0.2 Gew.% $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$ Modellkatalysatoren hergestellt werden (vgl. Abschnitt 3.2.3). Die Aktivität dieser Systeme in der CO-Oxidation wurde mittels einer temperaturprogrammierte Reaktion getestet. Darüber hinaus erfolgte eine Überprüfung der thermischen Stabilität der NP angelehnt an die Reaktionsbedingungen für 22 h, 400 °C in einer reinen CO_2 Atmosphäre und in Luft.

4.1. Theoretische Grundlagen

Zur Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (CO) ist ein Katalysator notwendig. Die CO-Moleküle werden auf der Oberfläche adsorbiert und können daraufhin unter Anwesenheit von Sauerstoff (O_2) zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) oxidiert werden [175]. Die Oxidation von CO ist eine der meist untersuchten Reaktionen in der heterogenen Katalyse. Sie ist von großem Belang im Hinblick auf die Schadstoffreduzierung von Kraftfahrzeugen, wird aber auch als Testreaktion zur Oberflächencharakterisierung [175, 87] verwendet.

In diesem Abschnitt sollen die theoretischen Grundlagen der CO-Oxidation sowie die Anwendung von $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP als Katalysator der besagten Reaktion in Kürze vorgestellt werden. Für einen tieferen Einblick sei an dieser Stelle auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [56, 89].

4.1.1. AuPt NP in der CO-Oxidation

Der Einsatz von metallischen NP, wie Au, Pt und AuPt NP, als Katalysator wurde in der Literatur vielfach diskutiert [188, 44]. Die Verwendung von $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP zeigte vielversprechende Ergebnisse in katalytisch aktivierten Prozessen, wie der elektrochemi-

schen Oxidation von Methanol [125] und Kohlenstoffmonoxid [130, 58]. Die Eigenschaften der NP und somit auch ihre Anwendbarkeit in katalytisch aktivierten Prozessen sind abhängig von intrinsischen Eigenschaften wie Struktur, Zusammensetzung, Größe und Größenverteilung der NP sowie extrinsischen Eigenschaften, wie Interaktion mit dem Substrat und Dispersionsgrad der NP [81, 43].

Studien über die Verwendung von Pt, Au und AuPt NP in der CO-Oxidation sind im Hinblick auf ihre Aktivität und Eigenschaften, auch im Bezug auf verschiedene Substrate und Reaktionsbedingungen, vielfach in der Literatur vertreten [81, 130, 85, 106, 168].

Der Einsatz von Gold als Katalysator galt lange Zeit aufgrund des inerten Verhaltens als undenkbar. Dies änderte sich mit der Möglichkeit NP mit Größen unter 5 nm herzustellen. Die Arbeiten von Haruta et al. [85], welcher Au NP (< 3 nm) als besonders aktive Katalysatoren in der Tieftemperatur-Oxidation von CO charakterisierte, änderten den Blick auf Gold in der Rolle des Katalysators. Diese Entdeckung wurde durch die Arbeiten von anderen Autoren bestätigt. Hierbei war es möglich Au NP (2 - 4 nm) herzustellen, welche eine höhere katalytische Aktivität als entsprechende Pt NP zeigten [106, 130, 168]. Der Einsatz der Kombination aus Au und Pt in Form von AuPt NP verschiedener Zusammensetzungen und Struktur folgte bald. Luo et al. [130] zeigte einen Anstieg der Aktivität und thermischen Stabilität von AuPt ("Alloy-Struktur") im Gegensatz zu reinen Au und Pt NP. Ebenfalls stellten die Arbeiten von Yamamoto et al. [224] eine Verbesserung in der CO Oxidation von AuPt NP im Vergleich zu reinen Pt NP fest.

Die geringe thermische Stabilität von Au NP begrenzt jedoch die Einsatzmöglichkeiten dieser in der Industrie. Die thermische Instabilität der Au NP äußert sich mit einer großen Sinterneigung und damit einer schnellen Vergrößerung der NP. Diese Verschiebung hin zu großen Partikeldurchmessern resultiert in einem schnellen Verlust der katalytischen Aktivität. Im Vergleich hierzu zeigen Pt NP über einen weiten Größenbereich konstante katalytische Eigenschaften. Die Neigung zum Verlust der katalytischen Aktivität von Pt und AuPt NP erfolgt ebenfalls deutlich gehemmt im Vergleich zu Au NP [81, 130, 168]. Zweifellos besteht auch in der Zukunft großes Potential in der Verbesserung von bestehenden Katalysatorsystemen. Dies besonders im Hinblick auf die Tieftemperatur Katalyse, das Sinterverhalten und die Stabilität von mono- und bimetallischen NP sowie im Verständnis der Rolle von nicht-metallischen Trägermaterialien [43].

4.1.2. Chemisorption von CO und O₂

Die Chemisorption von CO und O₂ Molekülen an Metalloberflächen erfolgt auf unterschiedliche Weise. Einheitlich ist jedoch die Veränderung der elektronischen Struktur des

Adsorbats. Sauerstoffmoleküle dissoziieren bei der Adsorption, wo hingegen CO Moleküle ihre räumliche Struktur ändern. Dies wirkt sich auf die Adsorptions- und Desorptionsenergie der Adsorbate aus.

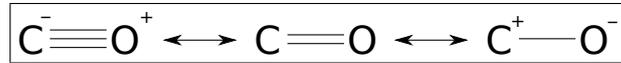


Abbildung 4.1.: Mögliche Resonanzstrukturen des CO Moleküls [175].

Das CO-Molekül kann in drei Resonanzstrukturen vorliegen (Abbildung 4.1). Diese Eigenschaft erklärt die gute Adsorptionsfähigkeit und die Reaktivität mit oxidischen und metallischen Oberflächen [175]. Die Chemisorption von CO auf Metallen wurde bereits 1964 von Blyholder [23] mittels Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) untersucht. Das CO-Molekül kann hierbei an ein oder mehrere Metallatomen koordiniert sein, was in unterschiedlichen CO-Adsorptionsbanden im IR-Spektrum resultiert. Die Position der IR-Bande ist dabei abhängig von der Oberflächenstruktur und Partikelgröße des Katalysators. Brandt et al. [30] fand drei unterschiedliche Adsorptionsbanden für CO auf Pt/SiO₂, welche durch adsorbierte CO-Moleküle an Ecken, Pt(100) oder Pt(111) Flächen hervorgerufen wurden.

Die Chemisorption von CO auf Metalloberflächen wurde vielfach untersucht und kann in den folgenden drei Punkten zusammengefasst werden [175]:

- Die Adsorptionsenergie von CO steigt mit der Dichte der Metalloberfläche für Pt, Rh und Ru: (111) > (100) > (110). Für Pd und Ir in umgekehrter Reihenfolge.
- Die Adsorptionsenergie bezogen auf die (111)-Oberfläche ist für folgenden Metalle geordnet: Pd ≈ Ir > Pt > Rh > Ru ≈ Ni > Co ≫ Cu.
- Die Adsorptionsenergie sinkt mit steigendem Bedeckungsgrad der CO Moleküle auf der Metalloberfläche. Für Pt scheint dieser Effekt am ausgeprägtesten.

Adsorptionsenergien für einen niedrigen CO-Bedeckungsgrad auf Pt-Oberflächen wurden beispielsweise von Engel und Ertl [55] für Pt (111) mit 138 kJ/mol, Pt (100) mit 134 kJ/mol und Pt(110) mit 109 kJ/mol bestimmt.

Die Adsorption von O₂-Molekülen erfolgt dissoziativ, im Gegensatz zu CO, bereits bei niedrigen Temperaturen an zwei benachbarte Metallatome auf der Oberfläche des Katalysators. Die Adsorptionsenergie von O₂ auf unterschiedlichen Metallfolien wurde bereits 1960 von Brennan et al. [31] untersucht. Hierbei wurde ein stetiger Rückgang der Adsorptionsenergie an Edelmetallen (Pt, Pd, Rh) mit steigendem Bedeckungsgrad und

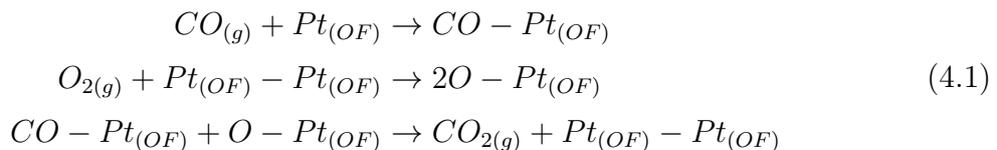
deren Abhängigkeit vom Atomradius des Metalls beobachtet. Die Adsorptionsenergie von O_2 auf Metalloberflächen wurde von Nieuwenhuys [151] wie folgt berichtet: Pt (230 kJ/mol) \approx Pd < Rh < Ni (330 kJ/mol). Somit liegt die Differenz zwischen den Adsorptionsenergien von CO und O_2 bei 100 kJ/mol und 130 kJ/mol für Pt, Pd und Rh. Für eine Platin (111) Oberfläche ist der Bedeckungsgrad von O_2 auf einen Wert von 0.25 ML (Monolagen) limitiert, für CO liegt dieser bei 0.8 ML [151, 227, 175].

Darüber hinaus spielen der Haftungskoeffizient und die Größe der NP eine entscheidende Rolle [49, 88]. Der Anhaftkoeffizient von O_2 auf Metalloberflächen ist deutlich geringer als der von CO_2 und wird mit der dissoziativen Adsorption der O_2 -Moleküle begründet [88]. Die Abhängigkeit der Adsorptionsenergie von der Größe der Pt NP äußert sich in einem Anstieg dieser bei steigender Partikelgröße [49].

Durch die Veränderung der elektronischen Struktur des Adsorbats ist bei der Chemisorption die Desorptionsenergie ungleich der Adsorptionsenergie. Ist die Energie der Desorption sehr groß und damit unter Umständen irreveribel, "vergiftet" der Adsorbat die Metalloberfläche. Beispiele für Katalysatorgifte sind NO_x , SO_x und CO_x [195, 102]. Die nun passivierte Katalysatoroberfläche steht für weitere Reaktionen nicht mehr zur Verfügung, der Katalysator ist deaktiviert. Die CO-Vergiftung ist besonders gravierend für Pt-Katalysatoren [40, 41]. Für Pt-basierte Methanol-Brennstoffzellen beispielsweise genügt bereits bei einer Konzentration von 1 % CO, um den Katalysator zu deaktivieren [36].

4.1.3. Reaktionsmechanismus auf Pt-Oberflächen

Die katalytisch aktivierte CO-Oxidation auf Pt-Oberflächen wird durch den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschrieben [175]. Für die Oxidationsreaktion ist somit die Adsorption von CO und O_2 auf der Pt-Oberfläche notwendig. Engle und Ertl [55] stellten folgenden Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation auf Pt-Oberflächen auf:



Das chemische Gleichgewicht zwischen den auf der Pt-Oberfläche adsorbierten und den freien Molekülen in der Gasphase ist abhängig von der Temperatur und dem Gaspartialdruck. Nach der Oxidationsreaktion von CO kommt es zur spontanen Desorption der entstandenen CO_2 Moleküle. Die Komplexität der in Gleichung (4.1) dargestellten Reaktion soll durch die folgenden Punkten unterstrichen werden [175]:

- **Der Bedeckungsgrad von CO und O₂ Molekülen:** Das Bedeckungsvermögen von CO ist deutlich ausgeprägter als von O₂ Molekülen [227]. Werden CO Moleküle als erste Spezies auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, ist es für O₂ Moleküle deutlich erschwert zu adsorbieren. Der umgekehrte Fall einer ErstadSORPTION von O₂ Molekülen hingegen verhindert nicht die zusätzliche Adsorption von CO Molekülen ("asymmetric inhibition").
- **Oberflächen Rekonstruktion:** Aufgrund der Adsorption von CO und O₂ kann es zur Änderung der Oberflächenstruktur von Pt kommen [71]. Diese wirkt sich bedingt auf die weitere Adsorption der Gase aus. Im Fall der Chemisorption von O₂ durch das Ausbilden neuer Adsorptionszentren [21].
- **Oberflächendiffusion und Mobilität:** Die Oberflächendiffusion von CO auf Pt-Oberflächen ist sehr hoch im Vergleich zu O₂. Somit stellt die Mobilität des adsorbierten CO auf der Pt-Oberfläche eine entscheidende Größe dar. Nur durch die Fähigkeit des CO-Moleküls sich auf Pt-Oberflächen zu bewegen, können die quasi immobilen O₂-Moleküle erreicht werden. Die Oberflächenrekonstruktion der Pt Oberfläche geht hierbei als zusätzlicher Faktor ein. Besonders für CO-Moleküle zeigte sich diese Abhängigkeit im Diffusionsverhalten. Auf die Mobilität von O₂-Molekülen wirkt sich hingegen diese Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad stärker aus [206].

Darüber hinaus wurden zahlreiche weitere Phänomene der CO-Oxidation untersucht. Hierzu zählen unter anderem der Einfluss des Substrates [175] und nicht lineare Effekte, wie das Auftreten von kinetischen Oszillationen [96] und Hysteresen [108] in der Reaktionsrate.

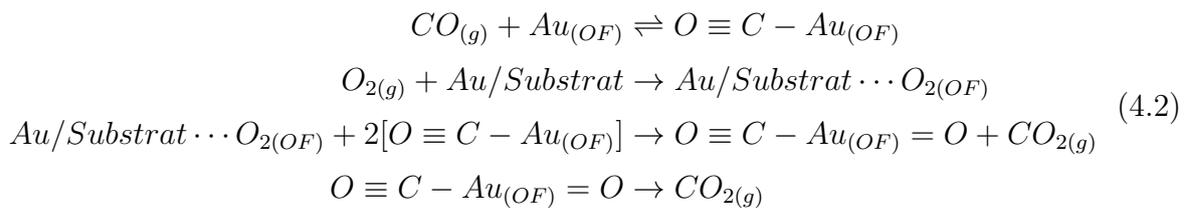
4.1.4. Reaktionsmechanismus auf Au-Oberflächen

Der Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation mittels eines Goldkatalysators kann nach dem von Haruta [81] vorgeschlagenen Modell beschrieben werden. Dieses beinhaltet Aspekte und Einflüsse auf das Katalysatorsystem, wie

- die nahezu von der CO- und O₂-Konzentration unabhängige Reaktionsrate, welche die Chemisorption der Adsorbate auf der Au-Oberfläche als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt identifiziert [84],
- die bevorzugte Chemisorption von CO-Molekülen an Stufen, Ecken und Kanten der Au NP [84] sowie der O₂-Moleküle am Perimeter (Grenzfläche NP/Substrat) [182, 119],

- der Verwendung des Perimeters als bevorzugte Reaktionszone der CO-Oxidation, aufgrund der größten Mobilität von CO-Molekülen auf der Au-Oberfläche hin zu den weniger mobilen O₂-Moleküle, welche am Perimeter adsorbieren [81, 81],
- Au NP Größe [85],
- Substrateigenschaften [81, 24],
- der Rolle von H₂O in der CO-Oxidation [36, 81].

Somit ergibt sich der folgende Reaktionsweg der CO-Oxidation über Au [81]:



Zur visuellen Unterstützung des in Gleichung (4.2) ausgedrückten Reaktionsmechanismus soll Abbildung 4.2 dienen, welche die Abläufe der katalysierten CO-Oxidation mittels einem auf TiO₂ immobilisierten Au NPs darstellt.

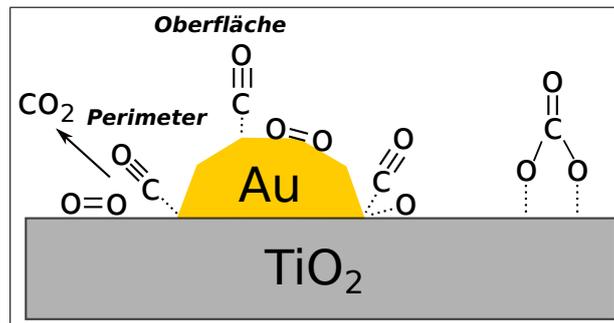


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation mittels einem auf TiO₂ immobilisierten Au NP [81].

Anlehnend daran vereinheitlicht das Modell von Bond und Thompson [24] den Mechanismus der CO-Oxidation unter Berücksichtigung der aktiven Oxidationsstufe von Au. Die Chemisorption der CO- und O₂-Moleküle erfolgt hierbei, analog zu Pt-Katalysatoren, auf der Oberfläche, wobei die Adsorption von O₂ nicht dissoziativ stattfindet. Als bevorzugtes Reaktionszentrum gilt auch hier das Perimeter. Unterstützend dieser Theorie konnte mittels selektiver Vergiftung die Adsorption von CO auf der gesamten Au-Oberfläche nachgewiesen und die Perimeterzone als bevorzugtes Reaktionszentrum herausgestellt werden [157].

4.2. Modellkatalysatoren in der CO-Oxidation

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$ Modellkatalysatoren (vgl. Abschnitt 3.2.3) wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der CO-Oxidation und thermischen Stabilität untersucht und charakterisiert. In diesem Abschnitt werden die Grundzüge der durchgeführten Messung sowie die daraus resultierenden Daten vorgestellt und im Anschluss diskutiert.

4.2.1. Messaufbau

Die experimentelle Bestimmung der katalytischen Aktivität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Modellkatalysatoren wurden in einer vollautomatisierten Apparatur zur Messung von transienter Kinetik (Belcat B, BEL (J)) durchgeführt. Zur Gasmischung des Reaktionsgases ist die Apparatur zusätzlich mit einem "Mixgas-Unit" (BEL (J)) ausgestattet. Als Verdünnungsgas wurde Helium gewählt. Als Reaktionsgase wurden verwendet:

- 10% CO in He
- 1 % O_2 in He.

Das CO-Prüfgas wurde mittels dem "Mixgas-Unit" auf einen Gehalt von 1 % verdünnt und mit dem O_2 -Prüfgas 1:1 gemischt. Die Konzentrationen im Reaktor betragen somit sowohl für O_2 als auch CO jeweils 0,5 %. Diese Bedingungen entsprechen einem theoretischen Sauerstoffüberschuss von 100 % für die CO-Oxidationsreaktion (Gleichung (4.3)):



Die starke Neigung von Pt zur CO-Vergiftung ist bekannt [53, 195, 102]. Dennoch wurden diese relativ "CO-reichen" Reaktionsbedingungen gewählt, um die Deaktivierung der Pt-OF während der Reaktion zu nutzen. Somit bestand die Möglichkeit eine eventuell vorhandene Aktivität des Au-Anteils der bimetalischen NP deutlicher sichtbar zu machen. Zum Vergleich diente ein reiner Goldkatalysator ("world gold council", Au/ TiO_2), welcher ebenfalls unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen untersucht wurde.

Die temperaturprogrammierte Oxidation wurde zyklisch mit einem Gesamtvolumenstrom von 20 NmL/min mit einer Aufheizrate von 5 °C/min zwischen Raumtemperatur und 400 °C durchgeführt. Die Einwaage der Proben lag jeweils bei ca. 100 mg. Als Detektor diente ein online Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer GAM 400). Insbesondere die Ionenströme der Molekülonen von CO_2 , CO, O_2 und H_2O wurden ausgewertet. Der

Ionenstrom von CO wurde um den theoretischen Anteil des Fragments 28 im entstandenen CO₂ korrigiert (11,4 % der Masse 44).

4.2.2. Messungen

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden Au_xPt_{1-x} Modellkatalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung bestehend aus metallischer Beladung (Gew.%) auf SiO₂-Pulver hergestellt und hinsichtlich ihrer Aktivität in der temperaturprogrammierten CO-Oxidation untersucht. Verwendet wurden hierfür:

- 0.23%Au/SiO₂,
- 0.2%Au_{0,5}Pt_{0,5}/SiO₂,
- 0.17%Au_{0,3}Pt_{0,7}/SiO₂,
- 0.18%Au_{0,1}Pt_{0,9}/SiO₂ und
- 0.15%Pt/SiO₂.

Monometallische Modellkatalysatoren

Der erste Zyklus der CO-Oxidationsreaktion der beiden monometallischen Modellkatalysatoren 0.23%Au/SiO₂ und 0.15%Pt/SiO₂ ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Gemessen wurden die Ionenströme der Molekülionen von CO₂, CO, O₂ und H₂O. Der erste Zyklus stellt die Aktivierung des Katalysators dar. Der direkte Vergleich zwischen den beiden Modellkatalysatoren zeigt einen für die CO-Oxidation inaktiven 0.23%Au/SiO₂ und einen aktiven 0.15%Pt/SiO₂ Katalysator.

Während bei 0.23%Au/SiO₂ kein CO₂-Signal über den gesamten Messzeitraum verzeichnet werden konnte, geht aus dem Verlauf der Ionenströme von 0.15%Pt/SiO₂ eine deutliche Aktivität in der CO-Oxidation hervor. Im Verlauf des ersten Aufheizens der Probe bei ca. 275°C nimmt der CO-Anteil steil ab, während der CO₂-Anteil, als Produkt der Oxidationsreaktion zeitgleich ansteigt. Parallel fällt auch das O₂-Signal auf nahezu null ab, um anschließend bei höheren Temperaturen auf einen konstanten Wert anzusteigen. Der Verlauf des O₂-Signals zeigt die CO-Speicherung auf der Pt-Oberfläche zu Beginn des Zyklus. Das gespeicherte CO wird bei weiterem Aufheizen zusätzlich zum CO in der Gasphase mit dem angebotenen O₂ in der Gasphase zu CO₂ umgesetzt.

Darüber hinaus werden in zwei deutlich getrennten Temperaturbereichen H₂O gebildet. Bei Temperaturen um die 100°C tritt der erste H₂O-Peak auf. Der niedrige Temperaturbereich deutet dabei auf physisorbiertes, schwach gebundenes Wasser hin. Der zweite

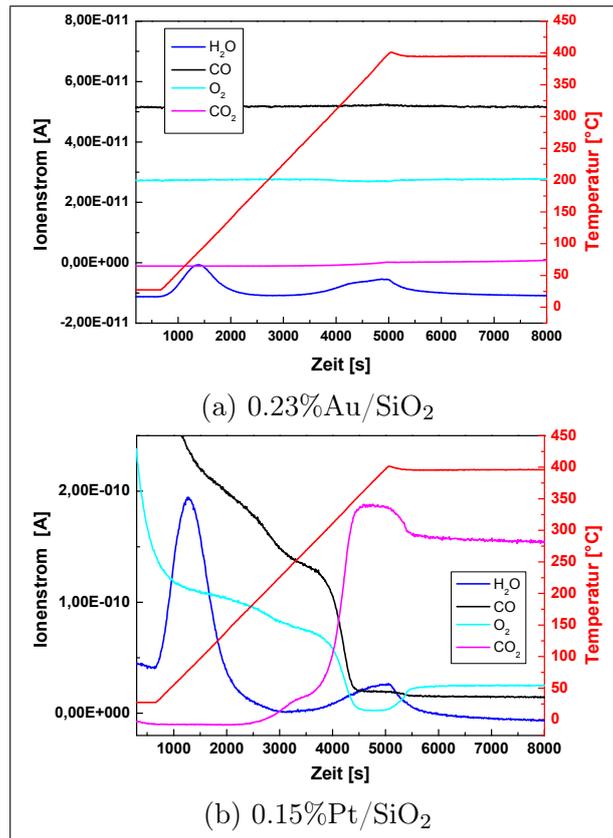


Abbildung 4.3.: Temperaturprogrammierte CO-Oxidation (25 bis 400°C): Erster Zyklus des Modellkatalysators a) 0.23%Au/SiO₂ und b) 0.15%Pt/SiO₂.

kleinere H₂O-Peak tritt bei Temperaturen um die 400°C auf. Hier liegt stark gebundenes Wasser vor. Zudem ist eine oxidative Zersetzung von organischen CH-Spezies denkbar. Diese H₂O-Peaks treten nur während des ersten Zyklus auf.

Eine Übersicht der fünf gemessenen Zyklen der monometallischen Modellkatalysatoren sowie der Vergleichsprobe ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Für eine bessere Übersicht wird hierbei nur das gemessene CO₂-Signal dargestellt.

Der Modellkatalysator 0.23%Au/SiO₂ zeigt auch in den weiteren Zyklen keine Aktivität in der CO-Oxidation. Dem entgegen steht das katalytische Verhalten des Modellkatalysators 0.15%Pt/SiO₂. Nach dem ersten Zyklus ist dieser vollständig aktiviert und stabil. Die T_{50} -Temperatur, also die Temperatur, bei welcher ein 50%iger CO-Umsatz vorliegt, ist ein Maß für die Aktivität eines Katalysators. In Tabelle 4.1 sind die T_{50} -Temperaturen der getesteten monometallischen Modellkatalysatoren aufgelistet.

Der Modellkatalysator 0.23%Au/SiO₂ besitzt eine T_{50} -Temperatur von > 400°C und erreicht einen maximalen CO-Umsatz von unter 10%. Im Gegensatz hierzu besitzt der Modellkatalysator 0.15%Pt/SiO₂ nach der Aktivierung eine T_{50} -Temperatur von ca.

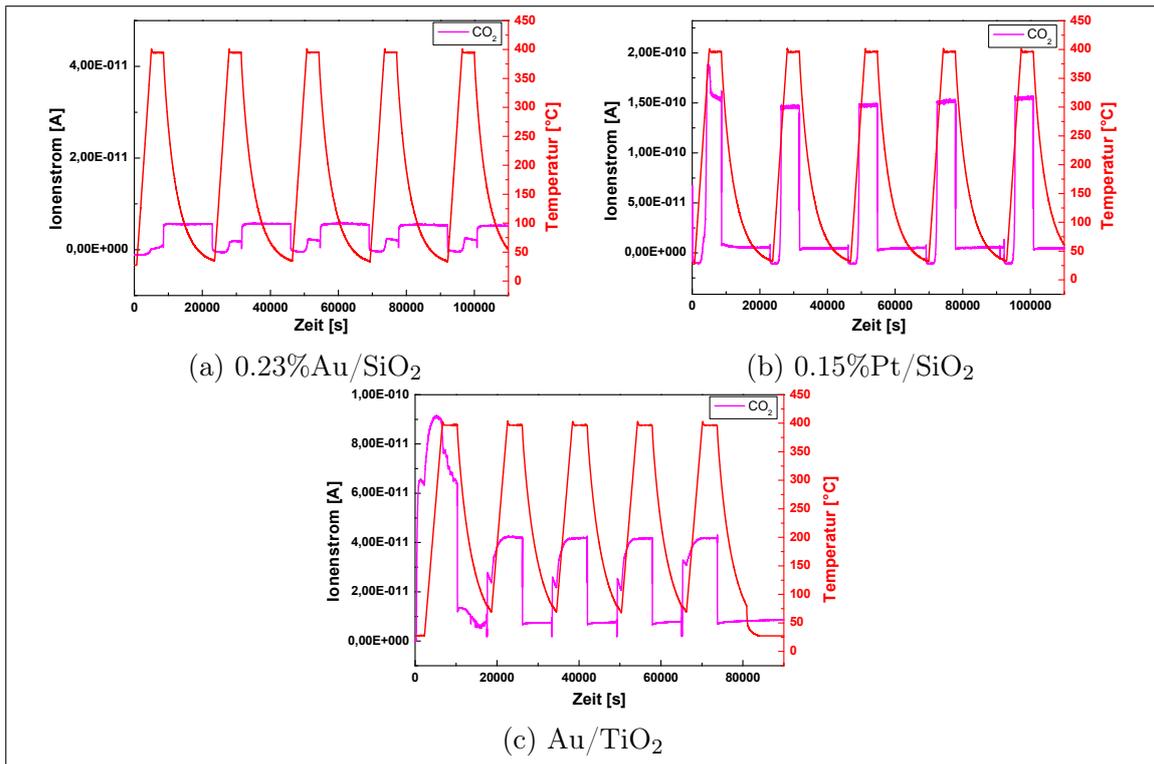


Abbildung 4.4.: Temperaturprogrammierte CO-Oxidation (25 bis 400°C): Verlauf des CO₂-Signals der fünf Zyklen des Modellkatalysators a) 0.23%Au/SiO₂, b) 0.15%Pt/SiO₂ und c) der Vergleichsprobe Au/TiO₂.

Tabelle 4.1.: T_{50} -Temperaturen der monometallischen Modellkatalysatoren.

Zyklus	0.23%Au/SiO ₂	0.15%Pt/SiO ₂
1	> 400°C	319°C
2	> 400°C	243°C
3	> 400°C	241°C
4	> 400°C	241°C
5	> 400°C	242°C

241°C und ist somit sehr aktiv für in der CO-Oxidation. Die hier erreichten Werte der T_{50} -Temperatur liegen im Bereich der publizierten T_{50} -Temperaturen für geträgerte Pt-Katalysatoren [150, 46]. Die Vergleichsprobe Au/TiO₂ setzt eine große Menge CO₂ während des ersten Zyklus frei. Im Verlauf der folgenden Zyklen ist ein leichter Anstieg der Aktivität zu verzeichnen. Die Vergleichsprobe ist mit einer T_{50} -Temperatur von < 50°C höchst aktiv in der CO-Oxidation.

Bimetallische Modellkatalysatoren

Entsprechend der CO-Oxidationsmessungen der monometallischen erfolgte die der bimetallicen Modellkatalysatoren. In Abbildung 4.5 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengestellt.

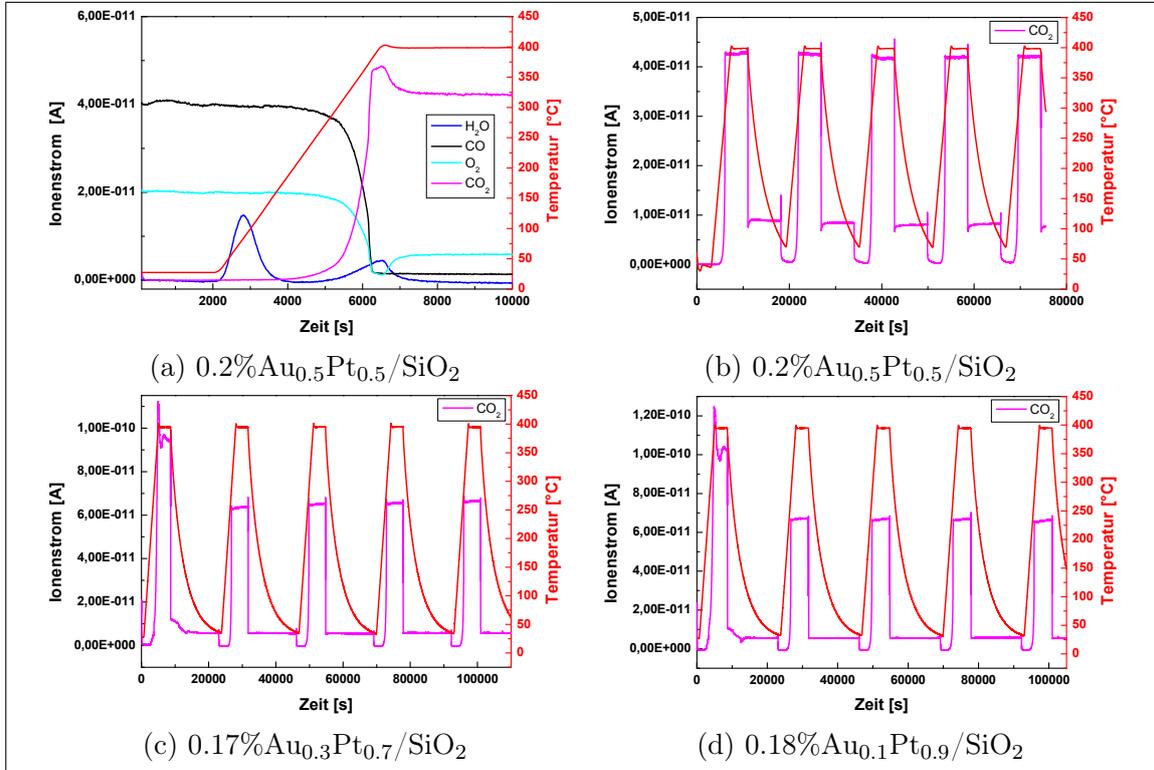


Abbildung 4.5.: Temperaturprogrammierte CO-Oxidation (25 bis 400°C): a) Übersicht der gemessenen Ionenströme für $0.2\% \text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{SiO}_2$ sowie der Verlauf des CO_2 -Signals der fünf Zyklen des Modellkatalysators b) $0.2\% \text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{SiO}_2$, c) $0.17\% \text{Au}_{0.3}\text{Pt}_{0.7}/\text{SiO}_2$ und d) $0.18\% \text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}/\text{SiO}_2$.

Stellvertretend für den ersten Zyklus aller bimetallicen Modellkatalysatoren ist der Verlauf des ersten Aufheizens für $0.2\% \text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{SiO}_2$ dargestellt. Der Verlauf der gemessenen Ionenströme der bimetallicen Modellkatalysatoren ist vergleichbar mit dem Ergebnis des $0.15\% \text{Pt}/\text{SiO}_2$ Modellkatalysators.

Der Unterschied zwischen dem $0.15\% \text{Pt}/\text{SiO}_2$ und bimetallicen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$ Modellkatalysatoren liegt im Verlauf des CO_2 -Signals über die 5 gemessenen Zyklen. Die Ergebnisse bestätigen den positiven Effekt von Au auf die Pt-basierten Modellkatalysatoren im Hinblick auf die katalytische Aktivität in der CO-Oxidation unter den hier vorliegenden Testbedingungen nicht [224]. Ein Grund hierfür könnte die Partikelgröße der bimetallicen NP sein. Lediglich sehr kleine Au NP zeigen eine hohe Aktivität in der CO-Oxidation, wobei die CO-Oxidationsreaktion bevorzugt am Perimeter stattfindet.

det. Die in den bimetallicchen NP regellose Verteilung der Atome garantiert somit nicht, genügend aktive Au-Reaktionszentren für die CO-Oxidation zur Verfügung zu stellen, um einen positiven Effekt auf die katalytische Aktivität zu erzielen. Allerdings ist die Korrelation zwischen der gemessenen T_{50} -Temperatur und dem Au-Gehalt in den NP deutlich ersichtlich: die T_{50} -Temperatur steigt simultan mit dem Au-Gehalt an (vgl. Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2.: Übersicht der katalytischen Aktivität basierend auf der T_{50} -Temperatur nach der Aktivierung des Modellkatalysators.

$\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$	T_{50} -Temperatur [°C]
0.23%Au	> 400
0.2%Au _{0.5} Pt _{0.5}	289
0.17%Au _{0.3} Pt _{0.7}	281
0.18%Au _{0.1} Pt _{0.9}	270
0.15%Pt	242

Die schrittweise auftretende Abhängigkeit der T_{50} -Temperatur setzt eine hoch reproduzierbare Syntheseroute voraus. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf den Oberflächeneigenschaften der bimetallicchen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP sowie der Möglichkeit diese in einem hohen Dispersionsgrad auf der Trägeroberfläche zu immobilisieren. Darüber hinaus liegen die T_{50} -Temperaturen der bimetallicchen Modellkatalysatoren im Bereich von reinen Pt-Katalysatoren [150, 46].

4.2.3. Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität von Katalysatoren ist eine kritische Größe. Alterungseffekte, wie thermisch bedingtes Partikelwachstum, können bis zur Deaktivierung eines Katalysators führen [79, 80].

Reaktionsbedingungen

Unter den Testbedingungen (25 - 400°C) konnte während den Messungen kein Alterungseffekt im Verlauf der katalytischen Aktivität festgestellt werden. Um eventuell auftretende Phasensegregation von Au und Pt auszuschließen, wurden EDX-Messungen durchgeführt. Die auf Y:ZrO₂ (100) immobilisierten Au_{0.5}Pt_{0.5} NP wurden unter CO₂ und atmosphärischen Bedingungen für 22 h bei 400°C gealtert. In Abbildung 4.6 sind die EDX-Linescans dieser Proben (TEM-Querschnittspräparate) dargestellt. Es konnten weder Phasensegregationseffekte der Au und Pt Atome noch Größenänderungen der NP festgestellt werden.

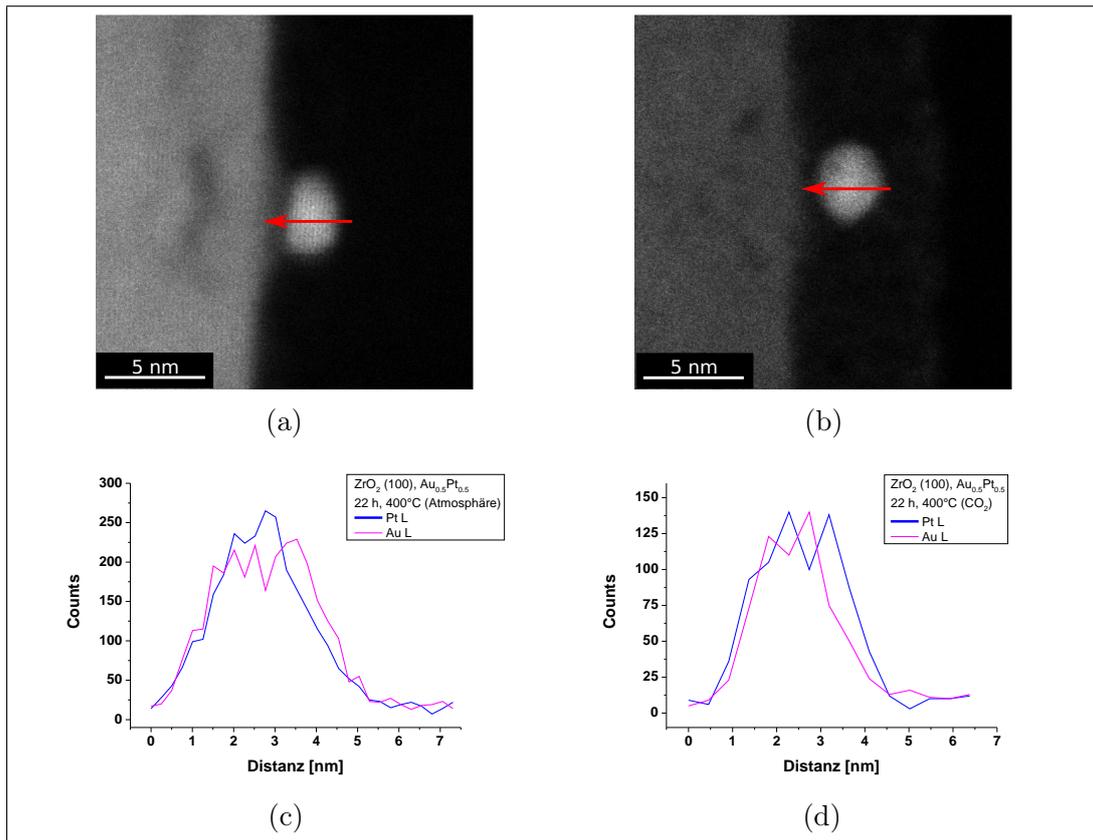


Abbildung 4.6.: HAADF Abbildung von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NPs immobilisiert auf $\text{Y}:\text{ZrO}_2$ (100) nach thermischer Alterung für 22 h, 400°C unter a) atmosphärischen Bedingungen und b) CO_2 . Die EDX-Linescans, c) Probe war unter atmosphärischen Bedingungen und d) CO_2 gealtert, zeigen keine Phasensegregation von Au und Pt Atomen.

Stresstest

Um die Grenzen der thermischen Belastbarkeit auszutesten, wurden die Modellkatalysatoren $\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}/\text{SiO}_2$, $\text{Au}_{0.2}\text{Pt}_{0.8}/\text{SiO}_2$, $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{SiO}_2$ und Pt/SiO_2 für 7 h bei 750°C unter atmosphärischen Bedingungen künstlich gealtert (vgl. Abbildung 2.3.2). Im Anschluss erfolgte die Überprüfung der katalytischen Aktivität in der CO-Oxidationsreaktion der drei Modellkatalysatoren mit dem höchsten Pt-Gehalt ($\text{Au}_{0.1}\text{Pt}_{0.9}/\text{SiO}_2$, $\text{Au}_{0.2}\text{Pt}_{0.8}/\text{SiO}_2$ und Pt/SiO_2) analog zu den nicht gealterten Proben.

Die Ergebnisse der katalytischen Leistung in der CO-Oxidation der künstlich gealterten $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$ Systeme ist in Abbildung 4.7 wiedergegeben. Diese Ergebnisse zeigen deutlich den Unterschied zwischen dem reinen Pt- und den bimetallicen AuPt-Katalysatoren auf. Während sich der Pt/SiO_2 Modellkatalysator nach der Aktivierung (1. Zyklus) bezüglich seiner katalytischen Aktivität konstant verhält, spiegeln die Messergebnisse der bimetallicen Modellkatalysatoren deren fortlaufende Deaktivierung wider.

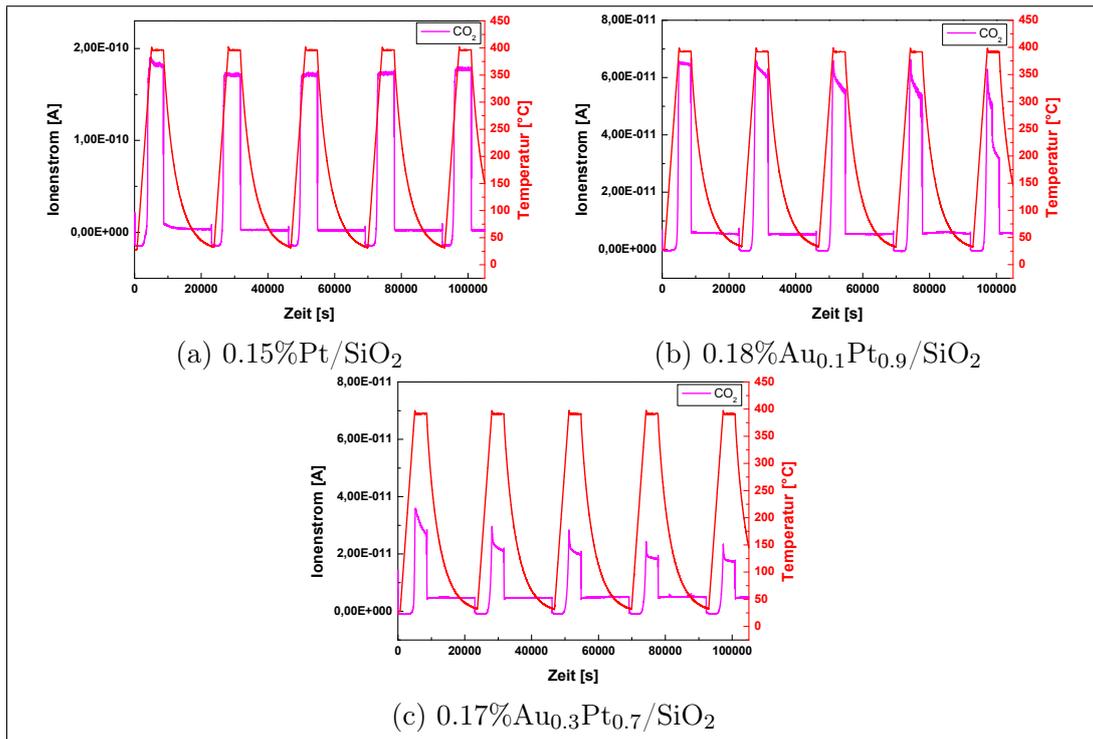


Abbildung 4.7.: Temperaturprogrammierte CO-Oxidation (25 bis 400°C) der künstlich gealterten Modellkatalysatoren (7 h, 750°C unter atmosphärischen Bedingungen: a) 0.15%Pt/SiO₂, b) 0.18%Au_{0.1}Pt_{0.9}/SiO₂ und c) 0.17%Au_{0.3}Pt_{0.7}/SiO₂.

Insgesamt liegen die Aktivitäten aller gealterten Modellkatalysatoren signifikant unter den entsprechenden Aktivitäten der unbehandelten Proben.

Die T_{50} -Temperaturen der künstlich gealterten Proben sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Auch hier ist die Aktivität eine Funktion des Platingehaltes. Die T_{50} -Temperatur des künstlich gealterten 0.15%Pt_{0.5}/SiO₂ Modellkatalysators liegt jedoch unterhalb der nicht gealterten bimetallicen Modellkatalysatoren.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung der Modellkatalysatoren macht deutlich, welche Auswirkungen die künstliche Alterung auf die Systeme hat. Ein deutliche Vergrößerung der Nanopartikel sowie eine Verringerung der Dispersion auf der Substratoberfläche sind zu verzeichnen (vgl. Abbildung 4.8).

Tabelle 4.3.: Übersicht der katalytischen Aktivität der künstlich gealterten Modellkatalysatoren basierend auf der T_{50} -Temperatur nach der Aktivierung.

Au _x Pt _{1-x} /SiO ₂	T_{50} -Temperatur [°C]
0.17%Au _{0.3} Pt _{0.7}	> 400
0.18%Au _{0.1} Pt _{0.9}	372
0.15%Pt	267

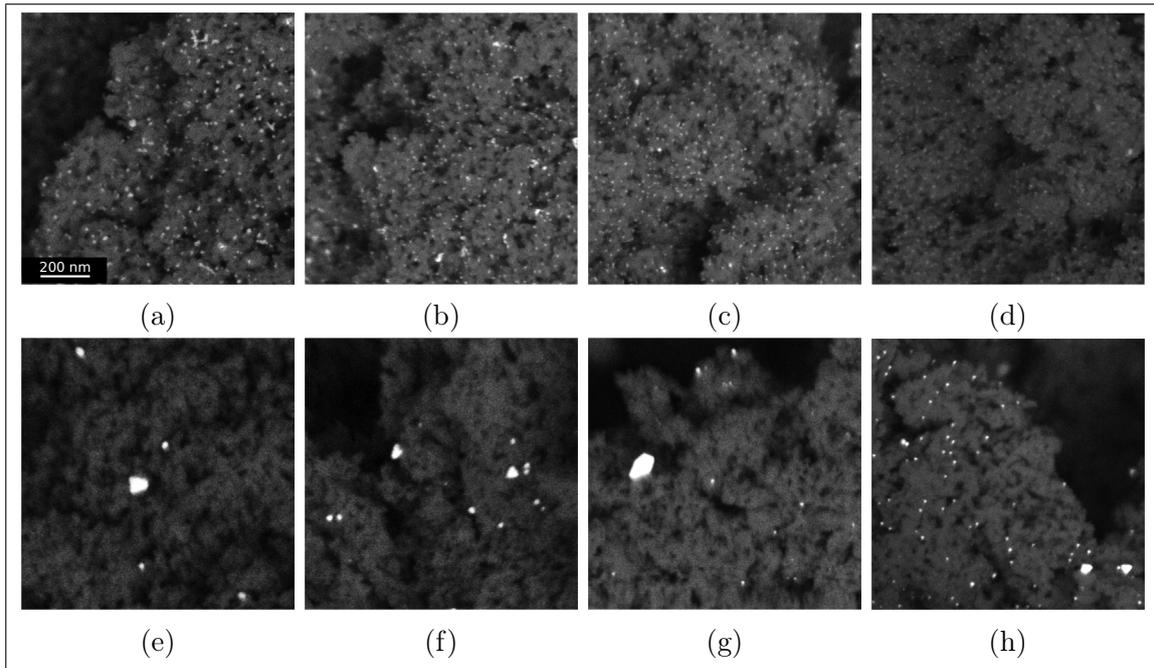


Abbildung 4.8.: REM-Abbildungen der Modellkatalysatoren vor a) 0.15%Pt/SiO₂, b) 0.18%Au_{0.1}Pt_{0.9}/SiO₂, c) 0.17%Au_{0.3}Pt_{0.7}/SiO₂ d) 0.2%Au_{0.5}Pt_{0.5}/SiO₂ und nach der künstlichen Alterung (7 h, 750°C) e) 0.15%Pt/SiO₂, f) 0.18%Au_{0.1}Pt_{0.9}/SiO₂, g) 0.17%Au_{0.3}Pt_{0.7}/SiO₂ und h) 0.2%Au_{0.5}Pt_{0.5}/SiO₂.

Der Anstieg der Partikelgrößen durch die thermische Alterung erklärt die geringere Aktivität des 0.15%Pt/SiO₂ Modellkatalysatoren. Für die bimetallicen Modellkatalysatoren kommt ein zusätzlicher Faktor hinzu, die Phasensegregation von Au und Pt Atomen. Somit liegen nach der künstlichen Alterung die NP nicht mehr in der ursprünglichen Form vor. Vielmehr sind bi- sowie monometallische NP mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Partikelgrößen auf der Substratoberfläche zu finden. Diese Ergebnisse wurden anhand von EDX-Messungen bestätigt. In Abbildung 4.9 sind beispielhaft zwei TEM (DF)-Aufnahmen der künstlich gealterten Au_{0.5}Pt_{0.5}/SiO₂ dargestellt. Der Trend bezüglich Partikelgröße und Zusammensetzung belief sich hierbei auf kleinere Au-reiche und große Pt-reiche NP. In Tabelle 4.4 sind die Zusammensetzungen der im Bildausschnitt gezeigten Partikel aufgeführt. Hierfür wurden für die einzelnen NP je ein Spektrum gemessen.

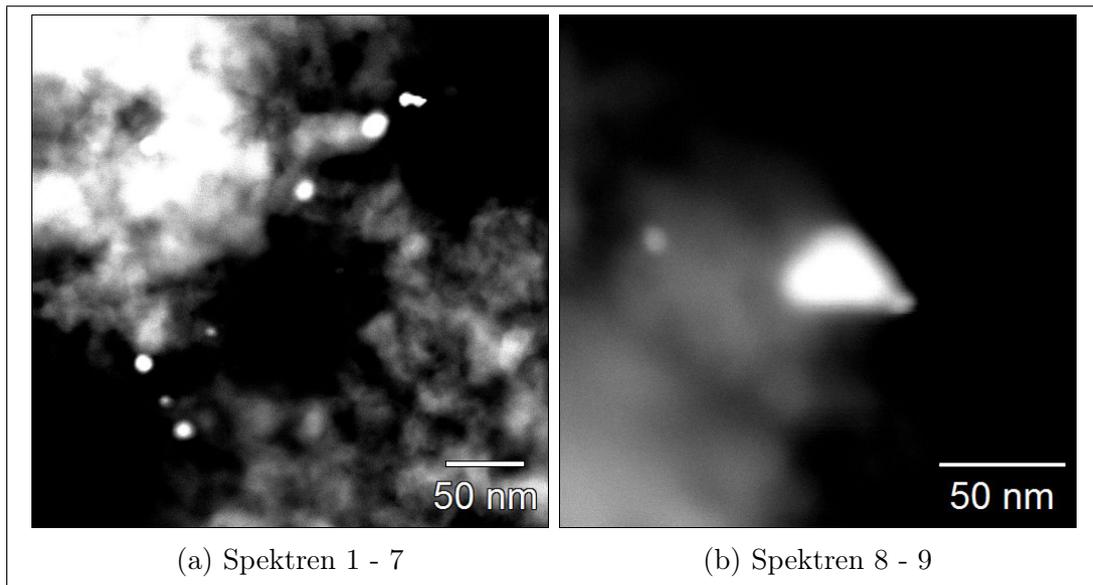


Abbildung 4.9.: TEM-DF Ausnahmen des künstlich gealterten $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{SiO}_2$ Modellkatalysators: Bildausschnitt der in Tabelle 4.4 zusammengestellten EDX-Spektren a) 1 - 7 (rechts nach links) und b) 8 - 9 (linkes nach rechts).

Tabelle 4.4.: EDX-Messungen an künstlich gealtertem $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}/\text{SiO}_2$ Modellkatalysator.

Nummer	Au L [At. %]	Pt L [At. %]	Fehler [At. %]
1	88	12	9,1
2	92	8	7,2
3	100	-	23,4
4	72	28	27,5
5	100	-	35,1
6	96	4	10,2
7	88	12	11,6
8	81	19	11,4
9	17	83	2,7

Der Gesamtgehalt an Au und Pt auf der Substratoberfläche bleibt während der künstlichen Alterung erhalten. Dies wurde anhand von ICP-OES Messungen der künstlich gealterten Modellkatalysatoren bestimmt.

4.3. Zusammenfassung

Die mittels BCML synthetisierten und auf mesopörosem SiO_2 -Pulver immobilisierten $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der CO-Oxidation charakterisiert.

Die $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP liegen als "Alloy"-NP in kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur vor (vgl. Abschnitt 3.2.2). Durch ein spezielles 3D-BCML Beschichtungsverfahren (vgl. 3.2.3) war es möglich $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$ Modellkatalysatoren herzustellen. Diese wurden mittels ICP-OES hinsichtlich des Metallgehaltes untersucht. Die hohe Dispersion der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP auf der Substratoberfläche konnte durch Elektronenmikroskopische Aufnahmen (REM und TEM) gezeigt werden.

Die synthetisierten Modellkatalysatoren wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der CO-Oxidation untersucht. Hierzu wurde eine temperaturkontrollierte, zyklische Messung mit einem theoretischen O_2 -Überschuss von 100% durchgeführt. Die Modellkatalysatoren können auf der Basis der gemessenen T_{50} -Temperatur wie folgt geordnet werden:

- 0.15%Pt/SiO₂ ($T_{50} = 241^\circ\text{C}$)
- 0.18%Au_{0.1}Pt_{0.9}/SiO₂ ($T_{50} = 270^\circ\text{C}$)
- 0.17%Au_{0.3}Pt_{0.7}/SiO₂ ($T_{50} = 281^\circ\text{C}$)
- 0.2%Au_{0.5}Pt_{0.5}/SiO₂ ($T_{50} = 290^\circ\text{C}$)
- 0.23%Au/SiO₂ ($T_{50} > 400^\circ\text{C}$).

Nach dem ersten Zyklus, welcher die Aktivierungsphase darstellt, erreichten alle Modellkatalysatoren, mit Ausnahme des 0.23%Au/SiO₂, eine konstante Aktivität. Der Modellkatalysator 0.23%Au/SiO₂ war unter den gegebenen Testbedingungen inaktiv in der CO-Oxidation.

Der hohe Grad an Reproduzierbarkeit der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP bezüglich der Syntheseroute und den Oberflächeneigenschaften der NP ist durch den Trend in der T_{50} -Temperatur ersichtlich. Mit steigendem Au-Gehalt sinkt die katalytische Aktivität des Modellkatalysators. Die präzise Einstellung der Zusammensetzung von bimetallic NP ("Alloy"-Struktur) eröffnet neue Möglichkeiten in der Untersuchung von katalytisch aktiven Systemen. Somit wird es u.a. möglich den Beitrag der einzelnen Metalle zur katalytischen Aktivität zu charakterisieren und zu verstehen. Diese Anwendung ist weder auf das bimetallic $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ System, noch auf die CO-Oxidationsreaktion beschränkt.

Um eine möglicherweise auftretende Phasensegregation von Au und Pt Atomen unter den Testbedingungen auszuschließen, wurden beispielhaft $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP auf Y:ZrO₂ Wafers immobilisiert und unter CO-Atmosphäre sowie atmosphärischen Bedingungen für 22 h bei 400°C getempert. Die EDX-Linescans zeigten stabile $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP. Somit konnte keine Phasensegregation von Au und Pt Atomen festgestellt werden. Dieses Ergebnis

spiegelte sich auch in den konstanten katalytischen Aktivitäten der Modellkatalysatoren wider.

Zur Kontrolle der thermischen Belastbarkeit wurden die Modellkatalysatoren für 7 h bei 750°C unter atmosphärischen Bedingungen künstlich gealtert. Die Pt-reichen Modellkatalysatoren 0.15%Pt/SiO₂, 0.18%Au_{0.1}Pt_{0.9}/SiO₂ und 0.17%Au_{0.3}Pt_{0.7}/SiO₂ wurden im Anschluss hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der CO-Oxidation getestet. Alle Proben besaßen eine deutlich höhere T_{50} -Temperatur im Vergleich zum nicht gealterten Zustand. Die bimetallischen Modellkatalysatoren zeigten zudem eine kontinuierliche Deaktivierung von Zyklus zu Zyklus. EDX-Messungen der auf dem mesopörosen SiO₂-Pulver gealterten Au_xPt_{1-x} NP zeigten deutlich die Änderung der Partikelgröße und Zusammensetzung. Kleine NP sind Au-reicher wohingegen große NP tendenziell einen höheren Pt-Gehalt besaßen. Diese Ergebnis erklärte die niedrigen katalytische Aktivität und die schnelle Deaktivierung der bimetallischen Modellkatalysatoren. Im Kontrast hierzu stand der monometallische 0.15%Pt/SiO₂ Modellkatalysator. Dieser zeigte im künstlich gealterten Zustand zwar auch deutliche Sintereffekte, wie Vergrößerung der Partikelgrößenverteilung und einen abnehmenden Dispersionsgrad auf der Substratoberfläche, besaß aber dennoch eine höhere Aktivität als die "frischen" bimetallischen Modellkatalysatoren. Der postulierte positive Effekt von Au auf Pt-basierte NP im Hinblick auf die katalytische Aktivität in der CO-Oxidation [224] konnte somit unter den hier vorliegenden Systemen nicht bestätigt werden.

Die ausführliche Untersuchung und Charakterisierung der Sintereigenschaften von monometallischen und bimetallischen Au_xPt_{1-x} sowie der Phasensegregation von Au- und Pt-Atomen bedingt durch thermische Alterung wird in den nachfolgenden Kapiteln 5 und 6 vorgelegt.

5. Sinterverhalten von Au, Pt, Pd und AuPt NP

Die katalytischen Eigenschaften eines heterogenen Katalysators werden maßgeblich durch die Präparationsroute bestimmt. Hierbei kommt es auf einen hohen Dispersionsgrad und eine enge Größenverteilung der katalytisch aktiven Metallnanopartikel an. Viele äußere Faktoren, wie hohe Betriebstemperaturen und aggressive Reaktionsmedien, wirken während des Katalysatorgebrauchs auf diesen ein. Die äußeren Einflüsse führen zum Auftreten von Sintereffekten und damit zur Alterung des Katalysators. Die Sintereffekte, also die Vergrößerung der Partikelgrößenverteilung, resultieren aus der Minimierung der freien Enthalpie ΔG des Systems. Diese Alterungseffekte stellen bei geträgerten Metall-NP Katalysatoren die Grenze ihrer Effizienz und Einsetzbarkeit dar. Das Resultat ist eine deutlich abnehmende Aktivität und Selektivität des Katalysators, was bis hin zur vollständigen Deaktivierung führen kann (vgl. [160, 177, 222, 220]).

Die Charakterisierung und das daraus folgende Verständnis der Sintereffekte von geträgerten Metallkatalysatoren ist fundamental, um dem Ziel von robusten und auch bei hohen Betriebstemperaturen sinterstabilen Katalysatoren näher zu kommen. Die nachfolgenden Studien bieten einen Einblick in die vielfältigen Abhängigkeiten des Sintervorganges von metallischen Nanopartikeln. Hierzu wurde das Sinterverhalten von monometallischen Au, Pt und Pd NP sowie bimetallicen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP untersucht und charakterisiert. Die Veränderung der hexagonalen Anordnung der metallischen NP auf dem Substrat, bedingt durch die Synthese mittels BCML (vgl. Abschnitt 3.2), dient zur visuellen Unterstützung in der Charakterisierung der Sintervorgänge. Die auf verschiedenen kristallinen und amorphen planaren Substraten immobilisierten metallischen NP bildeten somit die betrachteten Systeme. Versuchsparameter waren Temperatur, Zeit und Atmosphäre.

5.1. Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen der verschiedenen Sintermechanismen sollen im Folgenden in Kürze vorgestellt werden. Auf weiterführende Literatur wird entsprechend verwiesen.

In der Literatur existieren zwei mögliche Modelle zur Beschreibung der Sintervorgänge von metallischen Partikeln: Ostwald Reifung (OR) und Partikel Migration/Koaleszenz (PMK) (vgl. Abbildung 5.1). Die Komplexität des Sintervorganges wird durch die Betrachtung dieser beiden Grenzfälle deutlich. Der Sintervorgang von metallischen NP ist somit nicht einem einzelnen Mechanismus, sondern einer Vielzahl von miteinander verknüpften Prozessen zuzuschreiben. Generell lässt sich der Sintervorgang in drei Bereiche aufteilen: a) Nukleation, b) frühe und c) spätere Wachstumsphase [79, 237]. In allen drei Phasen treten Massentransportmechanismen und Koaleszenz, jedoch unterscheidbar in ihrer Reichweite, auf.

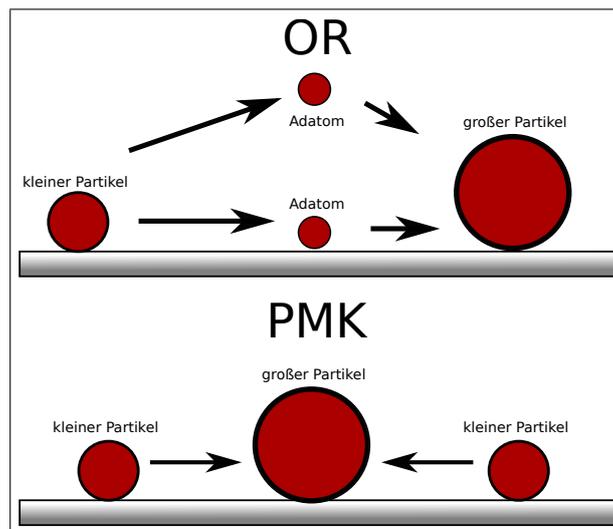


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung möglicher Sintermechanismen: Ostwald Reifung (OR) und Partikel Migration/Koaleszenz (PMK) [79].

Zur Beschreibung dieser Mechanismen wurden zu Beginn der 1970iger Jahre von Wynblatt und Gjostein [222, 220] sowie Ruckenstein und Pulvermacher [177] Modelle zur kinetischen Beschreibung der Sinterereigenschaften von Katalysatorpartikeln eingeführt. Diese basieren auf Arbeiten von Smoluchowski [186], welcher bereits 1918 Sintereffekte von Metallpartikeln aus der Gasphase betrachtete sowie Wagner und Lifshitz in den 1960iger Jahren [208, 117]. Neuere Studien von Parker und Campbell [160, 34] sowie Hansen et al. [79] verwenden diese Grundlagen, modifiziert durch neue Messmethodik und Erkenntnisse, zur Beschreibung und Modellierung der Kinetik von Sintermechanismen geträgerter Metallnanopartikel.

Der Mechanismus zur Beschreibung von Ostwald Reifung beruht auf der Annahme von frei beweglichen Metallatomen ("Monomeren") auf der Trägeroberfläche (meist Oxidmaterialien) oder deren Transport über die Gasphase. Die freien Metallatome verlassen den Partikelverbund und diffundieren auf der Trägeroberfläche bis zur Verschmelzung

mit einem Partikel. Die Anzahl der "höherenergetischen" Randatome im Vergleich zu den Volumenatomen ist bei kleineren gegenüber großen Metallpartikeln höher. Zudem ist die Wahrscheinlichkeit für große Metallpartikel höher, bedingt durch deren weitere Ausdehnung auf der Substratoberfläche, von diffundierenden Monomeren erreicht zu werden. Diese Bilanz, Abgabe und Aufnahme von Monomeren, führt zum Wachsen von großen und Verarmen bzw. Verschwinden von kleinen Partikeln. Die Monomere können in Form von metallischen Adatomen auf dem Oxidmaterialien oder auch als Metall-Carbyl, -Oxid, -Chlorid oder einem anderen Komplex auf der Trägeroberfläche adsorbiert sein (vgl. [160, 13, 80]). Dem gegenüber steht die PMK. Dieser Mechanismus beschreibt die Diffusion ganzer Metallpartikel über die Trägeroberfläche bevor es zu Kontakt und Verschmelzung mit einem weiteren Partikel auf der Trägeroberfläche kommt (vgl. [160, 177, 80]).

5.1.1. Das Wynblatt-Gjostein Modell (WG)

Einer der ersten Ansätze, die Kinetik der Sintervorgänge von geträgerten Metallkatalysatoren zu beschreiben erfolgte durch Wynblatt und Gjostein [222, 220, 221] in den 1970iger Jahren. Diese Arbeiten beinhalten die kinetischen Betrachtungen für OR und PMK anhand der Veränderung des Partikelradius (R) bzw. der Partikelkonzentration (c) mit der Zeit. Diese Änderungen werden mittels Ratengleichungen beschrieben.

Ostwald Reifung (OR)

Der OR-Mechanismus beschreibt das Ablösen der Metallmonomere (Metall-Adatome oder Metall-Ligand-Komplex) von kleinen Metallinseln (Metallpartikeln) und deren Diffusion hin zu vorzugsweise großen Metallinseln (Metallpartikeln). Somit ergibt sich ein Konzentrationsgradient ∇c (Atome/Fläche) der Metallmonomere in der Umgebung der Metallpartikel. Der Parameter \bar{c}_s beschreibt die Monomerkonzentration auf dem oxidischen Substrat fern vom Metallpartikel und c_s die selbige bezüglich einer Kante des Metallpartikel (vgl. Abbildung 5.3). Des Weiteren gilt die Annahme von sphärischen Partikeln mit einem Volumen von $V_p = 4/3\pi R^3 \alpha_1$ ($\alpha_1 = (2 - 3\cos\vartheta + \cos^3\vartheta)/4$) und der Oberfläche $OF_p = 4\pi R^2 \alpha_2$ ($\alpha_2 = (1 - \cos\vartheta)/2$). Diese sind in ihrem Gleichgewichtszustand definiert über den Kontaktwinkel ϑ zwischen Metallpartikel zu Substratoberfläche (vgl. Abbildung 5.2). Hierbei ist R der sphärische Radius, der Radius der Metallinsel auf dem Substrat ist jedoch $R\sin(\vartheta)$ (vgl. [222, 160]).

Bei dieser Betrachtung existieren zwei Prozesse, welche den ratenlimitierenden Schritt darstellen können (vgl. [160]):

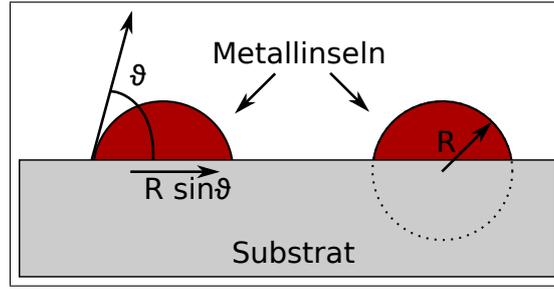


Abbildung 5.2.: Schematische Darstellung des Metallinsel-(Metallpartikel)-Modells: $R \sin(\vartheta)$ ist der Radius einer sphärischen Metallinsel/Substrat-Grenzfläche, wobei ϑ der Kontaktwinkel zwischen Metallinsel und Substrat darstellt [79].

1. **"Grenzflächenkontrolliert"**: Die Ablösung und Anlagerung der Monomere an die Metallinseln (Gleichung 5.1),
2. **"Diffusionskontrolliert"**: Die Diffusion der Metallmonomere zwischen den einzelnen Metallinseln (Gleichung 5.2).

Somit ergeben sich zwei unterschiedliche Ratengleichungen für die Veränderung des Partikelradius R mit der Zeit t [222]:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\sin(\vartheta) a \beta' \beta c_p^{eq} \gamma_m \Omega^2}{\alpha_1 k_B T R^2} \left(\frac{R}{R^*} - 1 \right), \quad (5.1)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_1 \beta c_p^{eq} \gamma_m \Omega^2}{\ln[L/R \sin(\vartheta)] \alpha_1 k_B T R^3} \left(\frac{R}{R^*} - 1 \right), \quad (5.2)$$

wobei a den Atomabstand, c_p^{eq} die Gleichgewichtskonzentration der Monomere auf einem unendlich großen Metallpartikel, γ_m die Oberflächenenergie des Metalls (angenommen als unabhängig vom Radius des Metallpartikels), Ω das atomare Volumen des Metalls im Festkörper, k_B Boltzmannkonstante, T die Temperatur (in Kelvin), D_1 die Diffusivität der Monomere über die Substratoberfläche und α_1 ein Geometriefaktor der Partikelform darstellt. Desweiteren beschreibt L die Distanz ausgehend vom Partikelmittelpunkt, welche benötigt wird, damit die Monomerkonzentration auf der Metalloxydoberfläche ihre Fernfeldgrenze \bar{c}_s erreicht. Die Raten β' (Diffusion des Monomers auf dem Substrat) und β (Monomer-Abspaltungsrate) setzen sich wie folgt zusammen:

$$\beta' = \nu_s \cdot \exp[-H_m^s/k_B T], \quad (5.3)$$

$$\beta = (\nu_p/\nu_s) \cdot \exp[-H_{ps}/k_B T]. \quad (5.4)$$

In Abbildung 5.3 sind Zusammenhänge von Monomerkonzentration und deren energetischen Betrachtung schematisch mit den relevanten Größen zum besseren Verständnis dargestellt.

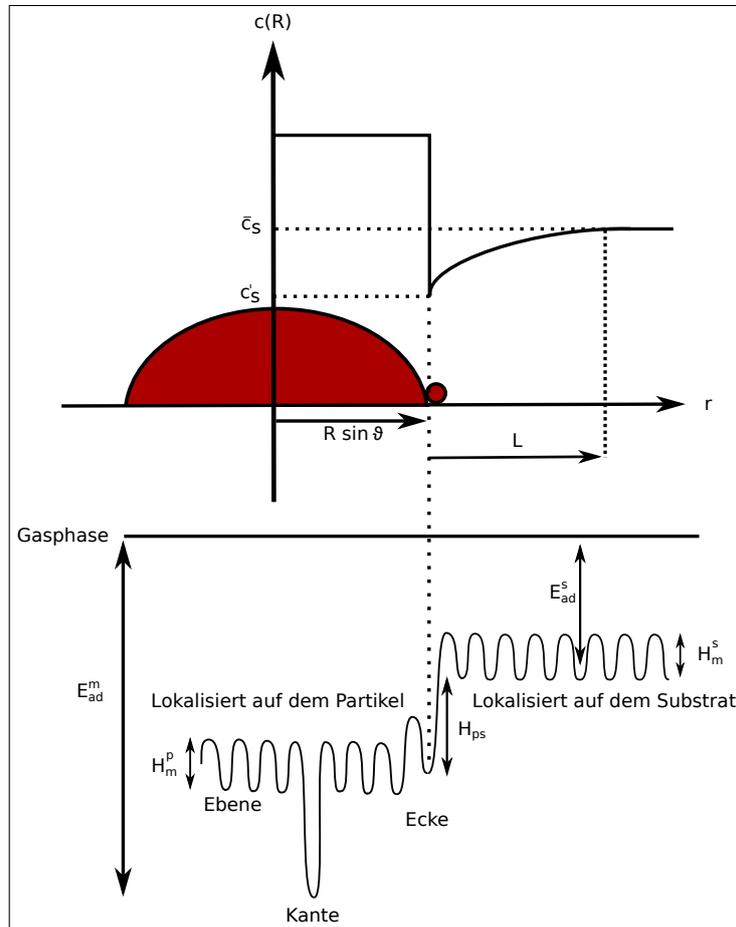


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der Konzentrationen von Monomer auf der Substratoberfläche sowie die energetische Betrachtung der Monomere auf der Oberfläche der Metallinsel und des Substrates. E_{ad}^m stellt hierbei die Sublimationsenergie ΔH_{sub} des Festkörpers und E_{ad}^s die Adsorptionsenergie eines Metallatoms auf dem Substrat dar [79, 222].

Damit ein Adatom einen Metallpartikel verlassen und auf das Substrat springen kann, muss dieses die Energiebarriere ($H_{ps} + H_m^s$) überwinden. H_{ps} ist die Enthalpiedifferenz zwischen dem gebundenen Zustand auf dem Metallpartikel und dem Zustand als freies Monomer auf der Substratoberfläche. H_m^s beschreibt die Migrationsenergie eines Monomers auf der Substratoberfläche und wird hier gleichgesetzt mit der Energiebarriere, welche ein Adatom überwinden muss, um von der Substratoberfläche an eine Partikel-Ecke (zwei Bindungspartner) zu binden. Somit wird die Energiedifferenz zwischen Substratoberfläche und Kantenplatz auf einem unendlich großen Partikel für ein Adatom

durch $\Delta H_{sub} - E_{ad}^s$ beschrieben. Die Parameter ν_s und ν_p stellen Frequenzfaktoren der Ratengleichung dar, welche hier mit Vibrationsfrequenzen gleichgesetzt werden, wobei lediglich die Schwingungsmode in Richtung der jeweiligen Koordinatenänderung gilt. R^* der kritische Radius, unterhalb dessen Partikel an Größe verlieren. Der Ausdruck R^* ist definiert als $R^* = 1/(1/R)$ und ergibt sich implizit aus der Massenerhaltung.

Das chemische Potential μ eines Metallatoms in einem Partikel mit definiertem Radius R unterscheidet sich von dem in einem unendlich großen Partikel:

$$\mu(R) - \mu(\infty) = \frac{2\gamma_m \Omega}{R}. \quad (5.5)$$

Das Ergebnis dieser Gleichung ist die "Gibbs-Thomson-Beziehung" und wird bei WG zur Betrachtung von metallischen Partikeln herangezogen. Da die Entropie eines Metalls sich vernachlässigbar mit dem Radius der Inselgröße ändert, folgt (vgl. [160]):

$$\mu(R) - \mu(\infty) = \frac{2\gamma_m \Omega}{R} = -[\Delta H_{ads}(R) - \Delta H_{ads}(\infty)] = E(R), \quad (5.6)$$

wobei $E(R)$ die Differenz zwischen der Adsorptionsenergie eines Metallatoms auf einem Partikel mit Radius $R = n$ und $R = \infty$ (Sublimationsenergie für den Festkörper ΔH_{sub}) ist. Somit ergibt sich die Beziehung

$$\Delta H_{ads}(R) = \Delta H_{sub} - E(R) = \Delta H_{sub} - \frac{2\gamma_m \Omega}{R}. \quad (5.7)$$

Darüber hinaus ist auch die freie Oberflächenenergie abhängig vom Radius des Metallpartikels und erhöht sich mit sinkendem Partikeldurchmesser, da der Grad an koordinativ ungesättigten Bindungen höher in kleinen Clustergrößen gegenüber großen ist (vgl. [160]). Ebenfalls existieren Unterschiede der Oberflächenenergie zwischen unterschiedlichen Kristallebenen [140].

Die Lösungen der Ratengleichungen (5.1) und (5.2) können durch Potenzgesetze dargestellt werden, wobei diese unterschiedliche Transportkonstanten A_D und A_V besitzen. Hierbei lässt der Exponent Rückschlüsse auf den ratenlimitierenden Schritt zu [222]:

$$\left[\frac{R^*}{R_0^*} \right]^4 = 1 + \frac{27}{64} \frac{A_D t}{(R_0^*)^4} \quad (5.8)$$

Hierbei ist R_0^* der Wert für R^* zum Zeitpunkt $t = 0$ und A_D die diffusions-kontrollierte Transportkonstante.

Bei der Betrachtung des Transportes von Adatomen zwischen geträgerten Metallpar-

tikeln kommt, neben dem Transport der Adatome über die Substratoberfläche, auch deren Transport über die Gasphase in Frage [222, 220]. In diesem Fall ist der Prozess grenzflächen-kontrolliert. Ebenfalls die Partialdrücke der Materialien müssen in die Betrachtung mit einbezogen werden. Nach WG [222] kann die Gibbs-Thompson-Beziehung in diesem Fall formuliert werden als

$$P(r) \simeq P^{eq} \left(1 + \frac{2\gamma\Omega}{kTR} \right), \quad (5.9)$$

wobei P^{eq} den Partialdruck des betrachteten Partikelmaterials am Gleichgewichtspunkt ausdrückt. Dies führt, analog zum Transport über die Substratoberfläche, zu dem kinetischen Gesetz des Adatomtransports über die Gasphase:

$$\left[\frac{R^*}{R_0^*} \right]^2 = 1 + \frac{A_V t}{2(R_0^*)^2}, \quad (5.10)$$

mit A_V als Grenzflächen-kontrollierte Transportkonstante (vgl. [222]).

OR und Bildung von metastabilen Metalloxiden

Über den Einfluss der Atmosphäre auf das Sinterverhalten von Metallpartikeln wurde vielfach berichtet. [80, 222, 220]. Besonders die Anwesenheit von Sauerstoff während des Sintervorgangs wirkt sich auf dessen Mechanismus aus [222, 80]. Manche Edelmetalle (M_s), wie z.B. Pt bilden in der Anwesenheit von Sauerstoff metastabile Metalloxide (MO_{2x}) (vgl. [222, 80, 39]). Dies ermöglicht einen höheren Massentransport als unter Vakuum oder reduzierender Atmosphäre. Unter oxidierenden Bedingungen ist die Energie, welche benötigt wird um ein Metalloxidmolekül in die Gasphase anzuregen, über die Enthalpie der Oxidationsreaktion



näherbar. Dies erfolgt über eine entsprechende energetische Anpassung der Transportkonstante A_V . Erfolgt der Transport des metastabilen Metalloxides über die Substratoberfläche muss die Transportkonstante A_D (diffusions-kontrolliert) angepasst werden [222].

Partikelmigration und Koaleszenz

Neben dem OR-Mechanismus wurden in der Literatur die Sintervorgänge von Metallpartikeln auch über die Theorie der Partikelmigration und Koaleszenz beschrieben [80,

221, 79]. Ist die atomare Diffusion über die Partikeloberfläche schnell und die Diffusionsdistanz $(D_s t)^{\frac{1}{2}}$ in der Größenordnung des Partikeldurchmessers $2R$, wird eine Zufallsbewegung (engl. "random walk") kleiner Partikel auf der Substratoberfläche möglich [221]. Dies setzt die durch hohe Temperaturen verursachte Diffusion von Adatomen auf der Partikeloberfläche voraus. Die Diffusion von Adatomen bewirkt wiederum deren Anhäufung an einer Seite des Partikels und damit die zufällige Fluktuation des Partikels, was in einer Brownschen Bewegung des Partikels auf der Substratoberfläche resultiert [221]. Wirkt auf einen Partikel die Kraft F , so wird er sich mit der Geschwindigkeit v gemäß der Nernst-Einstein Beziehung

$$v = \frac{D_p}{kT} F \quad (5.12)$$

bewegen. Hierbei ist D_p die Diffusivität des Partikels, welche sich aus der dem Koeffizient der Oberflächendiffusion D_s und der Partikelgröße R (sphärischer Partikel, keine Benetzung des Substrates) zusammensetzt. In diesem Fall wurde von WG als Modell für D_p das von Gruber [75] berechnete Ergebnis für Oberflächendiffusion von Poren in Festkörpern verwendet:

$$D_p = 0.301 D_s \left(\frac{a}{R} \right)^4, \quad (5.13)$$

wobei a der Atomdurchmesser ist. Aus dieser Gleichung geht die starke Abhängigkeit der Diffusivität D_p von der Partikelgröße hervor. Nach WG [221] ergeben sich somit für Pt Partikel mit $R = 25 \text{ \AA}$ bei 600°C für 5 h eine durchschnittliche Migrationsdistanz $X_p = (4D_p t)^{\frac{1}{2}}$ von 3300 \AA , Partikel mit $R = 2500 \text{ \AA}$ hingegen erreichen nur eine X_p von 0.33 \AA .

Im Fall von facettierten Kristallpartikel bedeutet ein Sprung um die atomare Sprungweite l den Versatz einer ganzen Lage an Oberflächenatomen. Hieraus ergibt sich das Keimbildungs-Modell einer "atomaren Box" mit einer kritischen Größe. Die Sprungfrequenz ist damit abhängig von der Aktivierungsenergie zur Erzeugung der "atomaren Box" sowie vom Oberflächendiffusionskoeffizienten [80]. Folglich ergibt sich für die Diffusivität D_p , im Modell der "atomaren Box",

$$D_p = \frac{D_s R}{l} \exp(-2g\pi R\gamma_e/kT), \quad (5.14)$$

wenn der Durchmesser einer Facette wenige Teile g des Partikelradius R ist und die Wahrscheinlichkeit zur Keimbildung als $\exp(-2g\pi R\gamma_e/kT)$ beschrieben wird [221]. Allgemein gültig ist die exponentielle Abnahme von D_p mit steigender Partikelgröße. Hieraus resultiert ein kritischer Radius R_c , welcher die Grenze der Mobilität von Partikeln festlegt,

mit

$$R_c = \frac{kT}{2g\pi\gamma_e}. \quad (5.15)$$

Nach WG erreicht ein Partikel mit $R \approx 20R_c$ die Grenze der Mobilität. Ist beispielsweise $\gamma_e = 2 \times 10^{-6}$, $T = 1000K$ und $g = 0.5$, ergibt sich für $R_c = 44 \text{ \AA}$ und eine Partikelgröße von 88 \AA als Mobilitätsgrenze [221].

Durch die zufällige Bewegung sehr kleiner Partikel auf einer Substratoberfläche kann es zur Koaleszenz, also zur Verschmelzung zweier Partikel zu einem kommen. Die Vergrößerungsrate einer Partikelpopulation auf einer Substratoberfläche kann somit durch Migration oder Koaleszenz limitiert werden [221]. Je nach dem, welcher Prozess der ratenlimitierende Schritt ist, kommt es zur vollständigen Koaleszenz oder Agglomeration der Partikel [73]. Vollständige Koaleszenz tritt bei migrations-limitierten Prozessen auf und kann über die Angabe einer Relaxationszeit τ in drei Prozessabschnitte aufgeteilt werden:

1. **Koagulation** τ_x , Bildung von Partikeldimeren durch Sinterhalse (engl. "Neck Growth"),
2. **Verschmelzung** τ_{NE} , Eliminierung des Sinterhales (engl. "Neck Elimination") und
3. **Koaleszenz** τ_{cc} , vollständige Verschmelzung (engl. "Complete Coalescence").

Dieser Prozess unterliegt wiederum einer Abhängigkeit der Partikelgröße. Bei 600°C besitzen Partikel mit $R_0 = 25 \text{ \AA}$ eine Relaxationszeit $\tau_{cc} = 1.3 \cdot 10^{-3}$, wohingegen Partikel mit $R_0 = 2500 \text{ \AA}$ eine Relaxationszeit $\tau_{cc} = 1.3 \cdot 10^5$ zur vollständigen Koaleszenz zweier Partikel benötigen. Für sehr kleine Partikel ($< 5 \text{ nm}$) ist somit die Relaxationszeit τ_{cc} klein und der Prozess ist limitiert durch die Migration der Partikel auf dem Substrat. (vgl. [221, 80]).

5.1.2. Das Ruckenstein-Pulvermacher Modell (RP)

Ruckenstein und Pulvermacher [178, 177] entwickelten Anfang der 1970iger Jahre eine Theorie zur Beschreibung der Migration und Koaleszenz von Metallpartikeln auf planaren Substraten, unter Verwendung der Smoluchowski Beschreibung [186] der Koagulation von Partikeln [80, 177]. Das Ruckenstein-Pulvermacher Modell (RP-Modell) beschreibt also Partikelwachstum anhand von binärer Kollision, welche analog zu WG durch Migration oder Koaleszenz limitiert werden kann [221].

Partikelwachstum bzw. die Vergrößerung einer bestehenden Partikelpopulation durch

binäre Kollision wird im RP-Modell wie folgt beschrieben: Auf einer Substratoberfläche seien n_k Partikel mit k Atomen pro Oberflächensegment. Die Anzahl der Partikel pro Oberflächensegment n_k steigt an, wenn i -atomare mit j -atomaren zu k -atomaren Partikeln ($i + j = k$) kollidieren. Ein Rückgang von n_k ergibt sich aus der Kollision von k -atomaren Partikeln untereinander. Die Kollisionsrate zwischen den i - und j -atomaren Partikel ist

$$b_{ij} = K_{ij}n_in_j \quad (5.16)$$

wobei K_{ij} die Ratenkonstanten der binären Kollision darstellt. Diese ist abhängig von der Mobilität der Partikel auf der Substratoberfläche sowie der Interaktion der kollidierenden Partikel [178]. Aus dieser Betrachtung resultiert die Ratengleichung der Veränderung von n_k mit der Zeit t als

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij}n_in_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K_{ik}n_i, \quad (5.17)$$

wobei K_{ik} die Ratenkonstanten der binären Kollision zwischen i - und k -atomigen Partikel beschreibt. Unter der Annahme eines migrationslimitierten Prozesses folgt für die Ratenkonstante K_{ij}

$$K_{ij} = \frac{4\pi D_{ij}}{\ln 4\tau}, \quad (5.18)$$

hierbei sind $\tau = 4D_{ij}/d_{ij}^2$, $D_{ij} = D_i + D_j$ und $d_{ij} = d_i + d_j$. D_i und D_j bezeichnen die Diffusivitäten der i - bzw. j -atomaren Partikel. Der Durchmesser der entsprechenden Partikel/Substrat Grenzfläche wird durch d_i bzw. d_j beschrieben. Dies gilt jedoch nur für sehr kleine Partikel ($d_i < 5$ nm) mit $\tau \gg 1$ [80, 221]. Ist die Koaleszenz der kollidierten Partikel der limitierende Prozess, ergibt sich für die Ratenkonstante

$$K_{ij} = 2D_{ij} \left(\frac{\pi}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.19)$$

In diesem Fall ist $\tau \ll 1$. Dies resultiert in der Unabhängigkeit von K_{ij} bezüglich kleinen Zeitintervallen [178].

Darüber hinaus gelang es Ruckenstein und Pulvermacher die Ratengleichung 5.17 unter der Voraussetzung $\tau \gg 1$ numerisch zu lösen und somit eine Beschreibung der Änderungsrate der gesamten Oberfläche mit der Zeit zu finden:

$$\bar{d}^n - \bar{d}_0^n = Ct, \quad (5.20)$$

wobei \bar{d} der durchschnittliche Partikeldurchmesser nach der Zeit t , \bar{d}_0 der anfängliche Partikeldurchmesser, C eine Funktion von K_{ij} und n ein ganzzahliges Vielfaches in Abhängigkeit des Partikel-Diffusivitätsgesetzes darstellt. Wie aus Gleichung (5.17) ersichtlich, bietet das Modell keine Möglichkeit die Generierung von Monomeren bzw. die Fragmentierung von Clustern zu beschreiben. Für sphärische Partikel folgt daraus als Wachstumsgesetz durch Migration und Koaleszenz:

$$\bar{d}^{\bar{r}} - \bar{d}_0^{\bar{r}} = Ct. \quad (5.21)$$

Für facettierte Partikel konnte nach RP kein Wachstumsgesetz, aufgrund der komplexeren Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Partikeldurchmesser, gefunden werden (vgl. [221, 80, 177]).

5.2. Sinterstudie A: Monometallische Pt und Pd NP

Sinterstudie A umfasst Untersuchungen des thermischen Verhaltens von monodispersen Pt und Pd NP auf planaren Substraten (zur Charakterisierung der NP vgl. Abschnitt 3.2.1). Diese Eingangsstudie soll erste Einblicke in das Sinterverhalten der Pt und Pd NP geben und bildete die Grundlage für weitere Versuche.

Die Systeme, bestehend aus Substrat und in hexagonaler Anordnung auf der Substratoberfläche immobilisierten NP, wurden Temperaturen von 600, 750 und 900°C für jeweils 2, 4, 7 und 10 h unter atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt (vgl. Abschnitt 2.3.2). Die Spezifikation der Substrate ist Tabelle A.4 zu entnehmen. Die Systeme wurde hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften unter der Annahme von sphärischen Partikeln untersucht und mittels Änderungen der Partikelgrößenverteilungskurven (PGV) charakterisiert. Diese wurden durch die Messung von AFM-Höhenprofilen (vgl. Abschnitt 2.2.5) erstellt, welche an mehreren, lokal unterschiedlichen Probenstellen erfolgte. Die Messbereiche lagen zwischen 4 - 100 μm^2 . Die Gerätespezifikation ist in Tabelle A.8 zu finden. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Messreihe für Pt (Partikelgröße ~ 7 nm, interpartikulärer Abstand ~ 60 nm) und Pd NP (Partikelgröße ~ 6 nm, interpartikulärer Abstand ~ 50 nm) unterteilt nach dem jeweiligen Substrat vorgestellt. Die Partikelgrößen der Pt und Pd NP wurden mittels der Auswertung von TEM (HF)-Aufnahmen durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.4). Die nachfolgenden PGV zeigen hingegen eine durchschnittliche Partikelgröße von 6 nm für Pt und 5 nm für Pd an. Diese durch die Analyse-methode bedingte Abweichung ist bei der Betrachtung der Ergebnisse zu berücksichtigen.

5.2.1. α -Quarz (0001)

Die Anwendung von SiO_2 , meist in Form von mesoporösem Pulver, als Trägermaterial von Metallpartikel in der Katalyse ist weitverbreitet [141, 183]. In dieser Sinterstudie wird α -Quarz (0001) in Form von planaren Wafern verwendet.

Pt NP

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der *Sinterstudie A* von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO_2 (0001) präsentiert. Abbildung 5.4 zeigt einen Pt NP bestehend aus 6091 Atomen in der Wulff-Konstruktion, wobei Grenzflächeneffekte mit der (0001) Oberfläche von SiO_2 (z.B. Benetzung) nicht berücksichtigt wurde.

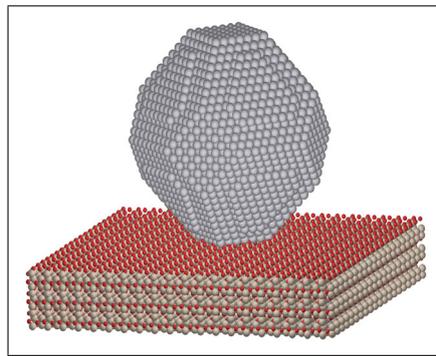


Abbildung 5.4.: Pt NP in der Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer SiO_2 (0001) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).

Die niedrigste Temperatur, welcher die Systeme ausgesetzt wurden, war 600°C . In Abbildung 5.5 sind Aufnahmen der AFM-Höhenprofile vor und nach dem jeweiligen Zeitschritt dargestellt.

Die Sintervorgänge der Pt NP laufen bei 600°C auf SiO_2 (0001) langsam ab. Die sichtbare geringe Abweichung des interpartikulären Abstandes zwischen den Proben (0 - 7 h) ist zum einen bedingt durch lokal auftretende Abweichungen beim Beschichtungsprozess, zum anderen jedoch durch die Eigenschaften der verwendeten AFM-Messspitze. Über die Verwendungszeit nutzt sich die Spitze ab und so können gemessene Objekte breiter erscheinen als diese tatsächlich sind. Zur Erstellung der Größenverteilungskurven wurden daher nicht die Partikeldurchmesser, sondern die gemessenen Höhen der Partikel herangezogen. Es gilt die Annahme von sphärischen Partikeln. Erst der Zeitsprung von 7 auf 10 h zeigt eine deutliche Änderung der ursprünglich hexagonal angeordneten Pt NP aufgrund von beginnenden Sintervorgängen.

Um zu verstehen, welche Prozesse während der Temperaturbehandlung ablaufen, werden

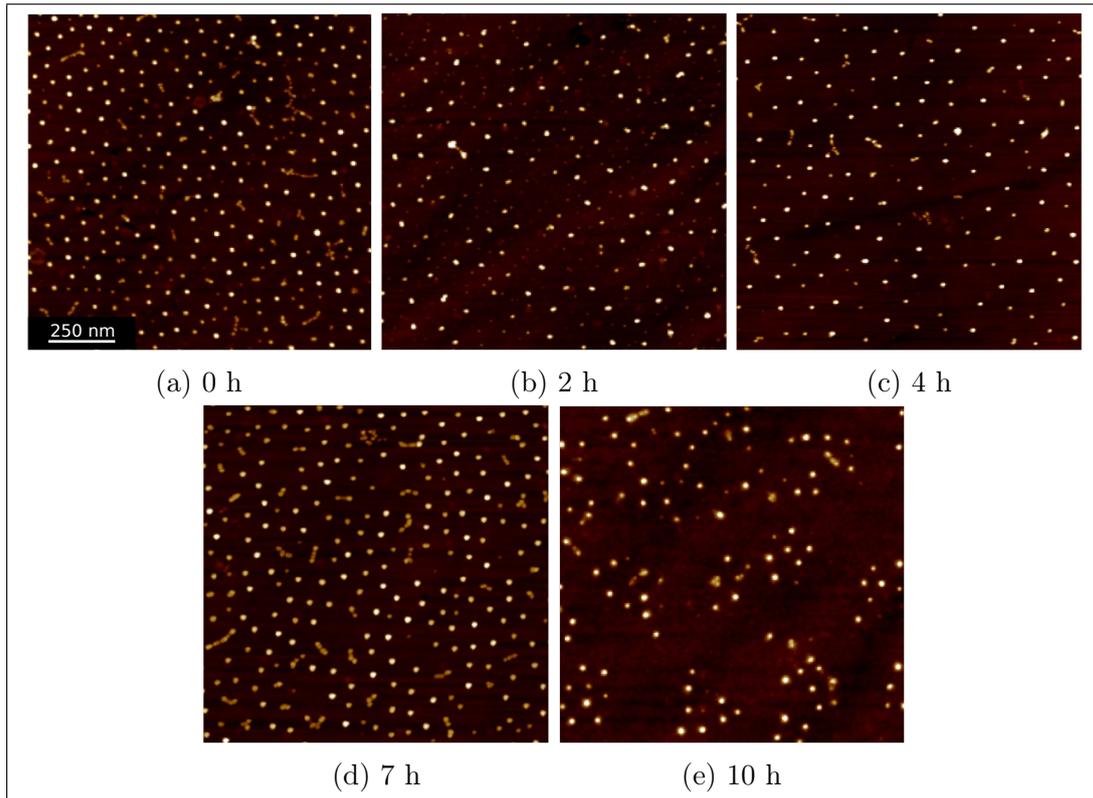


Abbildung 5.5.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.

die aus den Höhenprofilen ermittelten PGV (Abbildung 5.6) herangezogen. Bereits nach einer Sinterzeit von 2 h stieg der Anteil von 1 - 2 nm großen Pt NP an, wobei gleichzeitig der Mittelpunkt der PGV nach rechts, hin zu 8 - 10 nm, verschoben wurde. Nach 7 h waren die Anfänge einer bimodalen Größenverteilung sichtbar, welche jedoch nach 10 h, durch die Verlagerung der PGV hin zu kleineren Partikelgrößen, nicht mehr zu finden war.

Die Betrachtung des Systems bei einer Temperatur von 750°C zeigte hingegen einen deutlich beschleunigten Sinterprozess der Pt NP auf SiO₂ (0001) (vgl. Abbildung 5.7), so dass AFM-Messungen nicht mehr möglich waren. Die REM-Aufnahmen der gesinterten Systeme stehen repräsentativ für die jeweilige Probe. Für die Aufnahmen wurde ein ESB-Detektor verwendet. Das hierbei erzeugte Massenkontrast-Bild ermöglicht die eindeutige Detektion der Pt-Kristalle auf dem Substrat. Über weite Oberflächenbereiche waren keine Pt NP mehr zu finden. An anderen Stellen bildeten sich, deutlich in Form und Größe verschiedene, Pt-Kristalle. Nach 2 h ließen sich noch vereinzelt Ansammlungen von Pt NP der nahezu ursprünglichen Größe direkt neben bereits sehr großen Pt-Kristallen

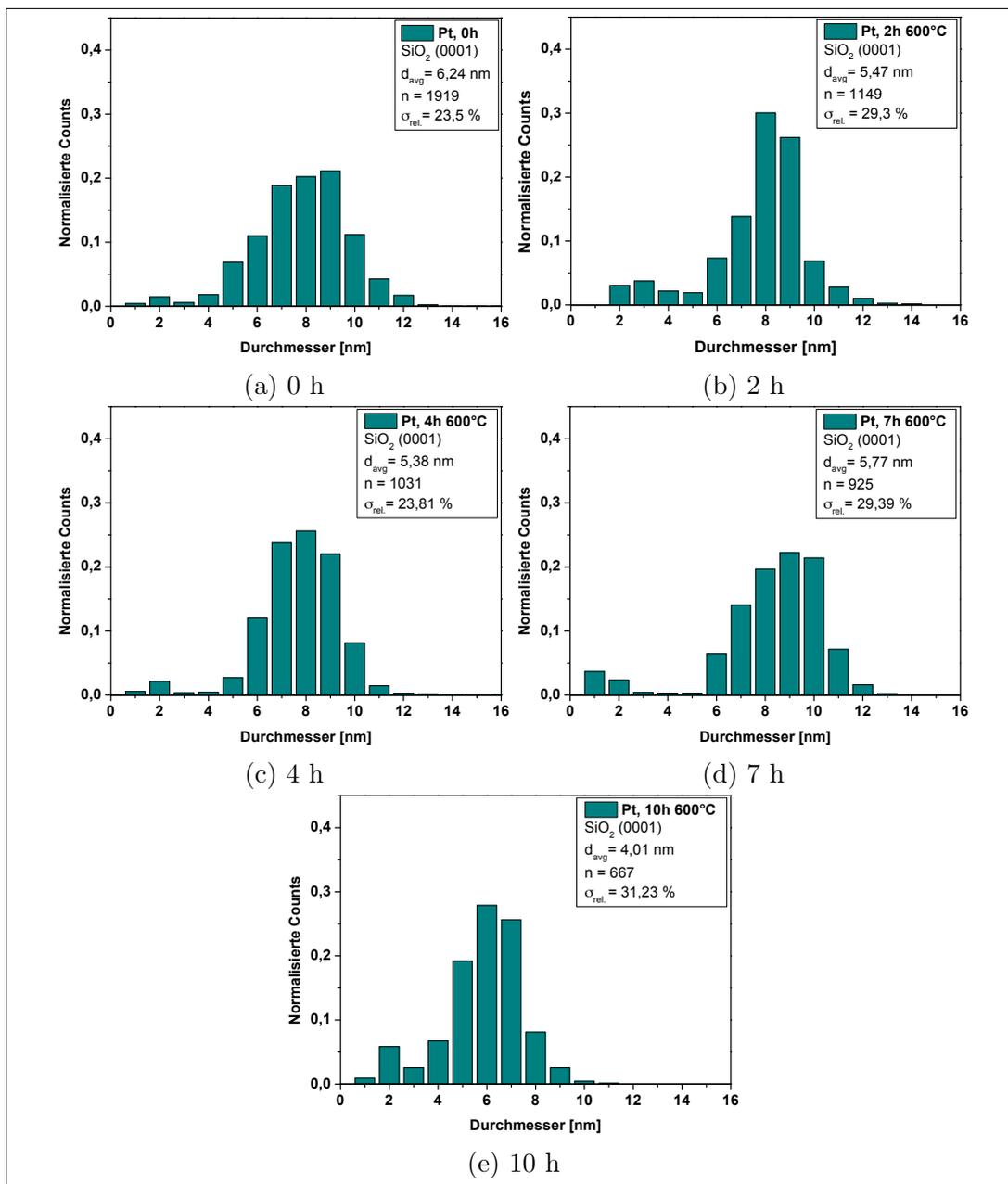


Abbildung 5.6.: PGV der Pt NP (~ 7 nm) auf SiO₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C
a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.

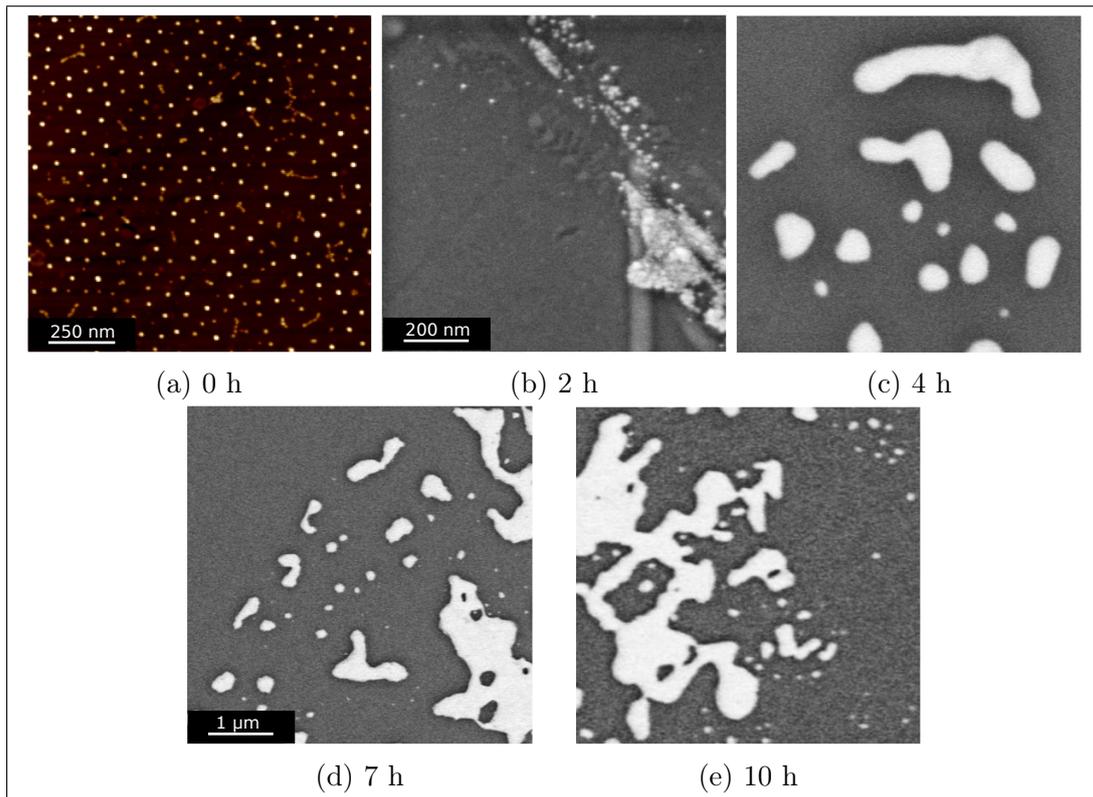


Abbildung 5.7.: Pt NP (~ 7 nm) auf SiO_2 (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) AFM-Aufnahme (Höhenprofil) vor der Temperaturbehandlung, REM-Aufnahme (ESB-Detektor) nach b) 2 h, c) 4 h, d) 7 h und e) 10 h.

finden. Die sphärische Form der Pt NP ging dabei verloren. Vielmehr war die Ausbildung von "kastellartigen" Pt-Kristallen auf der SiO_2 -Oberfläche zu beobachten.

Ein entsprechendes Ergebnis im Sinterverhalten von Pt NP auf SiO_2 ergab sich bei der Temperaturbehandlung von 900°C . Der Sinterprozess verlief rapide, so dass lediglich wenige große Pt NP auf der Substratoberfläche zu finden waren.

Pd NP

Neben Pt NP wurden auch Pd NP hinsichtlich ihrer Temperaturstabilität und Sinter-eigenschaften charakterisiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Sintertest von Pd NP auf SiO_2 (0001) (Abbildung 5.8.) vorgestellt.

Das System Pd/ SiO_2 (0001) erwies sich bei 600°C weitgehend als "sinterstabil". Es kam während der gesamten Temperzeit von 10 h nicht zu einer Auflösung der hexagonalen Anordnung der Pd NP auf dem Substrat (vgl. Abbildung 5.9). Die lokalen Anordnungsstörungen der Pd NP, sichtbar in den Oberflächenaufnahmen nach 7 bzw. 10 h, sind auf Schwankungen in Beschichtungsprozess zurückzuführen.

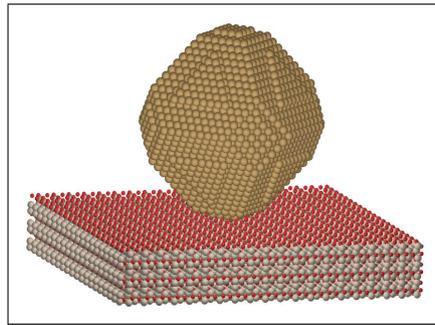


Abbildung 5.8.: Pd NP in der Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer SiO_2 (0001) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).

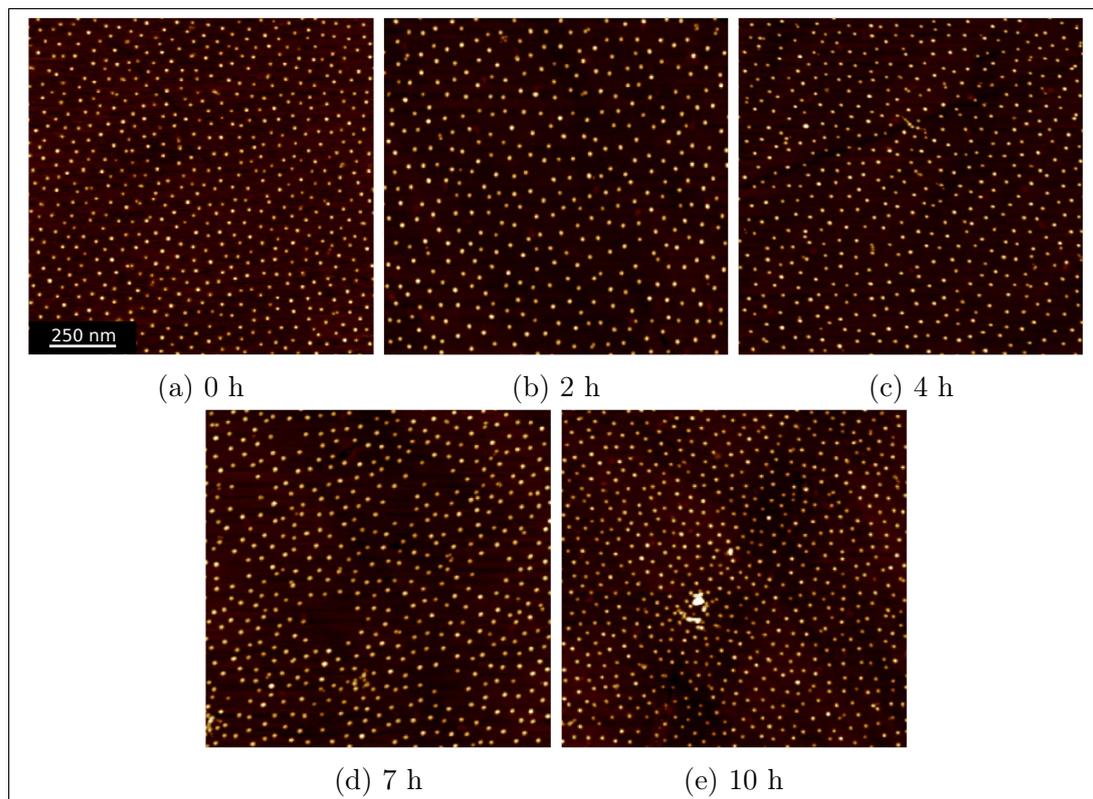


Abbildung 5.9.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf SiO_2 (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.

Die Betrachtung der ermittelten PGV bestätigen den visuellen Eindruck (vgl. Abbildung 5.10). Diese unterscheiden sich nur sehr gering voneinander. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser von 5 nm blieb über die gesamte Zeit erhalten. Lediglich geringe Schwankungen traten auf und zeigten nach 2 und 4 h das Aufkommen von sehr kleinen Pd NP, welche im weiteren Verlauf jedoch nicht mehr detektiert werden konnten. Diese

Schwankungen können auf das Auftreten von natürlichen Fluktuationen im Synthese- und Analyseablauf zurückgeführt werden. Somit gilt das System im betrachteten Zeitlichen Rahmen bei 600°C als weitgehend "sinterstabil".

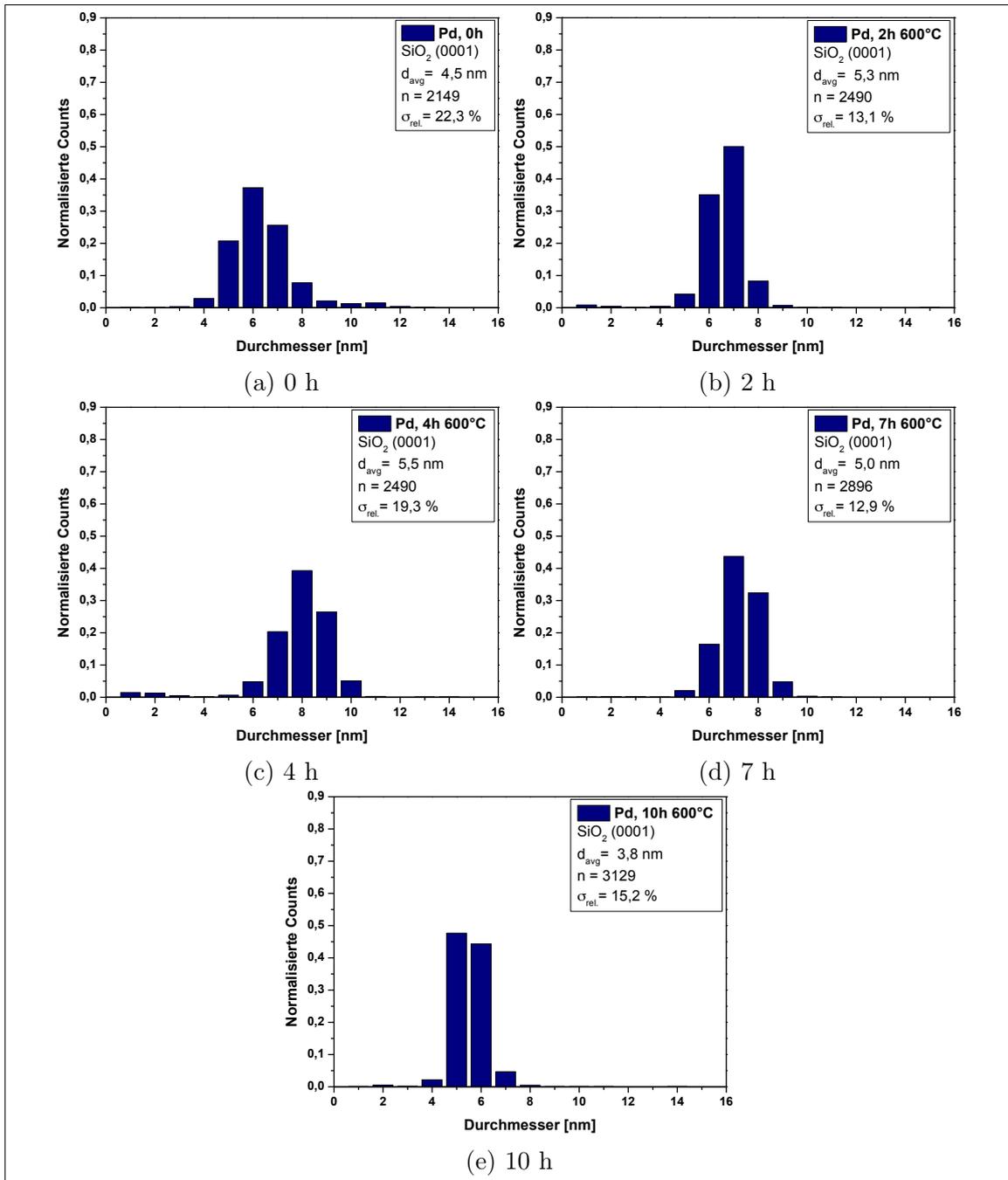


Abbildung 5.10.: PGV der Pd NP (~ 6 nm) auf SiO₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.

Bei dem Wechsel zu 750°C zeigte sich ein, gegenüber Pt/SiO₂, gegensätzliches Verhalten

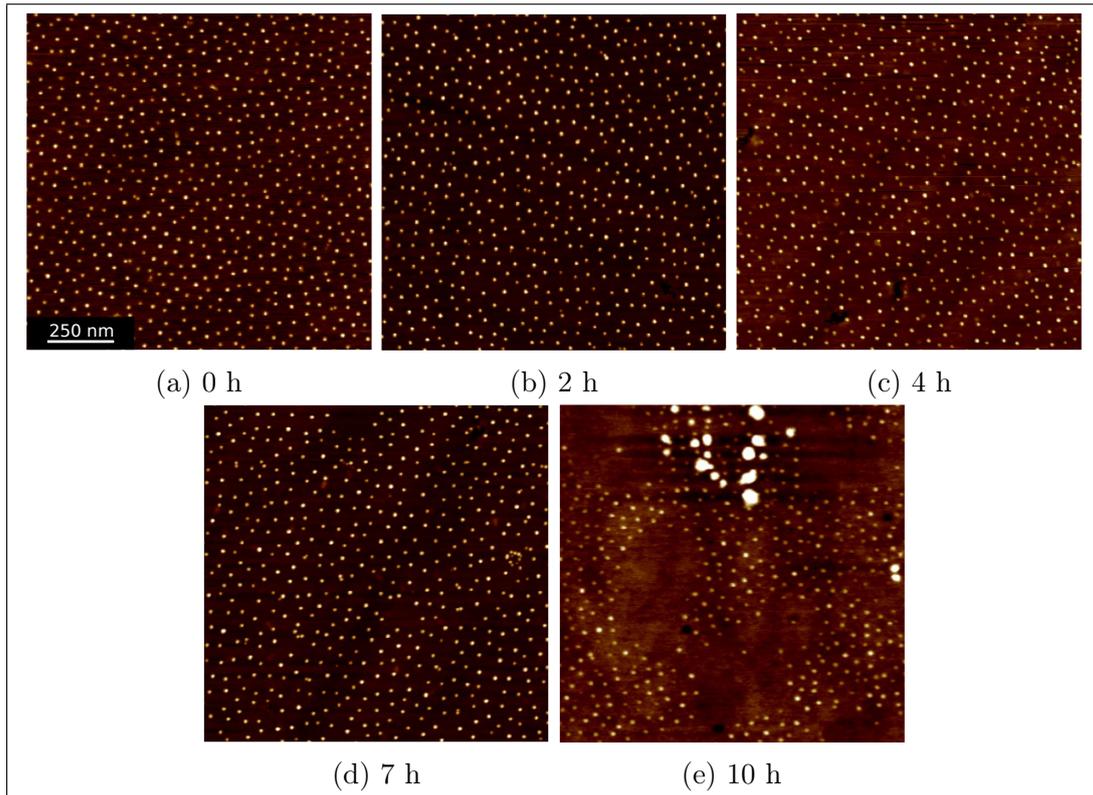


Abbildung 5.11.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf SiO₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.

der Pd NP (vgl. 5.11). Die hexagonale Anordnung der Pd NP auf der SiO₂ (0001) Oberfläche blieb erhalten, obwohl es zu deutlichen Variationen der Partikelgrößen kam. Diese sind in den AFM-Höhenprofilen durch die Abnahme des Kontrastes einer Reihe von NP sichtbar. Ein deutlicher Sinterereffekt setzte, durch das Auflösen der hexagonalen Anordnung in Verbindung mit deutlichem Partikelwachstum einzelnen weniger Pd NP im Zeitintervall zwischen 7 - 10 h ein.

Der Blick auf die PGV der Pd NP bei 750°C bestätigt diesen Eindruck. Über den Verlauf der betrachteten Zeitintervalle kam es zu einer mehrheitlichen Verschiebung der Partikelgrößen hin zu 1 - 3 nm mit wenigen Ausnahmen von großen Partikeln (10 - 16 nm). Die Sinterprozesse liefen für dieses System im Vergleich zu Pt/SiO₂ deutlich verlangsamt ab.

Der Verlauf der Sinterprozesse bei einem Temperaturanstieg auf 900°C erfolgte, vergleichbar zu Pt/SiO₂, so rapide, dass bereits nach 2 h keine Messungen mittels AFM zur Größenbestimmung mehr möglich waren. Auf der SiO₂-Oberfläche befanden sich, im Abstand von mehreren Mikrometern, wenige Ansammlungen sehr großer Pd-Partikel

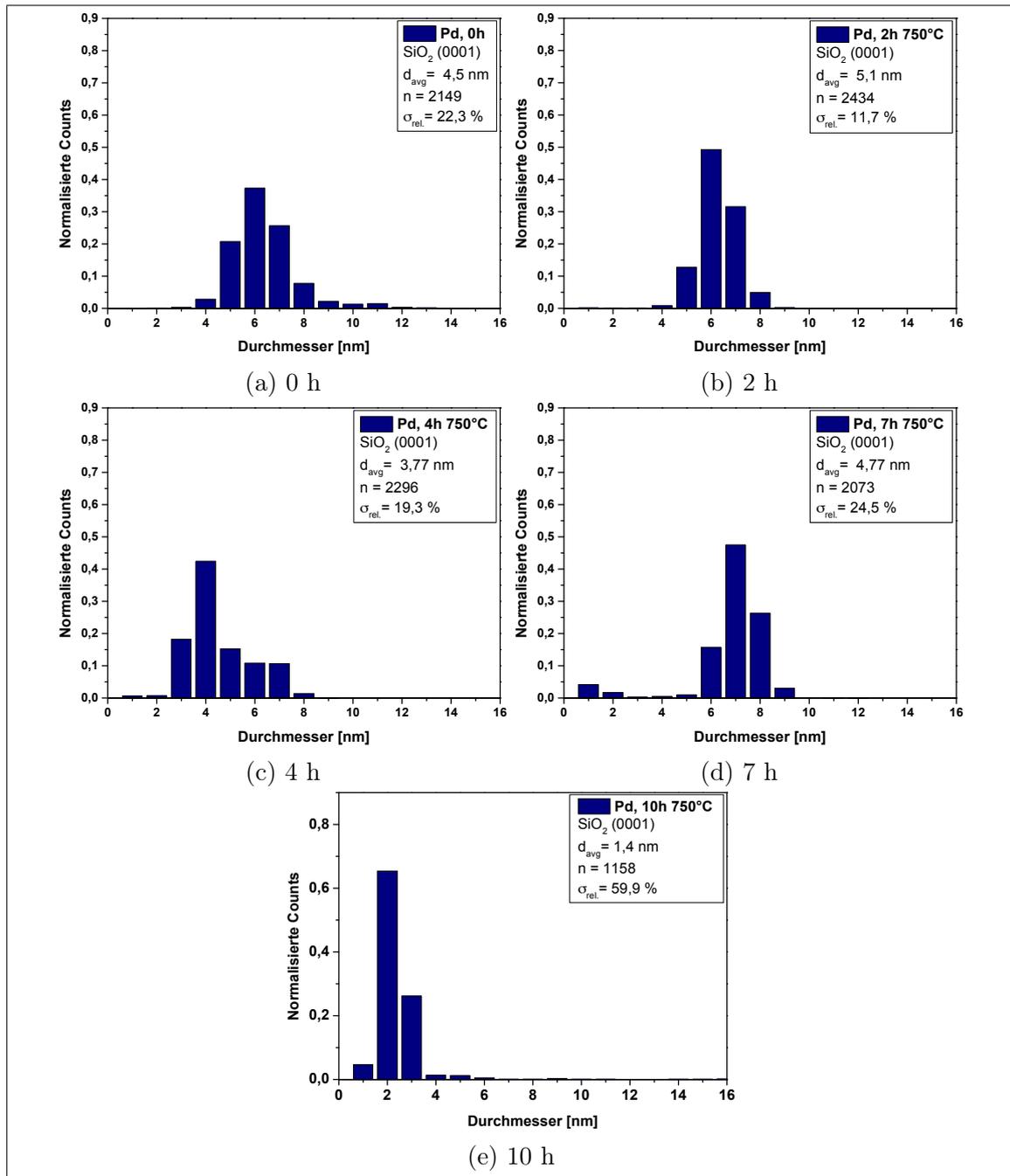


Abbildung 5.12.: PGV der Pd NP ($\sim 6 \text{ nm}$) auf SiO₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.

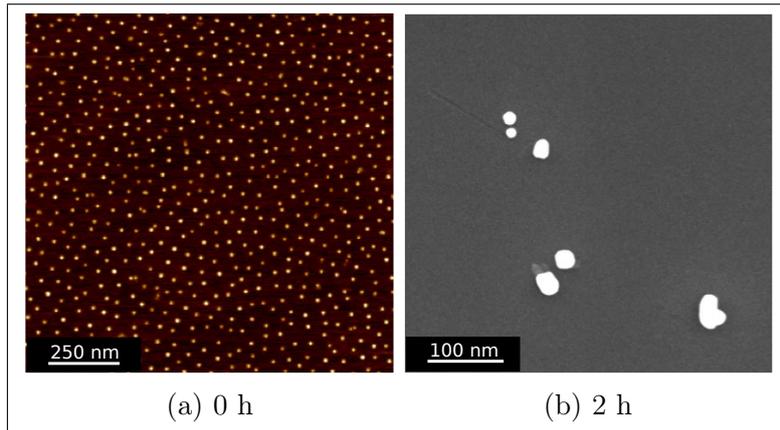


Abbildung 5.13.: Pd NP (~ 6 nm) auf SiO_2 (0001): a) AFM-Aufnahme (Höhenprofil) vor der Temperaturbehandlung und b) REM-Aufnahme (ESB-Detektor) nach 2 h bei 900°C .

(vgl. Abbildung 5.13). Die generell höhere Sinterneigung von Pt gegenüber Pd NP kann durch die Entstehung von PtO_x -Clustern während der Temperaturbehandlung unter oxidativer Atmosphäre erklärt werden. Hieraus resultiert ein schnellerer Transport der Oxidcluster gegenüber metallischen Adatomen über die Substratoberfläche, aber auch über die Gasphase. Dieses Verhalten wurde für Pd NP nicht beobachtet (vgl. [80]).

5.2.2. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1\bar{1}02$)

Die Anwendung von Al_2O_3 als Trägermaterial für katalytisch aktive Metall-NP ist ebenfalls weitverbreitet. Wie auch im Fall von SiO_2 wird Al_2O_3 häufig in Form von Pulvern oder keramischen Schäumen mit großer spezifischer Oberfläche verwendet [107, 86].

Im Rahmen dieser Sinterstudie wurden Al_2O_3 -Wafer ($1\bar{1}02$) als Trägermaterial eingesetzt. Pt und Pd NP wurden ebenfalls bei 600 , 750 und 900°C nach den jeweiligen Zeitintervallen untersucht.

Pt NP

Die Ergebnisse der *Sinterstudie A* bezüglich des Systems Pt/ Al_2O_3 (Abbildung 5.14) werden in diesem Abschnitt aufgezeigt.

In Abbildung A.1 sind die AFM-Höhenprofilmessungen für die Messreihe bei einer Temperatur von 600°C dargestellt. Die Sinterprozesse der Pt NP liefen auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$), im Vergleich zu SiO_2 , beschleunigt ab. Über einen Zeitraum von 2 bis 4 h begannen sich die Größen der Pt NP leicht zu verschieben. Dies resultierte in einem Wachstum der größeren und Schrumpfung der kleineren Pt NP. Dieses Verhalten ist in der AFM-Aufnahme nach 7 h gut sichtbar. Die Auflösung der hexagonalen Anordnung fand im Zeitintervall

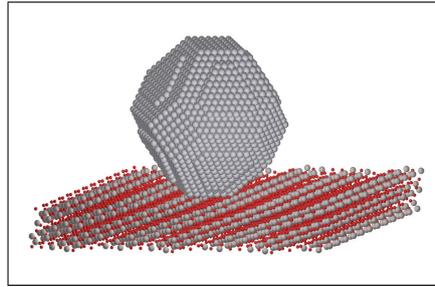


Abbildung 5.14.: Pt NP in Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer Al_2O_3 ($1\bar{1}02$) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).

zwischen 7 und 10 h statt.

Anhand der Veränderung in den PGV der Pt NP können die Sinterprozesse nachvollzogen werden (vgl. Abbildung A.2). Zu Beginn der Temperaturbehandlung (2 - 4 h) verlagerte sich der Mittelpunkt der PGV hin zu kleinen Partikeldurchmessern. Im Zeitintervall zwischen 4 - 7 h bricht die Form der Größenverteilung auf und es existierten verschiedene Partikelgrößen über eine weite Größenskala parallel, wobei der Hauptanteil der Pt NP sich im Bereich der ursprünglichen PGV befand. Im letzten Zeitintervall zwischen 7 - 10 h kam es zu einem weiteren Wachstum der großen auf Kosten der kleineren Pt NP. Dies war aus dem Anstieg der Partikelanzahl sehr kleiner (1 - 3 nm) gegenüber sehr großer (20 - 60 nm) Pt NP zu schließen. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass mehrere unterschiedlich auf der Probe lokalisierte Bereiche vermessen wurden. Die Detektion von sehr großen, weit separierten NP war somit nicht immer gewährleistet. Dies erklärt unter anderem die Unterschiede der PGV nach 7 und 10 h im Bereich sehr großer Partikelgrößen.

Die Sinterprozesse von Pt NP auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$) verliefen bei den höheren Temperaturen von 750 bzw. 900°C rapide. Bereits nach einer Temperaturbehandlung der Proben für 2 h, bei den jeweiligen Temperaturen, konnten nur noch vereinzelt sehr große Pt Partikel auf der Substratoberfläche detektiert werden (vgl. Abbildung A.3 und A.4).

Pd NP

Die Ergebnisse des Sinterverhaltens von Pd NP auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$) (Abbildung 5.15) im Rahmen von *Sinterstudie A* werden in diesem Abschnitt zusammengestellt.

Analog zu dem System Pd/ αSiO_2 zeigte auch das hier betrachtete System Pd/ Al_2O_3 keine sichtbar ablaufenden Sinterprozesse bei einer Temperatur von 600°C (vgl. Abbildung A.5). Dies spiegelt sich auch in den gemessenen PGV (Abbildung A.6) wieder. Erst bei 750°C zeigte das System Pd/ Al_2O_3 das Auftreten von Sinterprozessen (vgl. Abbildung

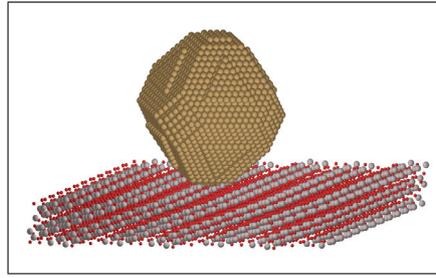


Abbildung 5.15.: Pd NP in Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer Al₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).

A.7). Die entsprechende Verschiebung in der PGV, dargestellt in Abbildung A.8, ist deutlich sichtbar. Analog zum System Pd/ α SiO₂ resultierte die Temperaturbehandlung in einer nahezu bimodale Größenverteilung, mit einem hohen Anteil sehr kleiner und wenigen großen Pd NP. Besonders die AFM-Aufnahme A.7 c) visualisiert den ablaufenden Sinterprozess. Zu sehen ist auf der linken Seite ein bereits sehr großer Pd Partikel. In der direkten Umgebung dieses großen Pd Partikel sind keine Pd NP ursprünglicher Größe mehr zu finden, die hexagonale Anordnung ist komplett aufgebrochen. Erst im Fernfeld des großen Pd Partikels (Abstand ca. 1 μ m) befinden sich noch kleinere Pd NP. Diese Co-Existenz von sehr kleinen und großen Pd NP geht ebenfalls aus den PGV hervor. Die anfängliche Verteilung zeigte vorerst eine Verschiebung hin zu kleinen Partikelgrößen (nach 4 h), bevor in den anschließenden Zeitintervallen (4 - 7 h) deutliche Sinterprozesse der Pd Partikel stattfanden.

Bei einer Temperatur von 900°C liefen die Wachstumsprozesse, welche in einer deutlichen Vergrößerung der PGV resultiert, entsprechend rapide ab (vgl. Abbildung A.9). Auch hier war eine sinnvolle Auswertung mittels AFM-Messungen aufgrund der extremen Größendifferenz der Pd Partikel nicht mehr möglich.

5.2.3. Y:ZrO₂ (100)

Ein weiteres, oft als Träger in der Katalyse genutztes Material, ist Zirkonia in seinen verschiedenen Strukturtypen [107, 210]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Yttriumstabilisiertes Zirkonia in Form von ZrO₂-Wafer (100), verwendet.

Pt NP

Die Ergebnisse des Sinterverhaltens von Pt NP auf Y:ZrO₂ (100) (Abbildung 5.16) im Rahmen von *Sinterstudie A* werden in diesem Abschnitt zusammengestellt.

Die ablaufenden Sintervorgänge ließen sich anhand der gemessenen AFM-Höhenprofile (vgl.

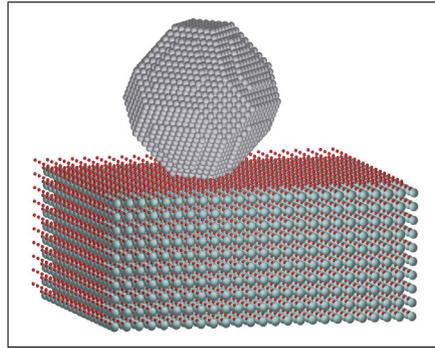


Abbildung 5.16.: Pt NP in Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer Y:ZrO₂ (100) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).

Abbildung A.10) und den daraus ermittelten PGV (vgl. Abbildung A.11) verfolgen. Auch für das System Pt/ZrO₂ kam es, analog zu den bereits beschriebenen Systemen, zu einer Auflösung der hexagonalen Anordnung der Pt NP im Zusammenhang mit den ablaufenden Sinterprozessen. An dieser Stelle sei nochmals die Messmethodik erwähnt: Alle Proben werden nach der Temperaturbehandlung bei Raumtemperatur vermessen. Die aus den Sinterprozessen resultierende Co-Existenz von sehr kleinen und größeren Pt NP spiegeln sich in den AFM-Aufnahmen (Höhenprofile) sowie PGV wieder.

Der Sinterprozess von Pt NP auf ZrO₂ lief bei einer Temperatur von 750°C derart rapide ab, dass nach einer Zeit von nur 2 h lediglich sehr große Pt NP (ca. 40 nm) auf der Substratoberfläche zu finden waren (vgl. Abbildung A.12 und A.13). Daher wurde von einer Temperaturbehandlung bei 900°C für das System Pt/ZrO₂ (100) abgesehen.

Pd NP

Die Ergebnisse des Sinterverhaltens von Pd NP auf Y:ZrO₂ (100) (Abbildung 5.17) im Rahmen von *Sinterstudie A* werden in diesem Abschnitt zusammengestellt.

Bei einer Temperatur von 600°C zeigte das System Pd/ZrO₂ (vgl. Abbildung A.14) bereits nach 4 h deutlich den Beginn des Sinterprozesses, welcher eine Aufspaltung der PGV im Bereich zwischen 3 - 10 nm zur Konsequenz hat (vgl. Abbildung A.15). Nach 10 h bestand wiederum die Co-Existenz sehr kleiner und deutlich gewachsener Pd NP. Die Temperaturbehandlung bei 750°C zeigte einen deutlich beschleunigten Sinterprozess der Pd NP auf ZrO₂ (vgl. Abbildung A.16), welcher bereits nach 2 h in eine sehr breite PGV (vgl. Abbildung A.17) resultierte. Die AFM-Aufnahme nach der Temperaturbehandlung von 2 h zeigt deutlich die "kastellartige" Anordnung der Pd NP verschiedener Größen resultierend aus dem bereits fortgeschrittenen Sinterprozess. Auch für dieses System wurde

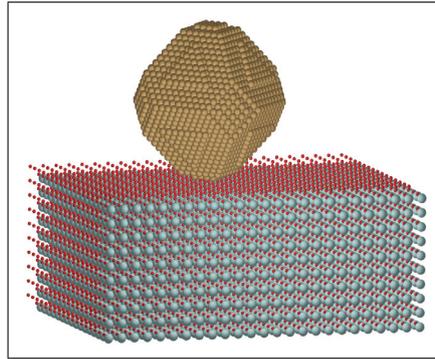


Abbildung 5.17.: Pd NP in Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer Y:ZrO₂ (100) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).

von einer Temperaturbehandlung bei 900°C aufgrund des rapiden Partikelwachstums bei niedrigeren Temperaturen abgesehen.

5.2.4. Zusammenfassung A

Die in dieser Sinterstudie erlangten Erkenntnisse über das Sinterverhalten von Pt und Pd NP auf verschiedenen planaren Substraten legten den Rahmen bezüglich Temperatur und Zeit für weitere Sinterstudien fest. Darüber hinaus konnten die in der Literatur beschriebenen Verläufe der Sinterprozesse von metallischen NP nachverfolgt werden (vgl. [79, 80, 237]). Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bildung von sehr kleinen NP (1 - 3 nm) und Verschiebung der PGV hin zu kleineren Partikelgrößen,
2. Wachstum der größeren und Verarmung der kleineren NP, damit verbundene lokale Auflösung der hexagonalen Anordnung,
3. weitere Reifung der größeren NP bis hin zur vollständigen Eliminierung von kleinen NP.

In der Literatur existieren viele Studien zur Klärung des Sintermechanismus metallischer NP anhand von PGV [80, 79, 45, 185, 99]. Für die beiden postulierten Sintermechanismen OR und PMK ergeben sich zwei deutlich unterschiedliche Verteilungsfunktionen (vgl. Abbildung 5.18).

Demnach resultiert für den Sintermechanismus gemäß OR (schwarze Kurve) eine nach rechts und PMK (rote Kurve) nach links verschobene PGV. Diese Verschiebung der Verteilungsfunktion ist bedingt durch die gesetzten Rahmenbedingungen der Mechanismen.

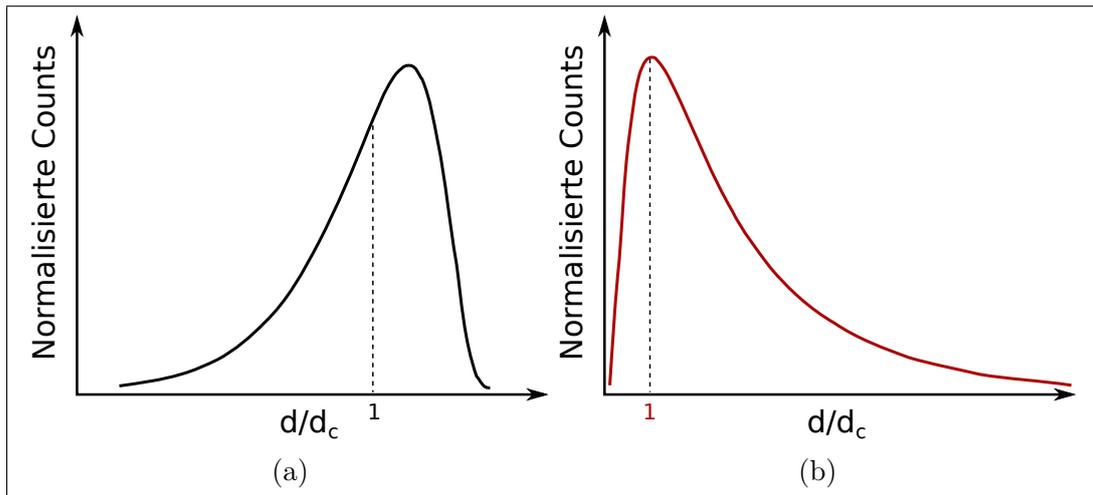


Abbildung 5.18.: Schematischer Vergleich der PGV: a) OR und b) PMK [45].

Für OR ist die Immobilität der Partikel auf dem Substrat vorausgesetzt, das Partikelwachstum findet über Atom- bzw. Clustertransport statt und endet in der Eliminierung kleiner sowie der Existenz von sehr großen Partikel [222]. Dies beinhaltet jedoch im ersten Schritt die kontinuierliche Erzeugung von kleinen Partikeln während des Sinterprozesses [45]. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den Ergebnissen dieser Sinterstudie wieder. Darüber hinaus war es möglich den fortgeschrittenen Sinterprozess anhand der Co-Existenz von sehr kleinen und großen Partikel auf der jeweiligen Substratoberfläche zu detektieren. Dies wurde anhand der Entstehung bimodaler PGV sichtbar.

Das Auftreten der PMK kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Auch bei weit fortgeschrittenen Sinterabläufen konnte ein Anteil sehr kleiner Partikel detektiert werden (vgl. u.a. Abbildung A.3). Ebenfalls wurde die ursprüngliche hexagonale Partikelanordnung durch die ablaufenden Sinterprozesse nicht beibehalten.

Die Unterschiede des Sinterverhaltes der Pt und Pd NP im Hinblick auf die verwendeten Substrate wirken sich auf die Zeitskala aus. Somit laufen die Sinterprozesse auf Al_2O_3 und ZrO_2 im Vergleich zu SiO_2 beschleunigt ab. Der existierende Unterschied im Sinterverhalten von Pt und Pd NP im direkten Vergleich wirkt sich ebenfalls, gerade bei niedrigeren Temperaturen, auf die Geschwindigkeit des Prozesses aus. Bei einer Temperatur von 600°C zeigen Pt NP bereits nach wenigen Stunden deutliche Sintereffekte, wohingegen Pd NP sich auf SiO_2 sowie Al_2O_3 als nahezu "sinterstabil" erweisen und auf ZrO_2 lediglich geringe Sinterneigung erkennen lassen.

OR sowie PMK sind Modelle, welche jeweils einen Grenzfall beschreiben. Das parallelen Auftreten beider Effekte muss somit in die Betrachtung von realen Sintervorgängen

einbezogen werden [45, 79], da die Einzelmechanismen für eine komplette Beschreibung des Sintervorganges sich meist als unzureichend erwiesen haben [45, 79, 99].

Ebenfalls spielen Trägermaterial, Sintertemperatur und Atmosphäre sowie Art und Größe der NP eine entscheidende Rolle [237, 80, 79, 45]. Neuere Studien u.a. von Campbell et al. [34] und Parker et al. [160] versuchen anhand von theoretischen Modellen zusätzliche Faktoren, wie z.B. die Änderung der Oberflächenspannungen mit der Partikelgröße oder die Oberflächenchemie des Substrates, mit in die Beschreibung der Sinterprozesse einfließen zu lassen. Die Komplexität des Sintervorgangs von geträgerten Metall-NP geht somit über die von Wynblatt und Gjostein [222] sowie Ruckenstein und Pulvermacher [177] beschrieben OR und PMK Mechanismen hinaus.

Die nachfolgenden Studien sollen einen tieferen Einblick in die ablaufenden Sintermechanismen ermöglichen. Da in *Sinterstudie A* das grundsätzliche Sinterverhalten untersucht wurde, sind in den nachfolgenden Experimenten die Anfänge der Sinterung metallischer NP von besonderem Interesse. Hierzu wurde sich auf das Sinterverhalten von Pt NP beschränkt bzw., aufgrund der späteren Verwendung von bimetallichen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP, Au NP in die Betrachtung einzelner Sinterversuche aufgenommen.

5.3. Sinterstudie B: Kurzzeittest

Im Hinblick auf die in *Sinterstudie A* gewonnen Erkenntnisse über die Zeit- und Temperaturabhängigkeiten der Systeme, wurden in dieser *Sinterstudie B* zwei unterschiedliche Kurzzeittests durchgeführt. Hierbei standen die Anfänge der Sinterprozesse, durch die Betrachtung von kurzen Zeitintervallen, von Pt NP im Mittelpunkt. Die Charakterisierung erfolgte wiederum mittels AFM-Höhenmessungen der NP. Zur Analyse der Sintervorgänge wurden ebenfalls die aus den Höhenmessungen ermittelten PGV herangezogen. Die Temperaturbehandlungen erfolgten unter atmosphärischen Bedingungen.

5.3.1. Monodisperse Pt NP auf α -Quarz

Der Sinterprozess von Pt NP auf α -Quarz läuft bei einer Temperatur von 750°C , wie aus *Sinterstudie A* ersichtlich, innerhalb kürzester Zeit ab. Dieses System eignet sich somit zur Untersuchung der auftretenden Sinterprozesse in sehr kurzen Zeitintervallen. Die monodispersen Pt NP (~ 7 nm) wurden auf SiO_2 (0001) bei einer Temperatur von 750°C für insgesamt 90 min, in Zeitintervallen von anfänglich 5 min bis später 15 bzw. 30 min untersucht. Die Aufnahmen der AFM-Höhenprofile dieser Sinterstudie sind in Abbildung 5.19 zusammengestellt.

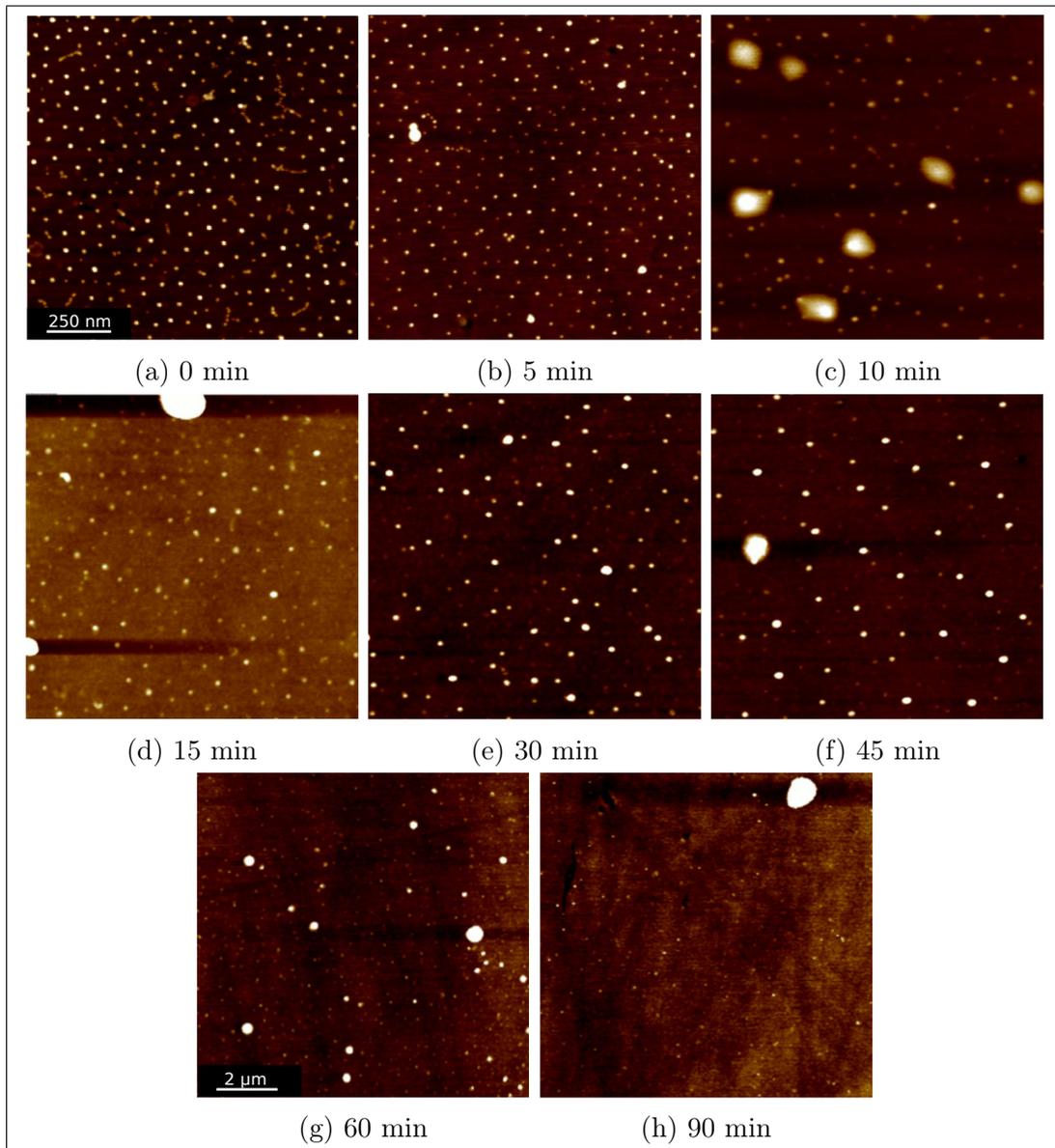


Abbildung 5.19.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 5, c) 10, d) 15, e) 30, f) 45, g) 60 und h) 90 min.

Der schnell fortschreitende Sinterprozess der Pt NP ist anhand der AFM-Aufnahmen gut nachvollziehbar. Die hexagonale Anordnung der Pt NP auf der Substratoberfläche dient hierbei als Orientierungshilfe. Bereits nach einer Behandlungsdauer von nur 5 min zeigen sich die ersten Sintereffekte durch das Wachstum einzelner Pt NP. Die hexagonale Anordnung der Partikel bleibt hierbei erhalten. Dies spricht für das Auftreten von OR, also den Transport der freigesetzten Ad-Atome bzw. Atomcluster über die Substratoberfläche oder über die Gasphase hin zu größeren Partikeln (vgl. [222, 80, 79]). Nach einer Zeit

von 15 min konnten bereits einzelne Pt NP einer Größe von ca. 20 nm detektiert werden. Die Erhaltung der ursprünglichen hexagonalen Anordnung der auf der Substratoberfläche immobilisierten Pt NP blieb bis zu einer Behandlungszeit von 45 min erkennbar. In den nachfolgenden Zeitintervallen war das weitere Wachstum der großen Pt NP zu beobachten. Nach 90 min konnten nur noch eine geringe Anzahl Partikel mittlerer Größe auf der Substratoberfläche gefunden werden. Vielmehr lag schließlich eine Co-Existenz von sehr kleinen (1 - 3 nm) und sehr großen (ca. 20 nm) Pt NP auf der Substratoberfläche vor. Die ablaufenden Wachstumsprozesse lassen sich anhand der ermittelten PGV detailliert verfolgen (vgl. Abbildung 5.20). Bereits nach einer Zeit von nur 5 min stieg der Anteil kleiner Partikel deutlich an und führte nach 10 min zu einer ersten bimodalen Aufspaltung der PGV. Parallel hierzu lagen bereits deutlich gewachsene Pt NP detektierter Größen bis zu 30 nm vor. Im Anschluss (15 min) nahm die PGV wiederum die Form einer Normalverteilung mit weitem Auslaufen zu Größen von ca. 30 nm an. Die zweite bimodale Aufspaltung der PGV erfolgte nach 30 min und setzte sich über die restliche Zeit in eine deutliche Verbreiterung der PGV fort. Hierbei verschob sich vorerst der Schwerpunkt der Verteilung zu Partikelgrößen von ca. 10 nm, bevor eine breite Co-Existenz von Partikeln unterschiedlichster Größen vorlag. Hierbei war eine rückläufige Partikelanzahl zu beobachten, welche über die Massenerhaltung zu begründen ist.

5.3.2. Bimodale Pt NP auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$)

Die Simulation eines bereits fortgeschrittenen Sinterprozesses erfolgte über eine künstlich erzeugte bimodale PGV von Pt NP auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1\bar{1}02$). Hierzu wurden Pt NP zweier unterschiedliche Größen nacheinander mittels BCML auf der Substratoberfläche synthetisiert. Die Größenbestimmung anhand von TEM (HF)-Aufnahmen sind in Abbildung A.18 zu finden. Die hexagonale Anordnung der Pt NP auf dem Substrat war auch bei der zweifachen Beschichtung gewährleistet. Der eventuelle Kontakt zwischen kleinen und großen Pt NP zu Beginn der Sinterstudie muss demnach bei der Betrachtung des Sinterprozesses mit einbezogen werden.

Als Synthesegrundlage für diesen Test dienten zwei unterschiedliche Diblock-Copolymere. Somit war es möglich kleine Pt NP (~ 4 nm) mit sehr kleinen interpartikulären Abständen (~ 15 nm) sowie große Pt NP (~ 8 nm) mit großen interpartikulären Abständen (~ 100 nm) auf der Al_2O_3 -Oberfläche zu erzeugen. Der Sintertest erfolgte bei einer Temperatur von 600°C . Die Zeitintervalle der Temperaturhandlung betragen anfänglich 10 min später 15 bzw. 30 min (vgl. Abbildung 5.21). Die aus den AFM-Messungen ermittelten PGV dieser Zeitreihe sind in Abbildung 5.22 zusammengestellt.

Nach der Synthese der kleinen sowie großen Pt NP auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lagen diese jeweils für sich

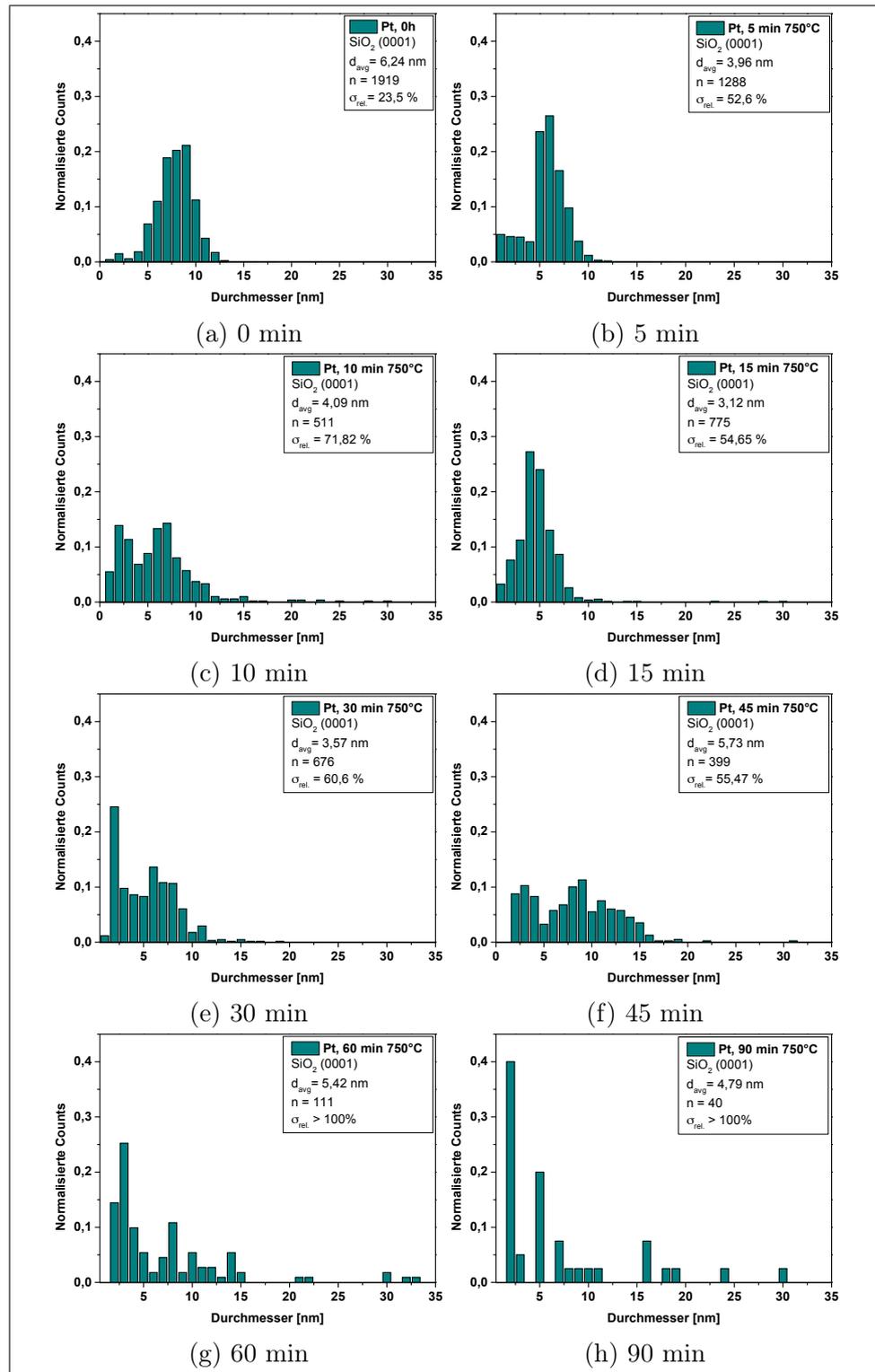


Abbildung 5.20.: PGV von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO_2 (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 5, c) 10, d) 15, e) 30, f) 45, g) 60 und h) 90 min.

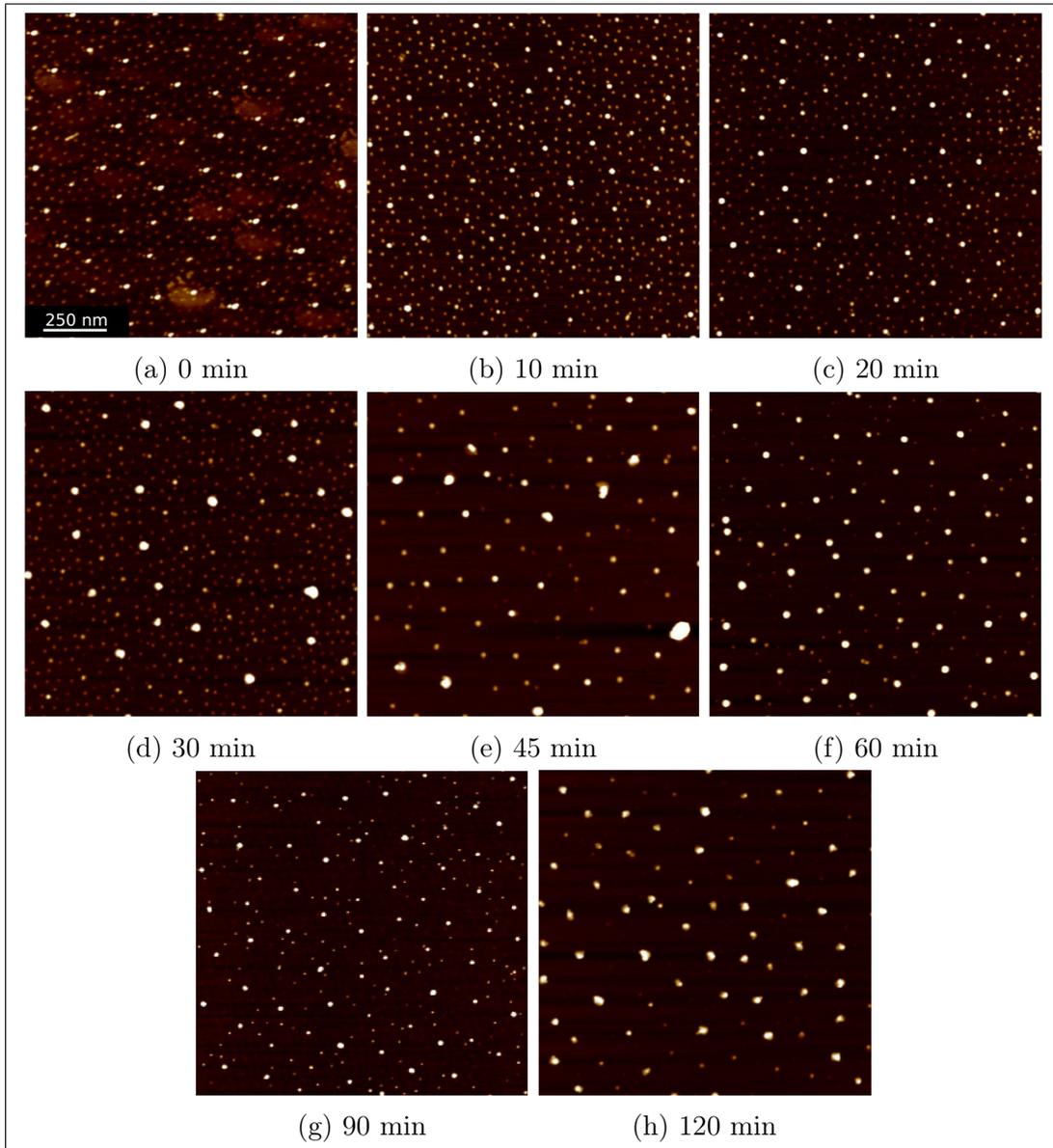


Abbildung 5.21.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von kleinen und großen Pt NP auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 10, c) 20, d) 30, e) 45, f) 60, g) 90 und h) 120 min.

in der erwünschten hexagonalen Anordnung vor. Die entsprechende PGV war somit zum Start des Tests bereits bimodal mit einem hohen Anteil kleiner Partikel. Nach einer Zeit von nur 20 min zeigten die ersten großen Pt NP eine Vergrößerung, welche nach 30 min noch deutlicher zu sehen war. Somit lag nun nicht nur ein Größenunterschied zwischen den ursprünglichen kleinen und großen Pt NP vor, vielmehr erfolgte das Wachstum einzelner großer Pt NP bevorzugt. Im Zeitraum zwischen 45 - 90 min waren immer weniger kleine NP detektierbar und die PGV spaltete auf in eine trimodale Verteilung.

Somit lagen nach 90 min sehr kleine (1 - 3 nm), mittlere (ca. 6 nm) und große (10 - 15 nm) Pt NP parallel auf der Substratoberfläche vor. Im letzten Zeitintervall ereignete sich schließlich das Wachstum der großen Pt NP, was sich deutlich am Rückgang der Anzahl sehr kleiner Pt NP und generellen Verschiebung der PGV nach rechts, hin zu Partikelgrößen von 20 - 30 nm nach verfolgen ließ.

5.3.3. Zusammenfassung B

Die Ergebnisse der beiden Tests aus *Sinterstudie B* unterstützen wiederum die Annahme, dass OR der unter den Testbedingungen bevorzugte Sintermechanismus der Pt NP ist. Dies liegt zum einen begründet in der Erzeugung sehr kleiner Pt NP während des Sintervorganges [45]. Was wiederum in einer bi- bzw. trimodalen PGV resultiert. Zum anderen bleibt die hexagonale Anordnung der Pt NP bis zu einem weitfortgeschrittenen Sintervorgang erhalten. Somit kann die Immobilität der großen Pt NP vorausgesetzt werden [80, 222]. Trotz dieser Beobachtungen darf das Auftreten von PMK nicht ausgeschlossen werden, da eine Kombination beider Prozesse, gerade im Hinblick auf das Sinterverhalten sehr kleiner NP, möglich ist [79].

Anhand dieser Kurzzeit-Sintertests lassen sich die ablaufenden Sinterprozesse von Pt NP auf planaren, kristallinen Substraten in den entsprechenden Zeitintervallen gut nachvollziehen. Die AFM-Messungen einzelner Probenstellen stehen somit repräsentativ für die Vorgänge auf der gesamten Oberfläche, da die Reichweite der ablaufenden Prozesse gleichmäßig klein zur Probendimension ist. Die gezielte Observierung einer bestimmten Probenstelle vor und nach der Temperaturbehandlung, wie sie in in-situ Experimenten möglich ist (vgl. u.a. [79]), konnte aufgrund des Gerätesetups nicht realisiert werden. Die nachfolgende *Sinterstudie C* stellt eine Möglichkeit vor, wie die Vorteile von ex- und in-situ Experimenten gleichzeitig genutzt werden können.

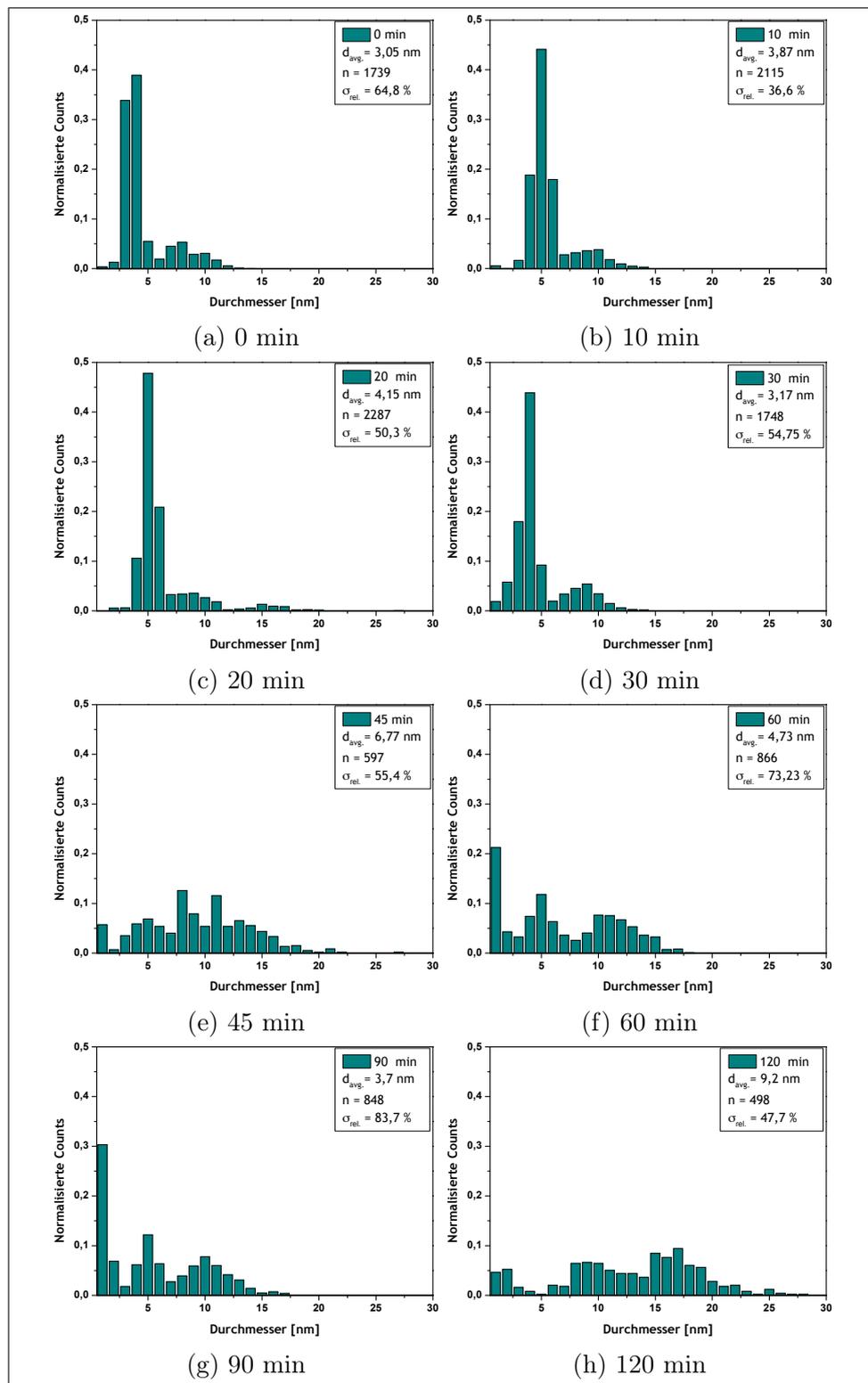


Abbildung 5.22.: PGV der kleinen und großen Pt NP auf Al₂O₃ (1̄102): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 10, c) 20, d) 30, e) 45, f) 60, g) 90 und h) 120 min.

5.4. Sinterstudie C: NP in Mikro-Feldern

Diese Sinterstudie stellt eine neue Möglichkeit der Beobachtung von Sinterprozessen metallischer NP auf planaren Substraten vor. Die Grundlage hierzu bildet die gezielte Synthese und Immobilisierung von metallischen NP in Mikro-Feldern, welche durch die Prozesskombination von BCML und Elektronenstrahlolithographie (EBL) erreicht werden kann (vgl. [123, 69, 67, 68]). Zur Demonstration der Vielseitigkeit dieser Methode wurde das Arbeitskreislogo der "Spatz"-Gruppe bestehend aus Au NP (~ 10 nm) auf SiO₂/Si (100) hergestellt (vgl. Abbildung 5.23). Die Prozessgrundlagen sind in Abschnitt 2.1.2 im Detail beschrieben.

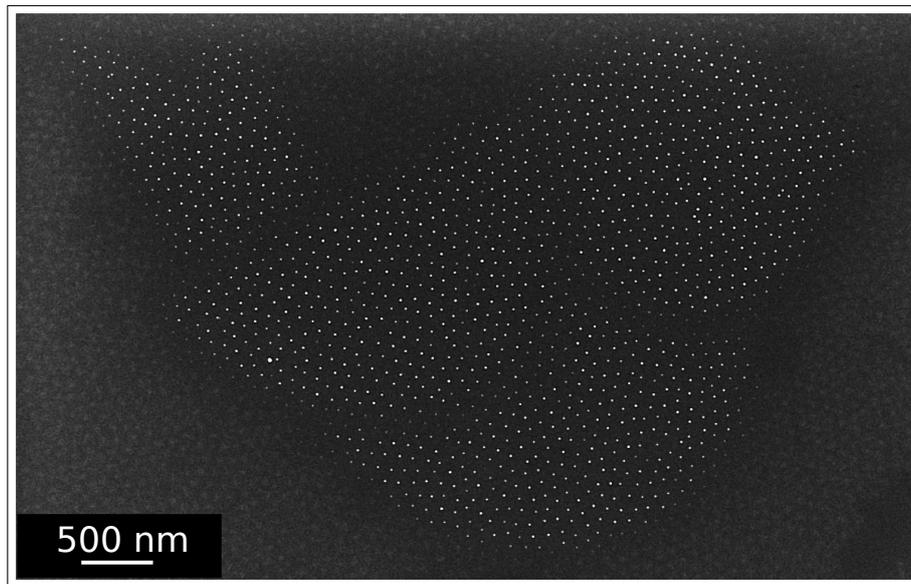


Abbildung 5.23.: REM-Aufnahme (Inlens): Arbeitskreislogo aus Au NP (~ 10 nm). Synthesegrundlage: PS(1056)-b-P2VP(495), 5 mg/mL und $L_z = 0.4$.

Die Anordnung der metallischen NP in definierten, voneinander abgegrenzten Feldern ermöglicht die gezielte Beobachtung des Systems bezogen auf eine bestimmte Probenstelle nach den jeweiligen Zeitintervallen. Diese nanostrukturierten Felder werden lokal auf der Probenoberfläche definiert und sind über die x-y-Koordinaten mittels REM-Analyse auffindbar. Insgesamt wurden je Probe 49 große Quadrate bestehend aus je 200 Quadraten der gewünschten Dimensionen auf der Probenoberfläche erzeugt. Der Abstand zwischen den großen Quadraten betrug $10 \mu\text{m}$. Eine Analyse mittels AFM schied aus, da die erzeugten nanostrukturierten Bereiche bedingt durch das Gerätesetup nicht gezielt angefahren werden konnten. Die optische Analyse der Sinterprozesse von metallischen NP erfolgte somit mittels REM-Aufnahmen. Die Erstellung von PGV erwies sich aufgrund der teilweise erheblichen Aufladungen der Substratoberflächen durch den

Elektronenstrahl als nicht möglich. Eine entsprechende Software zur Bildverarbeitung, welche dieses Problem beheben könnte, lag im Rahmen dieser Arbeit nicht vor.

Im Mittelpunkt dieser Sinterstudie stehen Pt NP, variabel in Größe und interpartikulärem Abstand, welche mittels der Prozesskombination aus BCML und EBL in definierten Quadraten auf der nativen SiO₂-Schicht von Si-Wafern (100) synthetisiert wurden. Darüber hinaus erfolgte ein Test mit Au_{0.05}Pt_{0.95} NP zur Demonstration des Einflusses von geringen Mengen Au in Pt-basierten NP im Hinblick auf deren Sinterverhalten. Alle Temperaturbehandlungen erfolgten unter atmosphärischen Bedingungen (vgl. Abschnitt 2.3.2).

5.4.1. Pt NP auf SiO₂/Si

Zur Untersuchung des Sinterverhaltes von Pt NP auf SiO₂/Si wurden neben der Partikelgröße und dem interpartikulären Abstand auch die Größe der nanostrukturierten Bereiche sowie deren Abstände untereinander variiert.

Pt NP (~ 8 nm)

In Quadraten mit einer Kantenlänge von 500 nm wurden Pt NP einer Partikelgröße von ~ 8 nm (Größenbestimmung vgl. Abbildung A.18b) und einem interpartikulären Abstand von ~ 100 nm auf der SiO₂/Si (100) synthetisiert (vgl. Abbildung 5.24).

In Anlehnung an die Resultate aus *Sinterstudie A* und *B* erfolgten Kurzzeittests unter atmosphärischen Bedingungen bei einer Temperatur von 750°C für 3, 5, 8 und 10 min (vgl. Abschnitt 2.3.2). Die auf der Substratoberfläche erzeugten nanostrukturierten Quadrate wurden mittels REM-Aufnahmen vor und nach der jeweiligen Temperaturbehandlung observiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.25 zusammengestellt.

Der direkte Vergleich der in den Quadraten angeordneten Pt NP, vor (links) und nach (rechts) dem jeweiligen Temperaturschritt, ermöglicht die gezielte Verfolgung der ablaufenden Sinterprozesse. Bereits nach einer Zeit von 3 min waren die ersten Veränderungen der Pt NP erkennbar. Einzelne Pt NP, welche zuvor nicht exakt rund waren, weisen anschließend eine perfekt runde Form auf (markierte Partikel im Bild). Dieser Effekt ist auch im Vergleich des ausgewählten Quadrates vor und nach 5 min zu sehen. Die beiden sehr eng liegenden Pt NP (Markierung im Bild) wuchsen während der Temperaturbehandlung zusammen. Darüber hinaus begannen die Pt NP an Größe zu verlieren, es bildeten sich helle "Höfe" um die einzelnen Partikel. Diese "Höfe" müssen, aufgrund des Kontrastes im REM-Bild, metallische Substanz sein. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um aus dem Partikelverbund lösende Platinclustern handelt. Diese

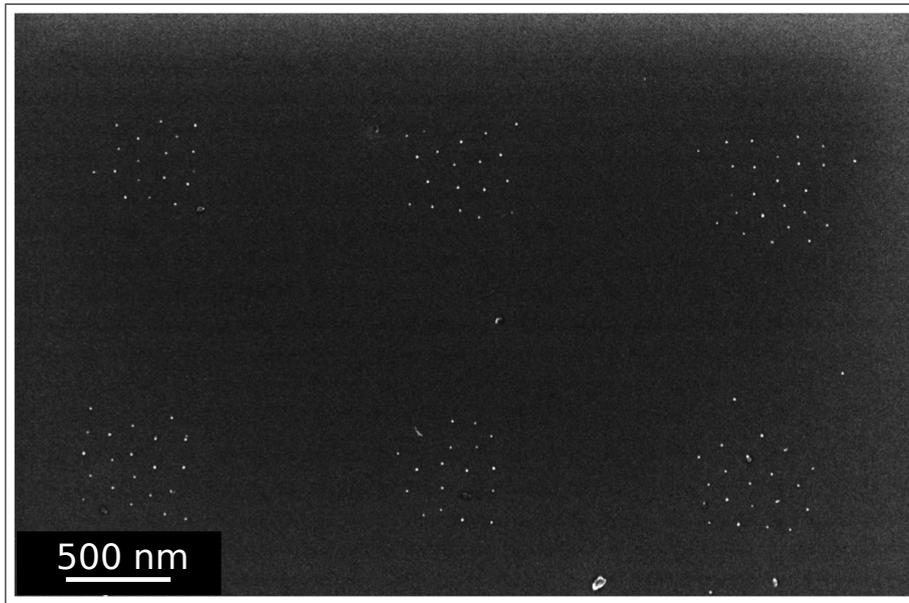


Abbildung 5.24.: REM-Aufnahme (Inlens): Übersichtsbild der mit Pt NP (~ 8 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 500 nm, Abstand: 1 μ m).

Beobachtungen setzten sich mit fortlaufender Temperatur, wie aus den REM-Aufnahmen vor und nach 8 min ersichtlich, fort. Nach einer Zeit von nur 10 min bei 750°C waren nur noch "Schatten" der ursprünglichen Pt NP erkennbar. Die Aufnahme der Probenstelle in einer geringeren Vergrößerung in Abbildung 5.26 gibt Aufschluss über den abgelaufenen Prozess. Der Transport von Pt-Atomen und Clustern erfolgte über eine weit größere Distanz als die Dimensionen der Quadrate. Zwischen den ursprünglich platzierten nanostrukturierten Quadraten bildete sich ein großer Pt Partikel. Weitere solcher großen Pt Partikel konnten vereinzelt über den ursprünglich strukturierten Bereich der Substratoberfläche detektiert werden.

Pt NP (~ 7 nm)

Da die Geschwindigkeit des Sinterprozesses bei 750°C, wie aus dem vorherigen Sinterexperiment ersichtlich, deutlich beschleunigt verläuft, wurde die Temperatur für den nachfolgenden Test auf 650°C gesenkt. Weitere Variablen waren die Größe der Pt NP (~ 7 nm), deren interpartikulären Abstand (~ 40 nm) und die Dimension der nanostrukturierten Quadrate (Kantenlänge: 200 nm, Abstand: 500 nm). Die Charakterisierung der verwendeten Pt NP ist in Abschnitt 3.2.1 zu finden. Eine Übersicht dieser nanostrukturierten Quadrate auf der Substratoberfläche ist in Abbildung 5.27 dargestellt.

Bei einer Temperatur von 650°C liefen die Sinterprozesse im Vergleich zu 750°C langsamer ab. Die Tests erfolgten somit für 5, 10, 15 und 18 min. Die Ergebnisse, in Form von

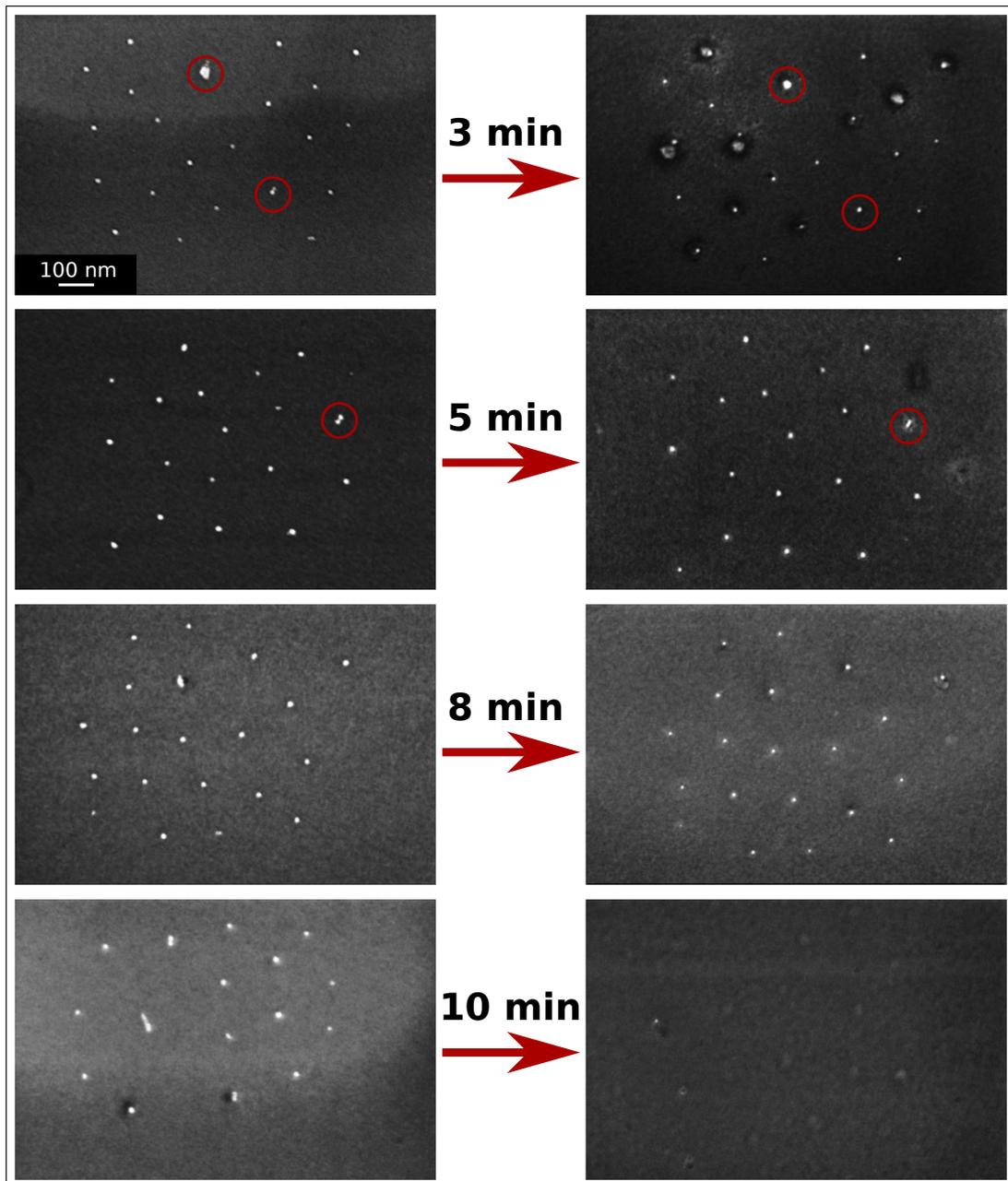


Abbildung 5.25.: REM-Aufnahme (Inlens): Sinterversuch der mit Pt NP (~ 8 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 500 nm, Abstand: 1 μ m) bei 750°C, Darstellung des beobachteten Quadrates jeweils vor (links) und nach (rechts) der entsprechenden Sinterzeit.

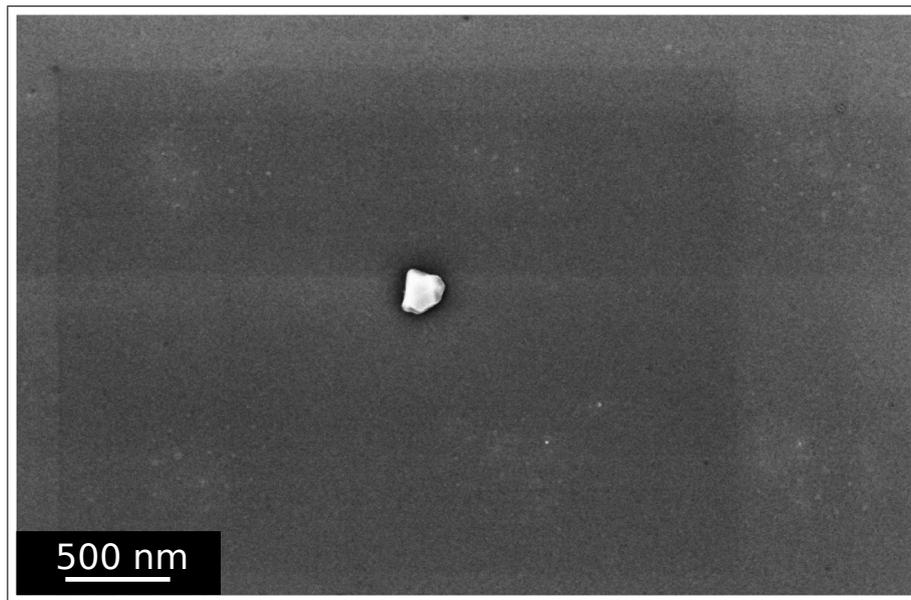


Abbildung 5.26.: REM-Aufnahme (Inlens): Übersichtsbild der mit Pt NP (~ 8 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 500 nm, Abstand: 1 μ m) nach 10 min bei 750°C.

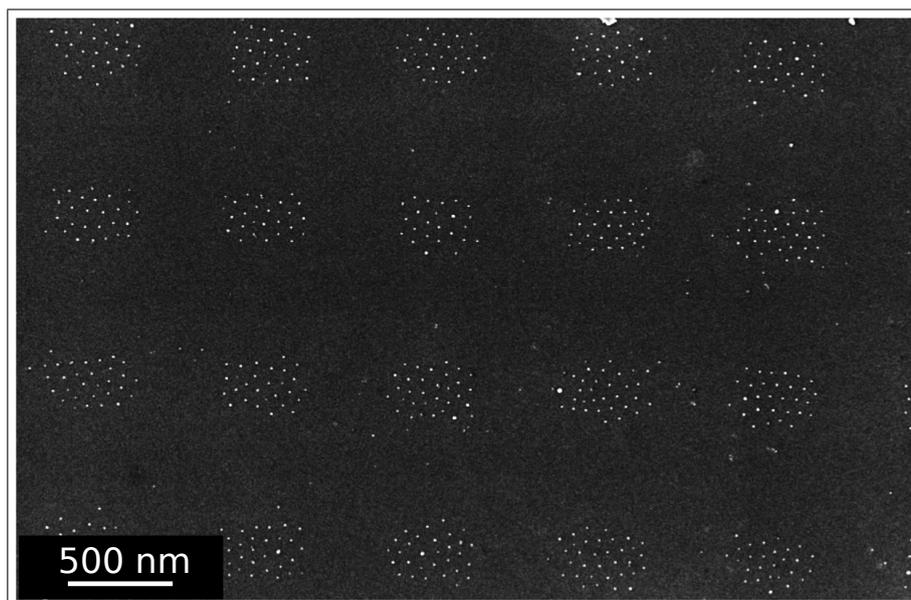


Abbildung 5.27.: REM-Aufnahme (Inlens): Übersichtsbild der mit Pt NP (~ 7 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 200 nm, Abstand: 500 nm).

REM-Aufnahmen, sind in Abbildung 5.28 zusammengestellt.

Die Ergebnisse dieser Sinterstudie reproduzieren den zuvor beschriebenen Sinterprozess der Pt NP (~ 8 nm) in zeitlich verlangsamter Form. Im ersten Zeitintervall von 5 min

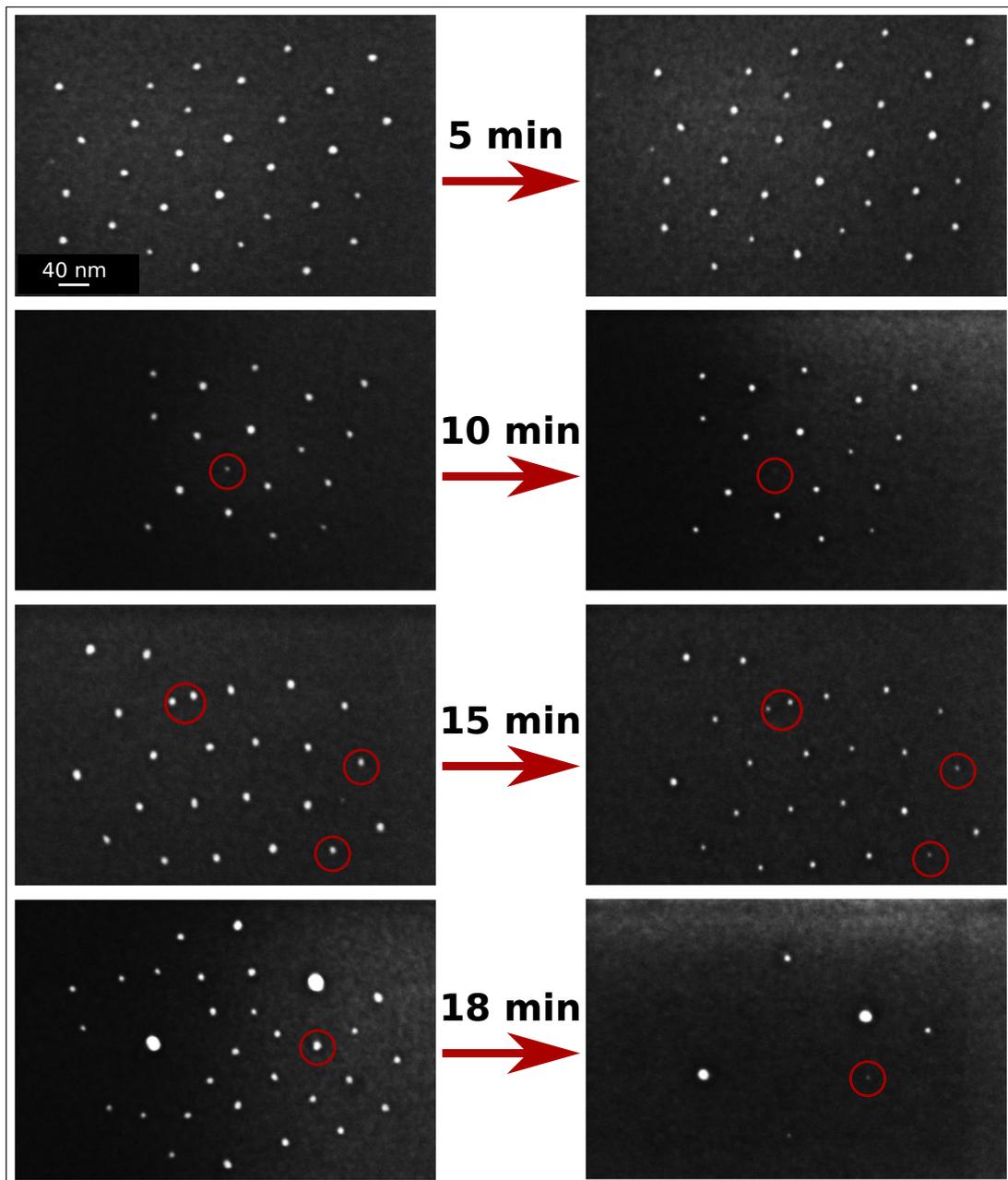


Abbildung 5.28.: REM-Aufnahme (Inlens): Sinterversuch der mit Pt NP (~ 7 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 200 nm, Abstand: 500 nm) bei 650°C. Darstellung des beobachteten Quadrates jeweils vor (links) und nach (rechts) der entsprechenden Temperzeit.

waren keine deutlich erkennbaren Veränderung der Pt NP zu verzeichnen. Erst ab einer Behandlungsdauer von 10 min war eine Größenänderung der Pt NP sowie das erste Auflösen eines ursprünglich sehr kleinen Partikels (Markierung im Bild) zu verzeichnen. Dieser Effekt setzte sich über die Zeit fort. Nach 15 min zeigten einige Partikel (Markierung im Bild) einen deutlichen Größenverlust. Die Probe nach einer Temperaturbehandlung von 18 min zeigt schlussendlich einen weit fortgeschrittenen Sinterprozess. Es waren lediglich die ursprünglich größeren Pt NP im Quadrat zu finden. Pt NP mit einer ursprünglichen Größe um den Mittelwert der PGV (u.a. Markierung im Bild) waren gerade noch so oder nicht mehr detektierbar.

Die Übersichtsaufnahme (vgl. Abbildung 5.29) nach einer Behandlungsdauer von 18 min zeigt wiederum die Existenz deutlich gewachsen Pt NP, welche sich teils innerhalb, teils außerhalb der ursprünglich nanostrukturierten Bereiche befanden.

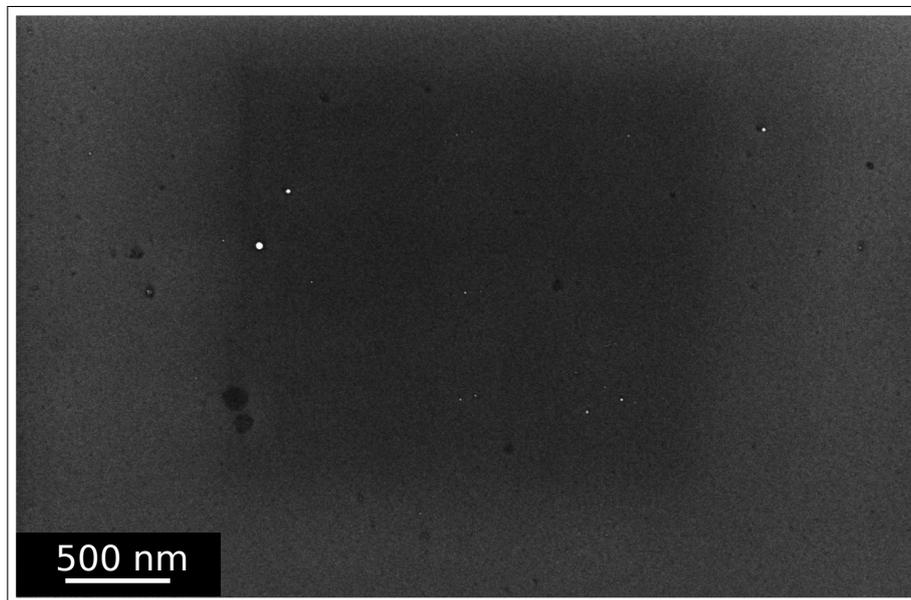


Abbildung 5.29.: REM-Aufnahme (Inlens): Übersichtsbild der mit Pt NP (~ 7 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 200 nm, Abstand: 500 nm) nach 18 min bei 650°C .

5.4.2. $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NP auf SiO_2/Si

Der positive Einfluss von Au auf Pt-basierten NP, im Hinblick auf eine gesteigerte katalytische Aktivität, wurde in der Literatur vielfach aufgezeigt (vgl. [130, 58, 125]). Ebenfalls ist der positive synergetische Effekt auf die Sintereigenschaften von NP eines Metalls durch die Kombination mit einem höherschmelzenden Metall bekannt. Beispiele hierfür sind Pt-Au [159] und Pt-Rh [35] NP.

In diesem Sintertest soll, bedingt durch die Anwesenheit eines sehr geringen Anteils an Gold in den NP, die Sinterneigung von $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NP im Vergleich zu reinen Pt NP auf SiO_2/Si (100) untersucht werden.

Für diesen Versuchen wurden $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NP durch Verwendung des Diblock-Copolymers PS(731)-b-PVP(44) (vgl. Tabelle A.2) mittels BCML synthetisiert. Die Lösung wurde mit einer Polymerkonzentration von 3 mg/mL, einer Gesamtbeladung von $L_z = 0.4$ und einem Volumen von 40 mL angesetzt. Dies ermöglichte eine präzise Einwaage des geringen Goldsalz-Anteils ($HAuCl_4 \cdot 3 H_2O$). Das Resultat dieser Synthese waren $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NP einer Größe von ~ 6 nm (vgl. Abbildung A.19) und einem interpartikulärem Abstand von ~ 20 nm.

Als Analysefläche wurden Quadrate einer Kantenlänge von 500 nm mit den $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NP strukturiert. Der Abstand der Quadrate untereinander betrug 1 μm . Der Versuch wurde bei einer Temperatur von 750°C für 3, 5, 8 und 10 min durchgeführt. In Abbildung 5.30 sind die Ergebnisse dieser Sinterstudie dargestellt.

Nach 3 min zeigen einzelne $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NP ein geringes Wachstum (Markierung im Bild), welches nach nur 5 min deutlich ausgeprägter zu beobachten ist. In diesem Sinterstadium befinden sich alle NP immobilisiert auf den ursprünglichen Plätzen. Das deutliche Wachstum einzelner (u.a. Markierungen im Bild) resultiert in den Größenverlust der restlichen, kleineren $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NP. Nach 8 bzw. 10 min bei 750°C existierten, bedingt durch den fortgeschrittenen Sinterprozess lediglich Partikel, welche an Größe gewonnen haben auf der Substratoberfläche. Die Analyse der REM-Aufnahmen mittels des direkten Vergleichs der Quadrate vor und nach dem Sintertest beweist die Immobilität der Partikel während des Sinterprozesses auf dem Substrat (Markierungen in den Bilder). Diese Ergebnisse weisen wiederum auf OR als bevorzugten Sintermechanismus hin, da eine Reifung einzelner immobilisierter Partikel durch das "Einfangen" von Ad-Atomen bzw. Atomclustern und die dadurch bedingte Eliminierung kleiner Partikel zu beobachten war (vgl. [222, 80]).

Der Einfluss von Au in den Pt-basierten NP ist deutlich anhand des verlangsamten Sinterprozesses zu erkennen. Park et al. [159] zeigt hingegen den Stabilisierungseffekt von Pt auf das Sinterverhalten von Au NP auf TiO_2 (110) auf. Park et al. begründet die mit dem Pt-Gehalt ansteigende thermische Stabilität mit der Ausbildung von stärkeren Au-Pt (2,30 eV) im Gegensatz zu reinen Au-Au (2,04 eV) Bindungen. Somit ist das Ablösen von Adatomen erschwert und die AuPt NP besitzen eine geringere Sinterneigung im Vergleich zu reinen Au NP. Der positive Effekt von Au auf die im Rahmen dieser Arbeit

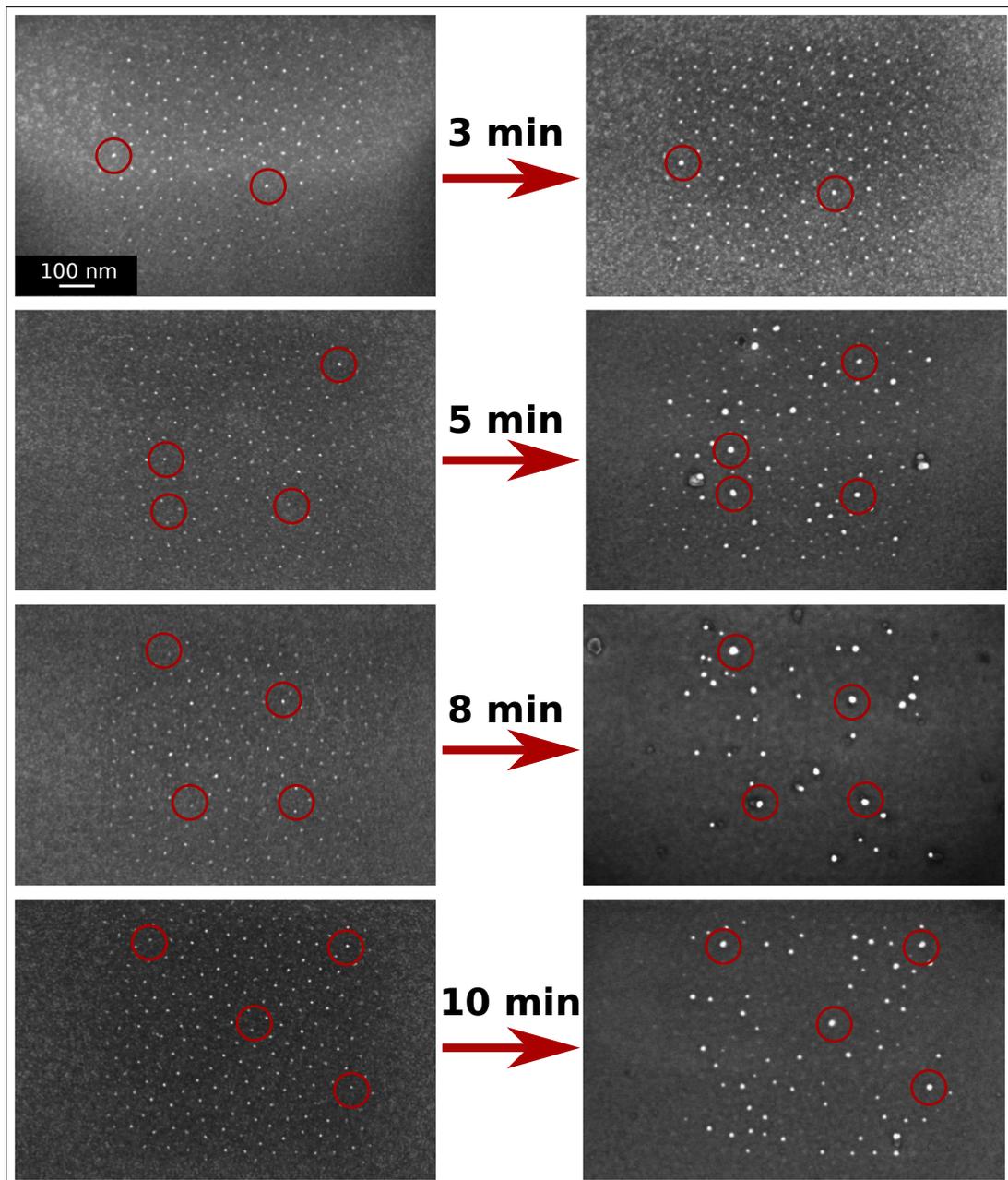


Abbildung 5.30.: REM-Aufnahme (Inlens-Detektor): Sinterversuch der mit $Au_{0.05}Pt_{0.95}$ NP (~ 6 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 500 nm, Abstand: $1 \mu m$) bei $750^\circ C$. Darstellung des beobachteten Quadrates jeweils vor (links) und nach (rechts) der entsprechenden Sinterzeit.

untersuchten Pt-basierten NP auf SiO₂/Si muss somit aus der Interaktion von Au mit dem Substrat begründet sein (vgl. [123, 207, 26]). Diese Interaktion wird im folgenden Kapitel 6 im Detail dargestellt.

Die Unterschiede der Proben nach 8 und 10 min zeigen im Vergleich einen weiter fortgeschrittenen Sinterprozess der NP nach einer Temperaturbehandlung von 8 min, welche für 8 min. Die ablaufenden Sinterprozesse sind stark temperatur- und zeitabhängig. Um diese zeitlich nachvollziehen zu können, wurden die Zeitintervalle der Temperaturbehandlung eng gesetzt. Die im Rahmen dieser Studien zur Verfügung stehenden Öfen, ermöglichten allerdings das zeitlich hochpräzise Sintern, aufgrund von Wärmeverlust bei der Probenapplikation, nicht immer im vollen Umfang. Dieser Umstand beeinträchtigt jedoch nicht die zu beobachteten Sintervorgänge der NP, sondern resultiert lediglich vereinzelt in einer zeitlichen Verschiebung des Sinterfortschrittes der NP.

5.4.3. Zusammenfassung C

Die Kombination aus BCML und EBL ist ein vielseitiges Werkzeug zur Charakterisierung der Sinterprozesse von metallischen NP. Zum einen ermöglicht diese Methode die Beobachtung der Sinterprozesse von metallischen NP in gewünschter Art, Anzahl und Geometrie der nanostrukturierten Form auf der Substratoberfläche. Hierbei ist neben der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Quadratstruktur z.B. eine linienförmige Anordnung der NP auf dem Substrat denkbar. Zum anderen werden die Vorteile von in- und ex-situ Experimenten vereinigt. Sintertests in unterschiedlichen Atmosphären können somit einfach durchgeführt werden und anschließend durch die Analyse der definierten Bereiche auf der Probe im REM aufgesucht und charakterisiert werden.

Die im Rahmen dieser Sinterstudie erhaltenen Ergebnisse, der unter atmosphärischen Bedingungen getesteten Systeme, heben OR, als den bevorzugt ablaufenden Sintermechanismus, hervor. Dies liegt begründet in der Immobilität der NP auf dem Substrat, der Bildung von "Höfen" um die Pt NP, welche als Pt-Cluster identifiziert werden konnten sowie dem gezielten Wachstum größerer NP gegenüber kleineren benachbarten NP (vgl. [222, 80]).

5.5. Sinterstudie D: Einfluss der Atmosphäre

Der Einfluss der Atmosphäre auf das Sinterverhalten von metallischen NP wurde in der Literatur vielfach diskutiert (vgl. [80, 79, 220, 221]). Eine besondere Rolle wurde hierbei der Anwesenheit von Sauerstoff zugesprochen, welcher nicht zuletzt für die Bildung von Metalloxid-Clustern verantwortlich ist (vgl. Abschnitt 5.1.1) (vgl. [220, 80, 34, 221, 45]).

Ebenfalls wurde das Sinterverhalten einzelner Systeme in verschiedenen Atmosphären bei gleichen Temperaturbedingungen untersucht. Hierbei konnte eine stärkere Sinterneigung beispielsweise von Pt NP in einer oxidativen gegenüber reduzierenden Atmosphären festgestellt werden [80, 221]. In reduzierender Atmosphäre wurde zudem über den Einfluss des Wasseranteils auf die Sinterneigung der metallischen NP berichtet. Beispielsweise Hansen et al. [79] und Challa et al. [38] zeigten anhand von TEM-Studien die steigende Sinterneigung von Ni NP auf MgAl_2O_4 bei Anwesenheit von Wasser in einer Wasserstoff-Atmosphäre.

In *Sinterstudie D* stand die generelle Sinterneigung von Pt NP (~ 7 nm) in verschiedenen Atmosphären im Mittelpunkt. Hierzu wurden Pt NP auf der nativen SiO_2 -Schicht von Silizium-Wafern (100) erzeugt. Diese Systeme wurden unter Vakuum, atmosphärischen Bedingungen sowie Wasserstoff (H_2), Argon (Ar) und Stickstoff (N_2) für 10 h bei 750°C getempert (vgl. Abschnitt 2.3.2). Darüber hinaus erfolgte eine detailliertere Untersuchung des Sinterprozesses von Pt und Au NP (vgl. Abschnitt 3.2.1) unter reiner O_2 -Atmosphäre anhand eines Kurzzeit-Experimentes ebenfalls bei 750°C . Die Analyse wurde anhand von REM-Aufnahmen durchgeführt.

5.5.1. Atmosphären im Überblick

Die Ergebnisse des Einflusses der unterschiedlichen Atmosphären auf die Sinterneigung von Pt NP auf der nativen Siliziumoxidschicht eines Silizium-Wafers ist in Abbildung 5.31 zusammengestellt.

Der direkte Vergleich zeigt eindeutig den erwarteten Effekt von Sauerstoff auf die Sinterneigung von Pt NP. Nach einer Zeit von 10 h konnten auf der Substratoberfläche der an Luft und in O_2 getemperten Probe lediglich sehr große Pt Partikel detektiert werden. Dieses Ergebnis steht im direkten Gegensatz zu den anderen getesteten Atmosphären. Unter den gesetzten Bedingungen zeigten die Pt NP unter Vakuum-, Ar-, N_2 - sowie H_2 -Atmosphäre eine stark reduzierte Sinterneigung. Es konnte weder eine merkliche Änderung der hexagonalen Anordnung noch der Größe der Pt NP beobachtet werden.

5.5.2. Vakuum

Die deutlich gehemmte Sinterneigung von Pt NP unter Vakuum ist aus dem vorherigen Test ersichtlich. Hierbei stellte sich jedoch die Frage bei welchen Temperaturen das Sintern von Pt NP einsetzt. Aus diesem Grund wurden die Pt NP auf α -Quarz bei Temperaturen zwischen $1000 - 1200^\circ\text{C}$ jeweils für eine Stunde im Vakuum getempert. Die Ergebnisse dieses Tempertest ist in Abbildung 5.32 zusammengefasst.

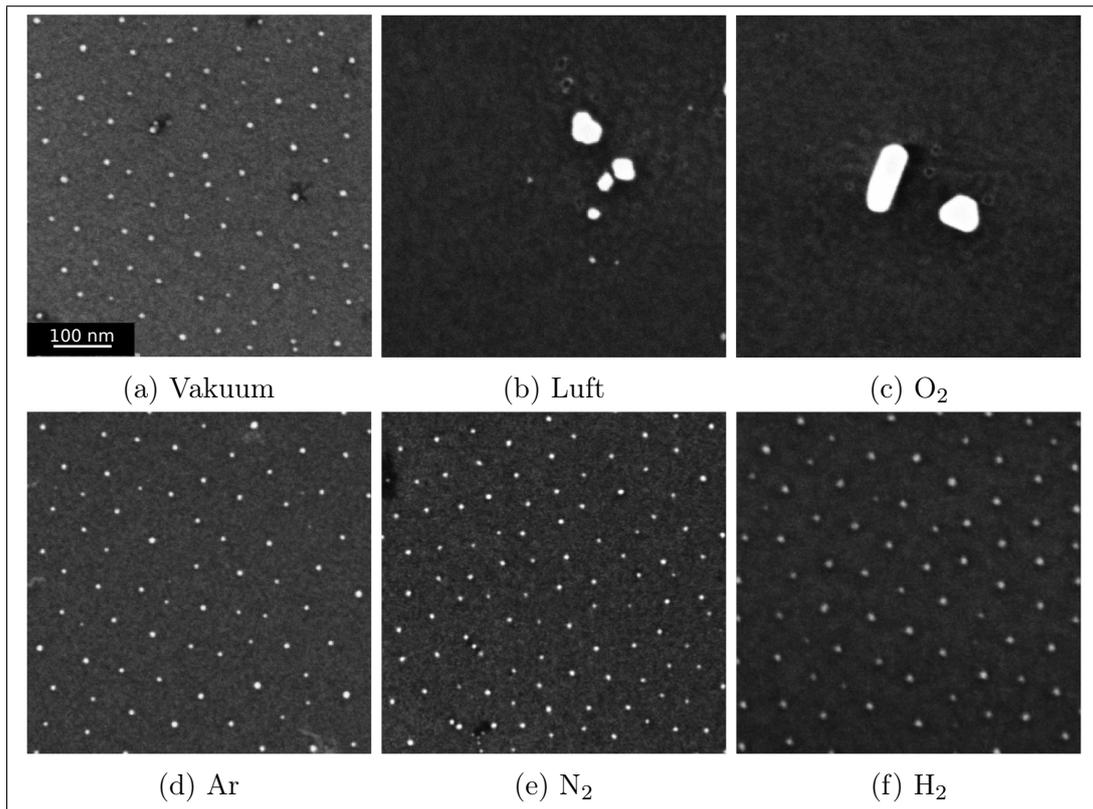


Abbildung 5.31.: REM-Aufnahmen von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO₂/Si (100): Vergleich der Sinterneigung bei 750°C nach 10 h unter a) Vakuum, b) atmosphärischen Bedingungen (Luft), c) O₂, d) Ar, e) N₂ und f) H₂.

Bei Temperaturen ab 1000°C konnten die Sintervorgänge von Pt NP auf α -Quarz in Vakuum beobachtet werden. Die eingequarzten Proben wurden nach Ablauf der Testzeit von der jeweiligen Temperatur auf Raumtemperatur an Luft abgekühlt. Das schnelle Abkühlen der Proben resultierte, gerade bei höheren Behandlungstemperaturen, in Rissbildung durch die geringe Thermoschockbeständigkeit des Substrates. Dies beeinträchtigte jedoch nicht die Observation der ablaufenden Sintervorgänge. Ab einer Temperatur von 1050°C war der Verlust der hexagonalen Anordnung der Pt NP auf dem Substrat deutlich sichtbar. Zudem kam es bereits zu Reifungsprozessen einiger NP, was in eine Co-Existenz kleiner und großer NP auf dem Substrat resultierte. Darüber hinaus war es möglich bei Temperaturen ab 1100°C die Verschmelzung einzelner Pt NP zu beobachten. In Bild 5.32 e) ist eine solche Verschmelzung wiedergegeben. Zwischen den Partikeln bildet sich ein Kontakt über einen "Strom" von Pt-Clustern zueinander aus, über welchen sich die beiden Pt NP annähern, bevor es zur kompletten Verschmelzung kommt. Die weitere Temperaturerhöhung auf 1200°C zeigte ebenfalls ein deutlich verändertes System. Um einzelne NP waren "Höfe" sich aus dem NP-Verbund lösender Pt-Clustern

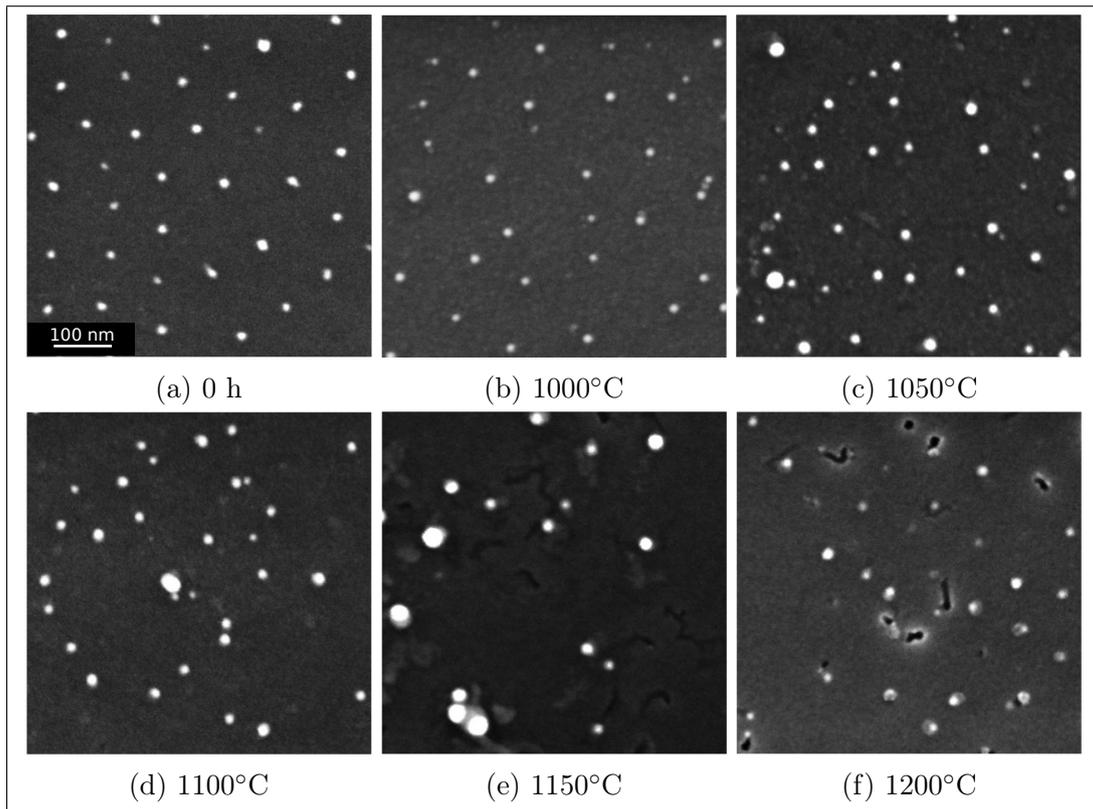


Abbildung 5.32.: REM-Aufnahmen von Pt NP (~ 7 nm) auf α -Quarz: Vergleich der Sinterneigung a) unbehandelt und unter Vakuum, 1 h bei b) 1000, c) 1050, d) 1100, e) 1150 und f) 1200°C.

zu erkennen. Jedoch konnten keine deutlichen Wachstumsprozesse einzelner Pt NP beobachtet werden. Vielmehr schien ein Massenverlust der Pt NP vorzuliegen, welcher auf beginnende Verdampfungsprozesse zurückzuführen sein könnte.

An dieser Stelle sei nochmals auf die Messmethodik mittels REM vermerkt. Die Proben mussten, aufgrund der nichtleitenden Eigenschaften des Substrates, vor der Analyse mit Kohlenstoff bedampft werden. Beim Auftreffen des Elektronenstrahles auf die Probenoberfläche kam es somit zu Effekten, welche die Pt NP abweichend von ihrer wirklichen Größe auf dem Substrat darstellten. Die in Abbildung 5.32 a) sichtbaren Pt NP besaßen eine tatsächliche Größe von durchschnittlich 6 nm.

5.5.3. O₂-Atmosphäre

Die ausgeprägte Sinterneigung der Pt NP in oxidativer Atmosphäre ging aus den vorherigen Tests deutlich hervor. Die Anfänge des Sintervorganges unter reiner O₂-Atmosphäre wurde anhand einer Kurzzeitstudie betrachtet. Zum direkten Vergleich wurde diese Studie mit Au NP wiederholt. Pt sowie Au NP wurden jeweils auf der native SiO₂-Schicht

eines Silizium-Wafers (100) erzeugt. Die Ergebnisse der Kurzzeit-Tests für Pt NP ist in Abbildung 5.33 und für Au NP in Abbildung 5.34 zusammengestellt.

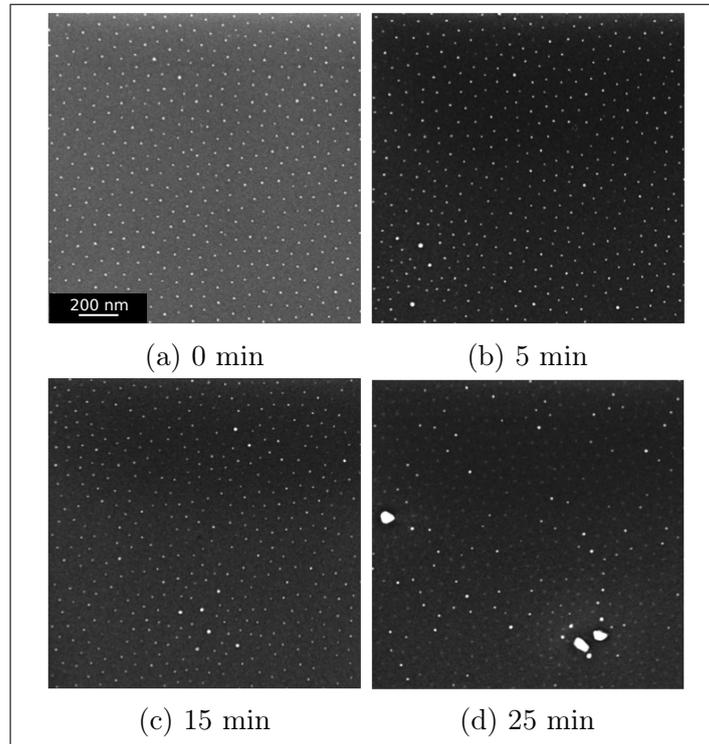


Abbildung 5.33.: REM-Aufnahmen von Pt NP (~ 6 nm) auf SiO₂/Si (100) in reiner O₂-Atmosphäre: Kurzzeittest bei 750°C für a) 0, b) 5, c) 15 und d) 25 min.

Der Beginn des Sinterprozesses der Pt NP in einer reinen O₂-Atmosphäre zeigte, vergleichsweise zu den Abläufen unter atmosphärischen Bedingungen, die bereits ausführlich diskutierten Grundzüge auf. Deutlich sichtbar war das Wachstum einzelner und die Verarmung der übrigen Pt NP. Die hexagonale Anordnung der Pt NP auf der Substratoberfläche blieb selbst bei einem bereits weit fortgeschrittenen Sinterprozess nach 25 min noch erkennbar. Auch hier ist OR als der dominierende Sintermechanismus zu nennen. Im Vergleich dazu zeigten die Au NP ein abweichendes Sinterverhalten. Der Sinterprozess war deutlich beschleunigt gegenüber der Pt NP. Es kam zu einer Ausbildung von nahezu runden, partikelfreien Bereichen auf der Substratoberfläche, deren Randbereiche von deutlich gewachsenen Au NP gesäumt wurden. Diese freien Bereiche weiteten sich mit fortschreitender Zeit aus, bis schlussendlich lediglich große Au NP organisiert entlang definierter Wege auf der Substratoberfläche angeordnet waren. Diese definierten Oberflächenbereiche können auf die beim Wachstum der nativen SiO₂-Schicht auf Si (100) auftretenden Oberflächen-Zugspannungen zurückgeführt werden [166, 37]. Diese lokalen Oberflächendefekte bewirken einen "Pinning"-Effekt der Au NP während des

Sintervorgangs. Der Kontrolltest auf α -SiO₂ lässt keinen vergleichbaren Effekt erkennen (vgl. Abbildung 5.35). Im Bezug auf den hier ablaufenden Sintermechanismus ist, aufgrund der zu beobachtenden lokalen Auflösung der hexagonalen Anordnung (5 - 15 min) und die anschließende Eliminierung kleiner sowie die alleinige Existenz deutlich gewachsener Au NP, eine Kombination von PMK und OR wahrscheinlich [79, 80].

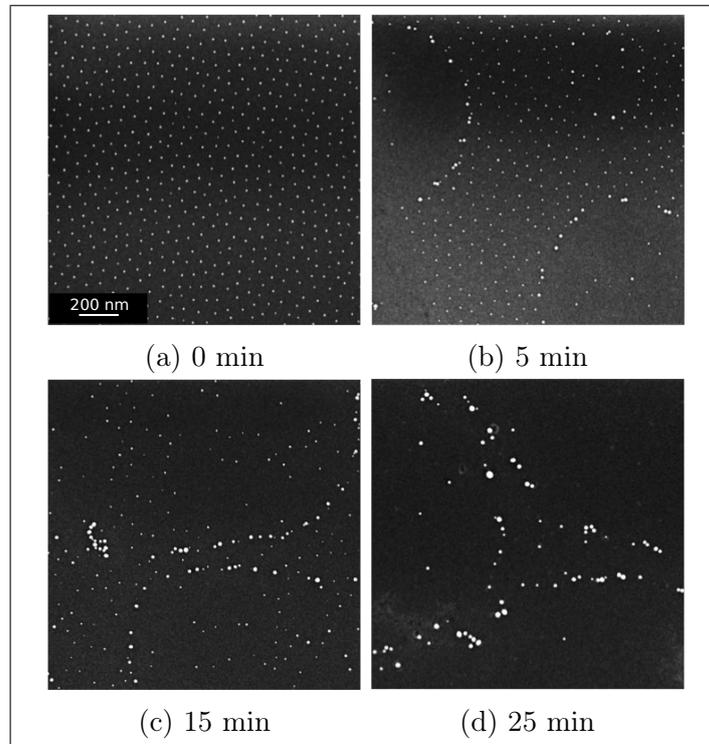


Abbildung 5.34.: REM-Aufnahmen von Au NP (~ 7 nm) auf SiO₂/Si (100) in reiner O₂-Atmosphäre: Kurzzeittest bei 750°C für a) 0, b) 5, c) 15 und d) 25 min.

Der generell beschleunigte Sinterprozess von Au NP gegenüber Pt NP wurde von Park et al. [159] mittels der schwächeren Au-Au (2,04 eV) gegenüber der stärkeren Pt-Pt (3,29 eV) interatomaren Bindung begründet.

5.6. Zusammenfassung

Mono- und bimetallische Pt, Pd, Au und Au_{0.05}Pt_{0.95} NP wurden mittels BCML auf unterschiedlichen kristallinen Substraten (α -Quarz, Saphir und Zirkonia) sowie der amorphen, nativen SiO₂-Schicht eines Si-Wafers (100) hinsichtlich ihres Sinterverhaltens untersucht.

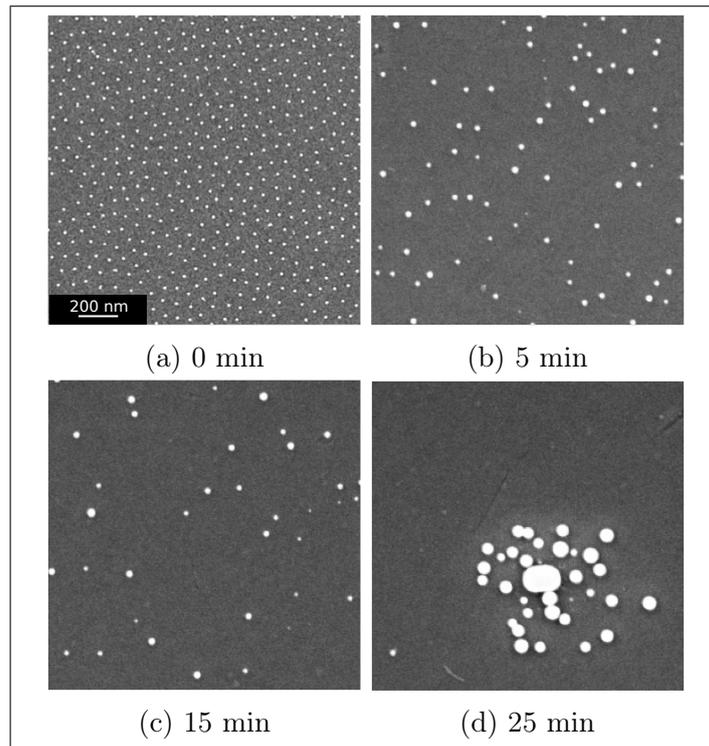


Abbildung 5.35.: REM-Aufnahmen von Au NP (~ 7 nm) auf α -Quarz (0001) in reiner O_2 -Atmosphäre: Kurzzeittest bei $750^\circ C$ für a) 0, b) 5, c) 15 und d) 25 min.

Dies umfasste vier Sinterstudien:

- **Sinterstudie A** (Monometallische Pt und Pd NP): AFM-Übersichtsstudie des Sinterverhaltens der NP auf kristallinen Substraten anhand von PGV,
- **Sinterstudie B** (Kurzzeittests): AFM-Studie der frühen Sinterstadien von Pt NP auf SiO_2 (0001) und Al_2O_3 ($1\bar{1}02$) anhand von PGV,
- **Sinterstudie C** (NP in Mikrofeldern): Kombination aus BCML und EBL zur Erzeugung definierter nanostrukturierter Bereiche auf SiO_2/Si (100) und der somit möglichen gezielten Observierung des Sinterverhaltens einzelner Pt und $Au_{0,05}Pt_{0,95}$ NP mittels REM-Aufnahmen,
- **Sinterstudie D** (Einfluss der Atmosphäre): Untersuchung der generellen Sinterneigung von Pt NP auf SiO_2/Si (100) in Vakuum, inerte, oxidativer und reduzierender Atmosphäre sowie der Kurzzeit-Studie von Pt und Au NP in reiner O_2 -Atmosphäre auf SiO_2/Si und α -Quarz mittels REM-Aufnahmen.

Im Fokus dieser Sinterstudien stand die Frage nach dem ablaufenden Sintermechanismus: PMK, OR oder eine Kombination beider Modelle? Anhand der Ergebnisse der

durchgeführten Sinterstudien überwiegen die Indizien für OR als bevorzugt ablaufenden Sintermechanismus der Pt, Pd, Au sowie $\text{Au}_{0.05}\text{Pt}_{0.95}$ NP unter den hier vorgegebenen Testbedingungen. Das Auftreten von PMK konnte mittels der verwendeten Analysemethoden nicht explizit nachgewiesen werden. Ein Ausschluss dieses Mechanismus aus der Betrachtung wäre jedoch, gerade hinsichtlich des Sinterverhaltens sehr kleiner NP, fahrlässig. Die kontinuierliche Generierung dieser kleinen NP, besonders in den ersten Stadien des Sinterns, geht eindeutig aus den ermittelten PGV hervor. Somit ist eine Kombination aus OR und PMK sehr wahrscheinlich (vgl. [79, 221]).

Neben der im Allgemeinen deutlich stärkeren Sinterneigung von Pt gegenüber Pd NP unter atmosphärischen Bedingungen, ließ sich eine Substratabhängigkeit der Sinterprozesse verzeichnen. Die Substrate lassen somit sich wie folgt nach der Sintergeschwindigkeit der metallischen NP aufsteigend ordnen: Y:ZrO_2 , SiO_2 und Al_2O_3 .

Der positive Effekt von Au auf die Sinterneigung von Pt-basierten NP konnte anhand des deutlich verlangsamten Sinterprozesses von $\text{Au}_{0.05}\text{Pt}_{0.95}$ NP gegenüber reinen Pt NP auf SiO_2/Si (100) beobachtet werden. Darüber hinaus wurde die Sinterneigung von Pt NP hinsichtlich der Atmosphäre untersucht. Hierbei konnte eine deutlich beschleunigte Sinterung unter oxidativer Atmosphäre festgestellt werden. Diese wird in der Literatur durch die Generierung von metastabilen Metalloxid-Cluster und deren, in Vergleich zu den entsprechenden Metall-Clustern, geringeren Adsorptionsenergien und daher schnelleren Transport über die Substanzoberfläche oder Gasphase erklärt [80, 221]. Unter Vakuum, inerte oder reduzierende Atmosphäre hingegen, konnte unter den Testbedingungen (10 h, 750°C) keine sichtbaren Sintereffekte beobachtet werden. Erst ab Temperaturen über 1000°C konnten die Sinterprozesse von Pt NP auf $\alpha\text{-SiO}_2$ im Vakuum beobachtet werden. Hierbei war es möglich die Koaleszenz einzelner Pt NP über die Ausbildung von Kontaktstellen nachzuverfolgen.

Ein direkter Vergleich zum Sinterverhalten von Pt erfolgte anhand von Au NP in reiner O_2 -Atmosphäre. Das Resultat zeigte eine beschleunigte Sinterneigung der Au NP und deren "Pinning" entlang von Oberflächendefekten der nativen SiO_2 -Schicht auf Si (100).

Die weiterführende Analyse des thermischen Verhaltens von monometallischen Au sowie bimetallicen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP diverser Zusammensetzungen wird im anschließenden Kapitel 6 vorgestellt. Hierbei liegt der Schwerpunkt der Betrachtung auf bimetallicen $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP sowie SiO_2/Si (100) als Substrat.

6. Phasensegregation und Substratinteraktion von AuPt NP

Neben den im vorherigen Kapitel diskutierten Sintervorgängen von metallischen NP im Hinblick auf deren Größenänderung, treten weitere Phänomene bei der Temperaturbehandlung von metallischen NP auf. Beim Einsatz von bimetallicchen NP bei hohen Betriebstemperaturen kann eine thermisch bedingte Phasensegregation der beiden Atomsorten im NP auftreten. Diese ist besonders kritisch für bimetallicche NP bestehend aus als Festkörper nicht mischbarer Elemente (vgl. [213, 223, 58]). Neben Veränderung der metallischen NP selbst, kann es zu einer Interaktion zwischen NP und Substrat kommen. Ein Beispiel ist der sogenannte SMSI-Effekt ("Strong-Metal-Surface-Interaction"). Dieser wird bei geträgerten metallischen NP beobachtet und kann sich entschieden auf die katalytische Aktivität der metallischen NP auswirken (vgl. [199, 200, 83]). Thermisch aktivierte Prozesse, wie die oben beschriebene Phasensegregation sowie Interaktionen mit dem Substrat, müssen vor dem Einsatz von mono- bzw. bimetallicchen NP in katalytischen Prozessen bedacht und charakterisiert werden.

Inhalt dieses Kapitels sind die experimentellen Beobachtung der Phasensegregation von $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP sowie die Untersuchung der Interaktionen dieser mit verschiedenen oxidischen Trägermaterialien. Hierbei liegt der Fokus auf $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP und SiO_2/Si als Trägermaterial. Zu Beginn werden die theoretischen Aspekte, soweit vorhanden, der zugrundeliegenden chemischen und physikalischen Prozesse vorgestellt. Auf weiterführende Literatur wird entsprechend verwiesen.

6.1. Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der in diesem Kapitel beschriebenen Phänomene der thermisch bedingten Phasensegregation sowie Substratinteraktion von AuPt NP werden im Folgenden vorgestellt. Die Grundlagen bimetalliccher NP sowie des Systems Au-Pt wurden in Abschnitt 3.1.2 bereits detailliert beschrieben.

6.1.1. Thermisch-bedingte Phasensegregation AuPt NP

Bimetallische NP können, u.a. abhängig von der Syntheseroute und den Reaktionsbedingungen, in verschiedenen Legierungsstrukturen vorliegen [58, 213]. Das bimetalliche System Au-Pt, welches im makroskopischen Festkörper eine breite Mischungslücke aufweist, ist im Nanometerbereich in der Lage neben Kern-Schalen- und bimodaler (Janus-ähnlicher) auch als stabile "Alloy"-Struktur vorzuliegen (vgl. Abbildung 3.1) (vgl. [213, 128, 58]).

Die thermodynamisch stabilsten Formen sind die Kern-Schalen sowie heteroaggregierte Strukturen [58]. Die Oberflächenenergie für den makroskopischen Festkörper ist für Au ($1,50 \text{ J/m}^2$) niedriger als für Pt ($2,48 \text{ J/m}^2$). Somit besteht eine thermodynamische Triebkraft zur Segregation der Au-Atome an die Oberfläche [204]. Theoretische Studien zur Phasensegregation von Systemen, welche im makroskopischen Festkörper eine Mischungslücke aufweisen, sind in der Literatur anhand von thermodynamischen Berechnungen mittels Monte Carlo Simulationen und Dichtefunktionaltheorie vielfach vertreten [219, 52, 211, 223, 29, 48, 33]. Allen gemeinsam ist die Berechnung der stabilsten Legierungsstruktur im Gleichgewichtszustand als Funktion der Partikelgröße, Zusammensetzung und Temperatur sowie mögliche äußere Umgebungseinflüsse auf das System [33]. Für das im Rahmen dieser Arbeit relevante Au-Pt System existiert, über das Auftreten der Kern(Pt)-Schale(Au)-Struktur als thermodynamisch stabilste Phase, generelle Übereinstimmung. Dieses gilt auch für weitere bimetalliche Systeme wie Au-Co, Ag-Co und Ag-Cu (vgl. [52, 33]). Der thermodynamische Gleichgewichtszustand besitzt eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Dies resultiert in einer Umordnung der Atome und damit verbunden einer Ausbildung anderer Strukturen. Mit steigender Temperatur findet die Phasensegregation innerhalb der bimetallichen NP statt [33, 58]. Deng et al. [48] konnte mittels Monte Carlo Simulationen von AuPt NP (2,46 - 6,56 nm) ebenfalls die allgemeinen Abhängigkeiten bestätigen und berichtete darüber hinaus über

- eine von der Partikelgröße unabhängig, generelle auftretenden Oberflächenanreicherung von Au,
- die Ausbildung von Kern-Schalen-Strukturen als Gleichgewichtszustand für AuPt NP mit geringem Au-Anteil und Mehrschalen-Strukturen bei steigendem Au-Anteil
- sowie der bevorzugten Segregation von Au-Atomen an Ecken, Kanten und Facetten bei Einbehaltung der Kern-Schalen-Struktur.

Dies wurde nachfolgend durch weitere Studien bestätigt [33]. In der Literatur sind viele theoretische Studien über die Thermodynamik der Strukturbildung von bimetallichen

NP zu finden. An dieser Stelle sei besonders auf folgende Werke verwiesen: [134, 32, 5].

Eine der ersten experimentellen Studien zur thermischen Phasensegregation von AuPt NP unterschiedlicher Zusammensetzungen und der damit verbundenen Steuerung der Phaseneigenschaften wurden von Wanjala et al. [212] präsentiert und mit theoretischen Berechnungen verglichen. Die in den Studien verwendeten AuPt NP besaßen eine "Alloy"-Struktur und eine Größe von 2 - 3 nm. Anhand von XRD Messungen konnte das Entstehen einer zweiten Phase der ursprünglich einphasigen AuPt NP mit steigender Temperatur (von 400 auf 800°C) beobachtet werden. Das Ergebnis wurde durch die Auftrennung der Au und Pt Atome in zwei Phasen, also der Ausbildung einer Kern(Pt)-Schalen(Au)-Struktur, erklärt. Diese experimentellen Daten werden von theoretischen Berechnungen unterstützt. Somit findet eine Umverteilung der Au und Pt Atome im NP zwischen einer Temperatur von 1000 K (726,8°C) und 1400 K (1126,8°C) statt. Diese resultiert, in Abhängigkeit von steigender Temperatur und Zusammensetzung der NP, in der Ausbildung von stabilen Kern-Schalen-Strukturen [213, 223].

Die thermisch bedingte Strukturänderung ~ 20 nm großer Kern(Au)-Schalen(Pt) NP wurden von Braidy et al. [29] durch den Vergleich experimenteller EDX und HR-TEM Messungen mit berechneten Daten studiert. Die Proben wurden Temperaturen zwischen 300 - 800°C ausgesetzt. Hierbei trat zwischen 600 - 800°C die Segregation von Au und Pt Atomen auf und führte zu der Ausbildung von AuPt NP in heterodimerer Struktur aus der anfänglichen Kern-Schalen-Struktur.

Darüber hinaus wurden in der Literatur über Substrat- und Atmosphäreneinflüsse auf die Phasensegregation berichtet. Malis et al. [132, 131] dokumentierte die Abhängigkeit der ablaufenden Phasensegregation in AuPt NP vom verwendeten Substrat. AuPt NP auf Silica zeigten gegenüber entsprechenden AuPt NP auf Al_2O_3 eine verlangsamte, lediglich partielle und bei höheren Temperaturen ablaufende Phasensegregation. Bezüglich atmosphärischer Einflüsse zeigte die Anwesenheit von Sauerstoff einen auf die Phasensegregation beschleunigende Wirkung. Dieser Umstand wird ebenfalls gezielt in der Herstellung von Kern-Schalen-NP genutzt [213, 212].

Neben der generellen Beschreibung und Kontrolle der Phasensegregation von AuPt NP mit der Temperatur, im Hinblick auf deren Einsatz in der Katalyse, sind die Oberflächeneigenschaften dieser Systeme von besonderem Interesse. Die Änderung der atomaren Verteilung innerhalb der NP und somit auch deren Oberfläche wirkt sich auf die Aktivität sowie Selektivität einer Reaktion aus. Die in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse der CO-Oxidationsmessungen an künstlichen gealterten Modellkatalysatoren sind an dieser Stelle als Beispiel zu nennen (vgl. Abschnitt 4.2.3). In der Literatur wurde beispielsweise

mittels HR-XPS Messungen die Bildung von Kern(Pt)-Schale(Au)-NP anhand des abnehmenden Pt/Au Verhältnisses sowie einer Änderung der Bindungsenergien begründet. Darüber hinaus wurden Au-Anreicherungen auf der Substratoberfläche beschrieben, welche auf eine weit fortgeschrittene Segregation der NP zurückzuführen seien [212, 213]. Neben den Studien zu dem System Au-Pt existieren experimentelle Arbeiten zur thermisch bedingten Phasensegregation anderer bimetallischer Systeme, wie Cu-Ag, Co-Pt und Au-Pd [33, 5]. In Abbildung 6.1 sind die möglichen Strukturänderungen bimetallischer NP illustriert. Ausgehend von einem völlig gemischten System NP kann es zur Ausbildung von Kern-Schalen- oder heterodimeren (Janus-ähnlichen) Strukturen kommen. Wen und Krishnan [215] berichteten beispielsweise von der thermisch bedingten Phasensegregation von AuCo NP bei 400°C ursprünglicher Kern-Schalen- zu einer heterodimeren Struktur.

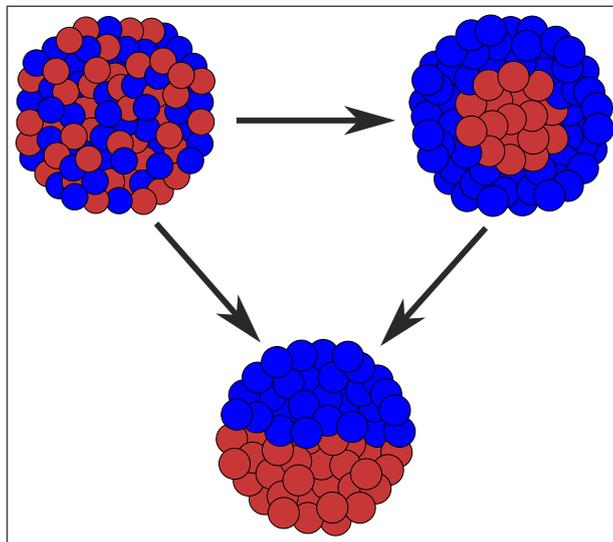


Abbildung 6.1.: Mögliche Strukturentwicklung bimetallischer NP durch thermisch bedingte Phasensegregation: "Alloy"- (l. o.), Kern-Schalen- (r.o.) und heterodimerer Struktur (u.). Abbildungen der Strukturen in Anlehnung an Abbildung 3.1 [58].

Zusammenfassend beeinflussen also Temperatur, Zusammensetzung und Umgebungsbedingungen die Phasensegregation der bimetallischen AuPt NP (vgl. [213, 223, 212, 132]).

6.1.2. Substratinteraktion

Die generelle Interaktion zwischen Metall und einer oxidischen Substratoberfläche kann sich auf viele verschiedene Arten auswirken. In den 1970 - 80iger Jahren wurden die Grundlagen der Metaldiffusion in Halbleiterschichten zum Bau von elektrischen Schaltelementen untersucht. Die an der Grenzfläche auftretende Interaktion zeigte Abhäng-

igkeiten von Temperatur, elektrischer Spannung und Atmosphäre. Eines der am häufigsten verwendeten Substrate war hierbei SiO_2/Si [170, 137].

Die Interaktion zwischen metallischen NP und verschiedenen Substraten, meist in Form von oxidischen Trägern, in katalytischen Anwendungen ist in der Literatur vielfach vertreten [183, 182, 85]. Die dabei auftretenden möglichen Effekte sollen im Folgenden dargestellt werden. Hierbei wird der Fokus auf die Grenzfläche Au/SiO_2 gesetzt, da diese in den später ausgeführten experimentellen Ergebnissen von zentraler Bedeutung ist.

SMSI-Effekt

Das Zusammenspiel von aktiver Katalysatormasse und Substrat ist für die Leistungsfähigkeit eines Katalysators maßgeblich verantwortlich. Neben der thermischen und mechanischen Stabilität kann sich auch die Art des Substrates auf die katalytische Aktivität eines Katalysators auswirken [182]. Der wohl meist bekannteste, 1978 von Tauster et al. [200] eingeführte Begriff hierfür ist der SMSI-Effekt (engl. "Strong-Metal-Support-Interaction"). Der SMSI-Effekt kann bei katalytischen Systemen in drei Typen klassifiziert werden [83]:

- Modifikation der Elektronenstruktur des Metalls durch den Kontakt mit dem Substrat,
- Bereitstellung zusätzlicher Reaktionszentren am Perimeter, also der Metall/Substrat-Grenzfläche,
- Wachstum dünner Metalloxidlagen über die katalytisch aktiven metallischen NP.

Die ersten beiden aufgeführten Typen des SMSI-Effektes führen zu einer gesteigerten Aktivität des Katalysators. Bei sehr kleinen Au NP beispielsweise immobilisiert auf TiO_2 konnte, durch den Elektronentransfer vom Substrat, eine Verschiebung der Elektronenstruktur von Au beobachtet werden. Ebenfalls positiv auf die katalytische Aktivität wirkt sich die Generierung zusätzlicher Reaktionszentren am Perimeter aus [157]. Der letzte der drei möglichen SMSI-Effekte beschreibt den umgekehrten Fall. Werden geträgerte Metall NP höheren Temperaturen ausgesetzt, kann es zum Wachstum von dünner Metalloxidlagen über die katalytisch aktive Metalloberfläche kommen. Diese Metalloxidschicht, bestehend aus dem Substratmaterial, umschließt die einzelnen NP. Dieser Effekt ist besonders für Pt und Pd NP auf CeO_2 bekannt (vgl. [162, 228, 83]). Darüber hinaus existieren weitere Systeme bei welchen ähnliche Effekte beobachtet werden konnten. Beispiele hierfür sind u.a. Au NP auf ZnO-Nanoröhrchen [121], Pt NP auf Fe_3O_4 [165] und Rh NP auf TiO_2 [20].

Au NP auf SiO₂

Die thermisch bedingte Interaktion metallischer NP mit oxidischen Trägermaterialien, bestehend aus dem Eindringen des metallischen NP in das Substrat, wurde in mehreren Studien für unterschiedliche Systeme diskutiert (vgl. [179, 66, 103]). Allen gemeinsam ist die Bildung einer Erhöhung des Substrates um den Partikel. In der Literatur wird dies durch die höhere Mobilität des Oxids an der Grenzfläche zum Metall beschrieben. Hieraus resultiert die Oberflächendiffusion des Oxids entlang dieser Grenzfläche hin zur Drei-Phasen-Grenze von Atmosphäre-Oxid-Metall. Der Transport von Substratomen resultiert aus dem Aufkommen von Drehmomenten $\partial\gamma_i/\partial\vec{t}_i$ an der Grenzfläche und dem Versuch diese zu minimieren. Die Drehmomente können als Widerstand der einzelnen Kristallorientierungen gegen eine Rotation verstanden werden [66]. Das totale Gleichgewicht der drei Grenzflächen am Tripelpunkt wird durch die Herring-Gleichung beschrieben:

$$\sum_{i=1}^3 \left(\gamma_i \vec{t}_i + \frac{\partial\gamma_i}{\partial\vec{t}_i} \right) = 0 \quad (6.1)$$

wobei γ_i die Grenzflächenenergien und \vec{t}_i den Vektor der Ebene der i-ten Grenzfläche (normal zur Tripellinie und davon wegzeigend) beschreibt (vgl. Abbildung 6.2) [103].

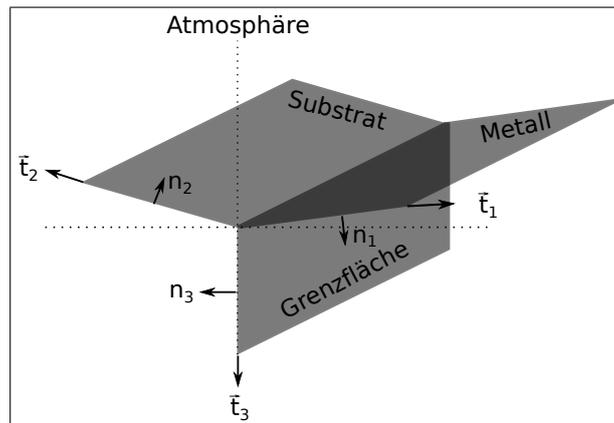


Abbildung 6.2.: Schematische Querschnittsdarstellung der Phasengrenzen zwischen Atmosphäre, Metall und Substrat, wobei n_i die Normale in Richtung $\partial\gamma_i/\partial\vec{t}_i$ darstellt [103, 180].

Die Ablagerung des diffundierenden Oxides findet somit bevorzugt an Stellen statt, an welchen kleine Drehmomente wirken. Der Prozess endet mit Erfüllung von Gleichung (6.2). Somit gilt im absoluten Gleichgewicht:

$$\frac{\gamma_{AM}}{\sin\epsilon_S} = \frac{\gamma_{AS}}{\sin\epsilon_M} = \frac{\gamma_{SM}}{\sin\epsilon_A}, \quad (6.2)$$

wobei ε_i der jeweilige Winkeln in der entsprechende Phase Atmosphäre (A), Metall (M) und Substrat (S) darstellt [179, 207]. Die Form der entstehenden Erhöhung ist abhängig von der Kinetik des Prozesses, wobei immer die Gleichgewichtsfunktion an der Grenzfläche gilt [103].

Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf dem System Au/SiO₂, wobei hier die amorphe SiO₂-Schicht eines Silizium Wafer das Bezugssystem darstellt.

Silizium besitzt eine native, wenige Nanometer dicke SiO₂-Schicht auf der Oberfläche, welche sich in oxidativer Atmosphäre spontan ausbildet. Das Wachstum der SiO₂-Schicht kann durch eine Behandlung bei hohen Temperaturen und oxidativer Atmosphäre oder niedrigen Temperaturen und Wasserdampf-Atmosphäre bei hohem Druck erreicht werden. Deal und Grove [47] untersuchten 1965 die kinetischen Zusammenhänge der thermischen Oxidation von Silizium. Die SiO₂-Schicht wird durch das Aufbrechen der stark kovalenten Si-Si und der Bildung von Si-O Bindungen gebildet. Mittels radioaktiver "Tracer"-Diffusionstest konnte die Diffusion von Sauerstoff durch die SiO₂-Schicht beobachtet werden [118]. Der Sauerstoff-, bzw. Wassertransport erfolgt hierbei bevorzugt über Zwischengitterplätze [90]. Die Reaktion von Si und O₂ findet somit an der Grenzfläche zwischen Si-Kristall und SiO₂ statt. Die Grenzfläche verschiebt sich bei fortschreitender Oxidation in Richtung des Kristalls, d.h. die SiO₂-Schicht wächst nach unten (vgl. [101, 118, 124, 90]). Die entstehende Oxidschicht erfährt hierbei eine Volumenexpansion. Diese resultiert aus dem Unterschied der Dichte sowie des Molekulargewichtes von Si und SiO₂, wodurch die ursprüngliche Si/SiO₂ Grenzfläche nur um 44% nach unten versetzt wird, bezogen auf die Gesamtschichtdicke (Abbildung 6.3) [218].

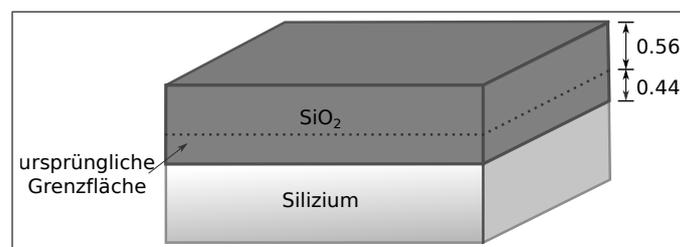


Abbildung 6.3.: Schematische Darstellung der thermischen Oxidation von Silizium [218].

Die Interaktion von Au NP mit SiO₂/Si und Glassubstraten wurde in der Literatur anhand von verschiedenen Systemen vorgestellt. Allen gemeinsam ist das Eindringen der Au NP in das Substrat, wobei bei fortgeschrittenem Prozess Tunnel über den Au NP entstehen (vgl. [136, 26, 207, 104]). Bei der Verwendung von Glassubstraten wurde dieser Effekt oberhalb der T_G (Glasübergangstemperatur) des Substrates unter atmosphärischen Bedingungen sowie unter Vakuum beobachtet [104]. Das Ausbildungen von

Substraterhöhungen um die Au NP wurde durch die sich oberhalb T_G ändernden Substrateigenschaften begründet.

Eine eindeutige Erklärung für den Einbettungsprozess von Au NP in SiO_2 zu finden, gestaltete sich jedoch schwieriger. Die Zersetzungstemperatur von amorphen SiO_2 liegt bei Temperaturen über 1500°C , wobei die Interaktion von Au NP und SiO_2 bereits bei Temperaturen von $500 - 750^\circ\text{C}$ beobachtet wurde [136, 114]. Bowker et al. [26] berichtete über das Einbetten von Au NP einer durchschnittlichen Größe von 300 nm durch thermische Behandlung bei 1100°C unter atmosphärischen Bedingungen. Hierbei konnte eine Größenabhängigkeit des Prozesses festgestellt werden. Kleinere Au NP "gruben" sich tendenziell tiefer in die wachsende SiO_2 -Schicht als größere. Als Erklärungsansatz dieses Prozesses führt Bowker et al. eine reduzierte O_2 -Adsorption in Partikelnähe an. Diese, so Bowker et al., wirke sich auf das thermisch bedingte Wachstum der SiO_2 -Schicht aus, welche sich von der normalen Wachstumsrate Au-freien Stellen unterscheidet. Dies resultierte in einer "Einkapselung" der Au NP durch die wachsende SiO_2 -Schicht.

Eine der letzten Veröffentlichungen von Vreede et al. [207] berichtet über das Entstehen von Nanoporen einer Länge von bis zu 800 nm und Durchmesser von etwa 25 nm durch das Einsinken von Au NP (ca. 100 nm) in Silikatglas (fused Silica) und amorphes Siliziumnitrid. Dies wurde durch eine Temperaturbehandlung von mehreren Stunden bei einer Temperatur von 1050°C erreicht. Vreede et al. erklärt das Eindringen der Au NP unter Verwendung des Ansatzes zur Bildung von Substraterhöhungen um metallische NP während thermischer Behandlung [103]. Zu Beginn des Einsinkens der Au NP wurden diese Substraterhöhungen verzeichnet. Das weitere Eindringen der Au NP begründet Vreede et al. damit, dass die Herring Gleichung (6.1) an den Phasengrenzen, aufgrund der kontinuierlichen Verdampfung von Au, nicht erfüllt werden könne. Der Mechanismus der Porenbildung, ausgehend von den experimentellen Beobachtungen, liege begründet auf der Verankerung der Au (111)-Ebene an der Phasengrenze (vgl. Abbildung 6.4).

Der Durchmesser der Nanoporen werde bestimmt durch die Dimensionen der (111)-Ebene des Au NPs. Da die Au NP durch die kontinuierliche Verdampfung an Masse verlieren, nehme die Dimensionen der (111)-Ebene ab, was wiederum in der Verjüngung der Nanoporen resultiere. Der Transport der Substratome erfolge unterstützt durch die, bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt, bereits mobilen Oberflächenatome andere Ebenen entlang der Phasengrenze. Bei der Verwendung von amorphen Si_3N_4 als Substrat wurde über das Entstehen von kurzen, konischen Nanoporen berichtet. Die Abweichungen im Porendesign resultiere aus den unterschiedlichen, materialspezifischen Grenzflächenenergien [207].

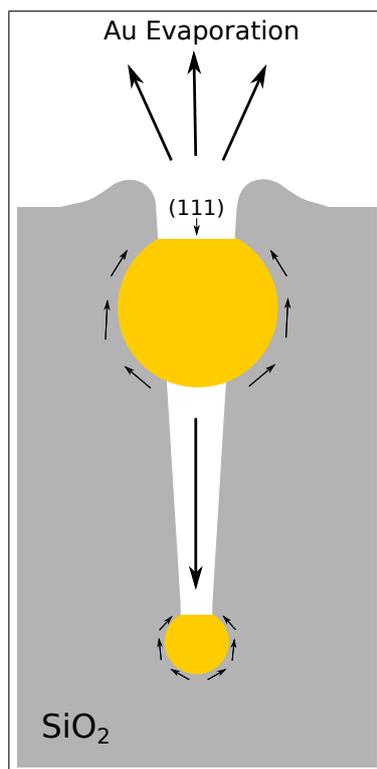


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung des Einsinkmechanismus von Au NP in SiO₂ unter kontinuierlicher Au-Verdampfung nach Vreede [207].

6.2. Experimentelle Studien

Das thermische Verhalten von Au_xPt_{1-x} NP wurde hinsichtlich der Phasensegregation von Au und Pt Atomen sowie einer möglichen Substratinteraktion in Abhängigkeit der Temperatur, Zeit und Atmosphäre untersucht. Die Analyse erfolgte mittels TEM und HR-TEM Aufnahmen sowie EDX und XPS Messungen.

Das simultane Auftreten beider Phänomene, Phasensegregation und Substratinteraktion, macht eine komplette Trennung der Ergebnisse nicht möglich. Dennoch werden die Effekte voneinander getrennt diskutiert und bestehende Zusammenhänge aufgezeigt.

Für die experimentellen Studien wurden Au_xPt_{1-x} NP zweier Größen verwendet: ~ 6 nm (vgl. Abschnitt 3.2.2) und ~ 10 nm (vgl. A.20 und A.21). Dies ermöglichte zum einen die Beobachtung eines eventuellen Größeneinflusses, zum anderen war die Anwendung der größeren Au_xPt_{1-x} NP an manchen Stellen für ein ausreichendes Messsignal notwendig.

6.2.1. Generelle Beobachtungen

Das Auftreten von Phasensegregation führt zur einer deutlichen Veränderung der Eigenschaften von bimetallicen NP. In Kapitel 4 wurden die katalytischen Eigenschaften der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP vorgestellt. Die Modellkatalysatoren wurden u.a. einem thermischen "Stresstest" (7h, 750°C) unter atmosphärischen Bedingungen unterzogen und anschließend hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften in der CO-Oxidation mit den unbehandelten Modellkatalysatoren verglichen. Das Ergebnis, eine deutlich schlechtere katalytische Leistung der künstlich gealterten Modellkatalysatoren gegenüber der unbehandelten, spiegelte sich auch in den TEM (DF)-Aufnahmen und EDX Messungen der NP wieder. Deutliche Sintereffekte sowie Phasensegregation war zu beobachten (vgl. Abschnitt 4.2.3).

Gleichzeitig zeigten $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP, mit Ausnahme von reinem Pt NP, auf SiO_2/Si (100) das Eindringen der NP in die amorphe SiO_2 -Schicht während der künstlichen Alterung. In Abbildung 6.5 sind beispielhaft die REM-Aufnahmen von reinen Au und $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) vor und nach der künstlichen Alterung dargestellt. Die REM-Aufnahmen der jeweiligen Probenoberfläche nach der künstlichen Alterungen zeigen deutlich den ablaufenden Prozess: Neben Sintereffekten fällt besonders die Veränderung am Substrat auf. Der dunklere Kontrast um die einzelnen NP, besonders deutlich im Fall der $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (Abbildung 6.5 d)), resultiert aus dem Einsinken der NP in das Substrat. Die entsprechende Beobachtung für reine Au und bimetalliche $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP einer durchschnittlichen Größe von ~ 10 nm sind in Abbildung A.20 zu finden. Eine deutliche Veränderung vor und nach der Temperaturbehandlung war für die reinen Au NP nicht zu erkennen. Im Vergleich zu den kleineren Au NP konnten keine sichtbaren Sintereffekte, jedoch eine scheinbare Größenreduzierung bedingt durch den Einsinkprozess, beobachtet werden. Im deutlichen Kontrast hierzu steht das Verhalten der $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP. Unter Beibehaltung der hexagonalen Anordnung sinken die NP tiefer in das Substrat ein. An der Oberfläche verbleiben jedoch vereinzelt NP unterschiedlicher Größen und Positionen, welche im Weiteren als Pt-reiche NP identifiziert werden konnten. Im Vergleich zu den kleineren NP scheinen die Prozesse der Phasensegregation sowie des Einsinkens bei den ~ 10 nm NP schneller abzulaufen.

Die visuelle Dokumentation des Einsinkens der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP sowie die Messung der Elementverteilung innerhalb der NP erfolgte anhand von Querschnittspräparaten der jeweiligen Probe. In Abbildung 6.6 sind TEM (HF)-Aufnahmen von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) vor und nach der künstlichen Alterung dargestellt. Neben dem deutlichen Wachstum der SiO_2 -Schicht des Silizium-Wafers, lassen sich auch die Sintereffekte anhand der unterschiedlich großen NP erkennen. Die HR-TEM Aufnahme zeigt deutlich

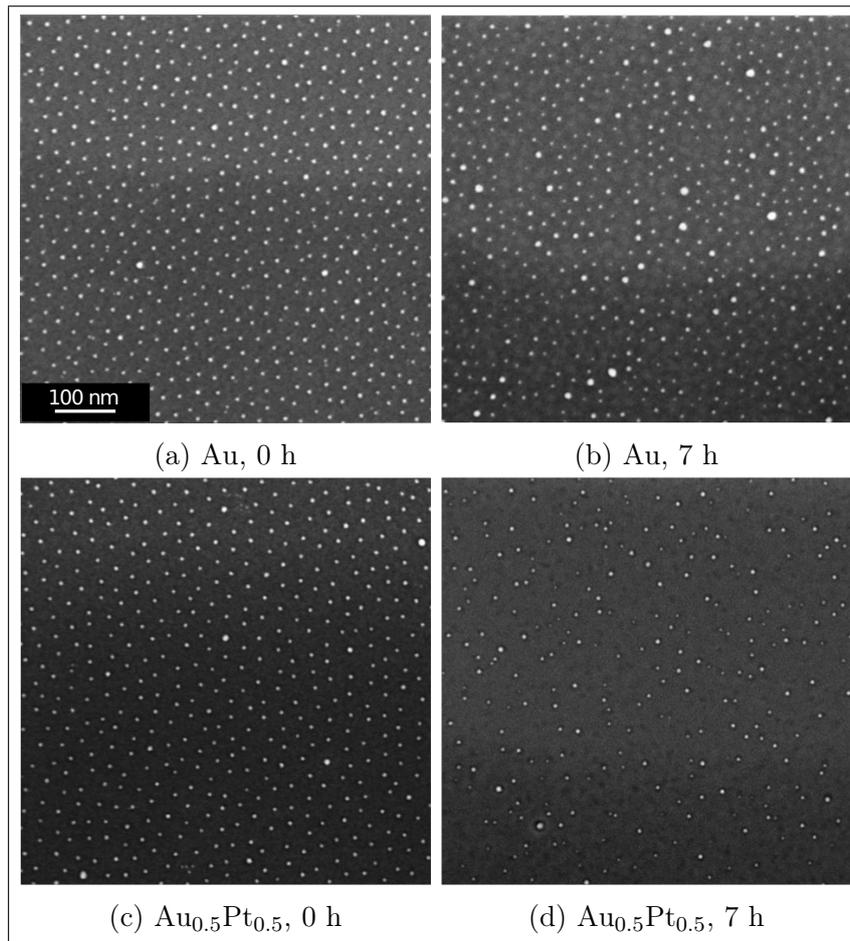


Abbildung 6.5.: REM-Aufnahmen vor der künstlichen Alterung von a) Au und c) Au_{0.5}Pt_{0.5} NP (~ 6 nm) sowie nach 7 h bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) b) Au und d) Au_{0.5}Pt_{0.5} NP auf SiO₂/Si (100).

den in die SiO₂-Schicht eingesunken, ursprünglichen Au_{0.5}Pt_{0.5} NP. Der NP ist auch nach der Temperaturbehandlung vollständig kristallin, was durch die Aufnahme der Netzebene bewiesen wurde (vgl. Abbildung 6.6 c)).

Die ablaufende Phasensegregation dieser ~ 6 nm großen Au_{0.5}Pt_{0.5} NP wurde bereits in Abschnitt 4.2.3 anhand von EDX Messungen gezeigt. Analog dazu erfolgte die Kontrolle der Elementverteilung von Au und Pt nach der thermischen Behandlung unter Verwendung der ~ 10 nm großen Au_{0.5}Pt_{0.5} NP (vgl. Abbildung 6.7). Im Vergleich der Einsinkgeschwindigkeit zeigten die größeren Au_{0.5}Pt_{0.5} NP, wie bereits aus den REM-Aufnahmen vermutet, tendenziell ein schnelleres Einsinken. Nach gleicher Temperaturbehandlung waren die ursprünglichen Au_{0.5}Pt_{0.5} NP einer Größe von ~ 10 nm etwa um ein Drittel weiter in die SiO₂-Schicht vorgedrungen als die NP einer Größe von ~ 6 nm. Hinsichtlich der Phasensegregation der ursprünglich ~ 10 nm großen Au_{0.5}Pt_{0.5} NP

konnte, analog zu den kleineren NP in Abschnitt 4.2.3, der generelle Verlust von Pt in den Partikeln beobachten werden (vgl. Tabelle 6.1). Die Elementverteilungsbilder in Abbildung 6.7 c) und d) spiegeln dies gut wider. Während das Au(L)-Signal der NP sich deutlich vom Untergrundsignal abhebt, ist dies für das Pt(L)-Signal nicht der Fall. Nach der Temperaturbehandlung von 7 h, 750°C unter atmosphärischen Bedingungen lagen eingesunken in die SiO₂-Schicht lediglich Au-reiche NP vor. Pt-reiche NP waren in den Querschnittsproben nicht mehr zu finden, da diese zu vereinzelt auf der Substratoberfläche vorlagen. Der Fehler der EDX-Messungen korreliert mit der Stärke des Messsignals: je schwächer das Signal, desto größer der Fehler. Aus diesem Grund unterliegt der Fehler den vorliegenden Schwankungen. Aus den ICP-OES Messungen der getemperten Modellkatalysatoren (vgl. Abschnitt 4.2.3) geht jedoch hervor, dass der Gesamtgehalt an Edelmetall auf dem Träger während der Temperaturbehandlung gleich bleibt. Referenzmessungen von nanostrukturierten SiO₂/Si (100) Substraten bestätigten dieses Ergebnis.

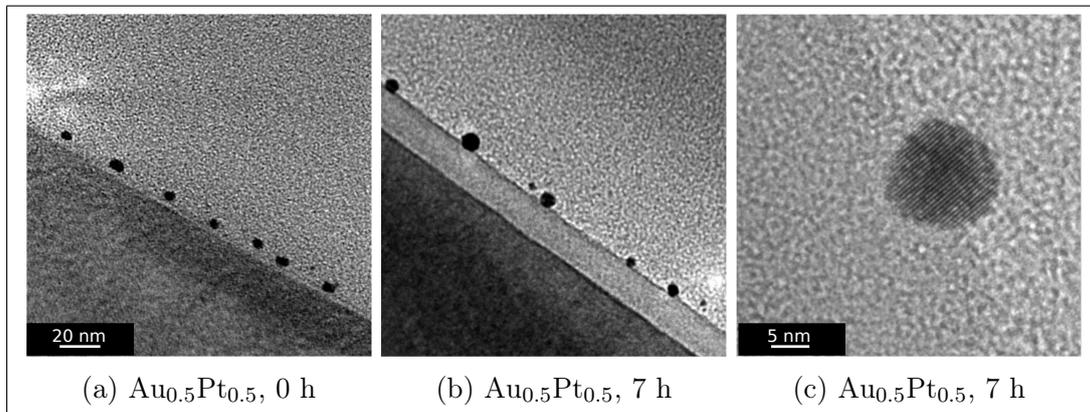


Abbildung 6.6.: TEM-Aufnahmen (HF) von Probenquerschnitten Au_{0.5}Pt_{0.5} NP (~ 6 nm) auf SiO₂/Si (100) a) vor, b) nach 7 h bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) sowie c) HR-TEM (HF)-Aufnahme der gealterten Probe.

Die nachfolgenden Untersuchungen dieser hier vorgestellten generellen Beobachtungen sollen zu einem besseren Verständnis des thermischen Verhaltens von Au_xPt_{1-x} NP beitragen. Hierzu werden die beiden Phänomene, Phasensegregation und Substratinteraktion, getrennt voneinander vorgestellt. Von einer expliziten Analyse der Auswirkung

Tabelle 6.1.: EDX Messungen an Au_{0.5}Pt_{0.5} ~ 10 nm (7 h, 750°C).

Nummer	Au L [At.%)	Pt L [At.%)	Fehler [At.%)
1	76	24	23,1
2	100	-	11,8
3	73	27	14,4

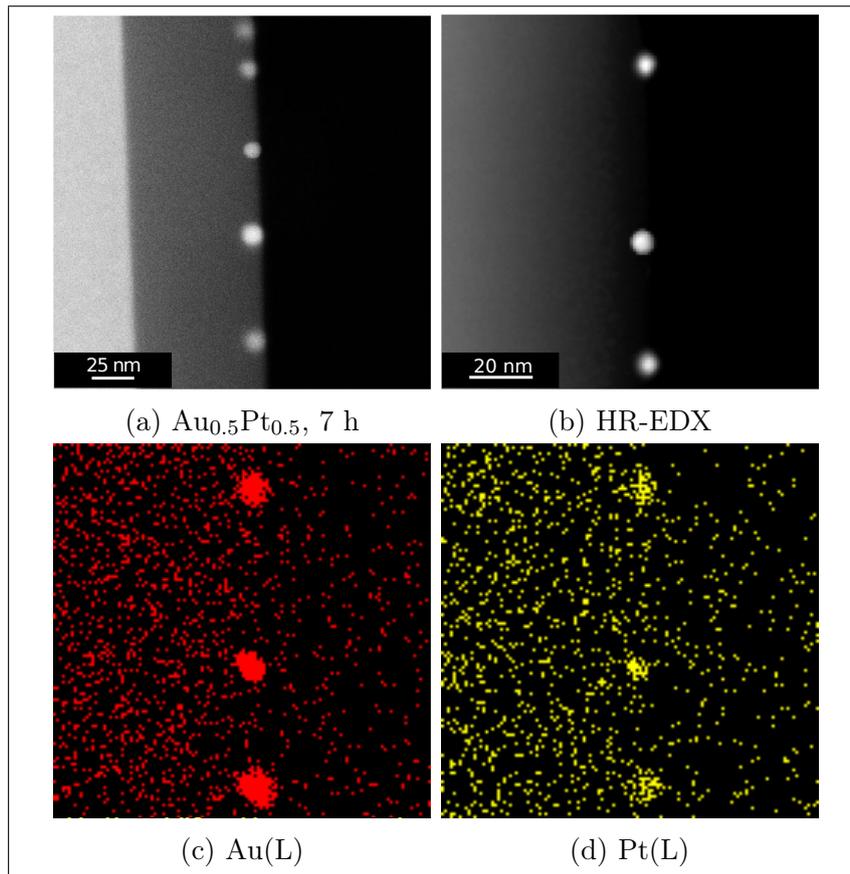


Abbildung 6.7.: STEM-Aufnahmen (DF) von Probenquerschnitten $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 10 nm) auf SiO_2/Si (100) a) nach 7 h bei $750^\circ C$ (unter atmosphärischen Bedingungen) und die entsprechenden EDX Messungen der NP in Bild b) anhand des c) Au(L) und d) Pt(L) Signals.

des Größeneffektes der Au_xPt_{1-x} NP wurde hierbei abgesehen. Der Schwerpunkt liegt vielmehr darauf, die grundsätzlichen Zusammenhänge im Hinblick auf Temperatur, Atmosphäre und Substrat aufzuzeigen. Somit werden die Temperatureinflüsse der Phänomene getrennt voneinander, der Einfluss der Atmosphäre jedoch im Anschluss gemeinsam vorgestellt und diskutiert. Diese Aufteilung wurde gewählt, um eine Wiederholung der Resultate zu vermeiden.

6.2.2. Phasensegregation von Au_xPt_{1-x} NP

Die thermisch bedingte Phasensegregation von bimetallic NP unterschiedlichster Systeme wird in der Literatur häufig diskutiert (vgl. Abschnitt 6.1.1). Im Rahmen dieser Arbeit sollen die Abhängigkeiten der Phasensegregation der Au_xPt_{1-x} NP von den äußeren Einflüssen aufgezeigt werden. Hierbei liegt der Fokus auf SiO_2/Si (100) geträgerten $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (vgl. Abschnitt 3.2).

Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Phasensegregation von bimetallicen NP ist ein wichtiger Indikator für deren Einsetzbarkeit. Für AuPt NP unterschiedlicher Anfangsstruktur wurde in der Literatur im Temperaturbereich von 600 - 800°C über auftretende Phasensegregation berichtet [29, 212].

Aus den generellen Beobachtungen im vorherigen Abschnitt ist ersichtlich, dass bei einer Temperaturbehandlung von 7 h bei 750°C die Pt-Atome die ursprünglichen $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP verlassen und auf der Oberfläche vereinzelt größere Pt-reiche NP ausbilden (vgl. Abschnitt 4.2.3 und 6.2.1). Ergänzend zu den EDX Messungen wurden daher XPS-Spektren der unbehandelten und getemperten Probe aufgenommen. In Abbildung 6.8 sind die kalibrierten Spektren Au(4f) und Pt(4f) der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf SiO_2/Si (100) vor der künstlichen Alterung und nach 7 h bei 750°C unter atmosphärischen Bedingungen dargestellt. Die entsprechenden XPS Si(2p)- und O(1s)-Spektren sind in Abbildung A.23 und A.24 wiedergeben.

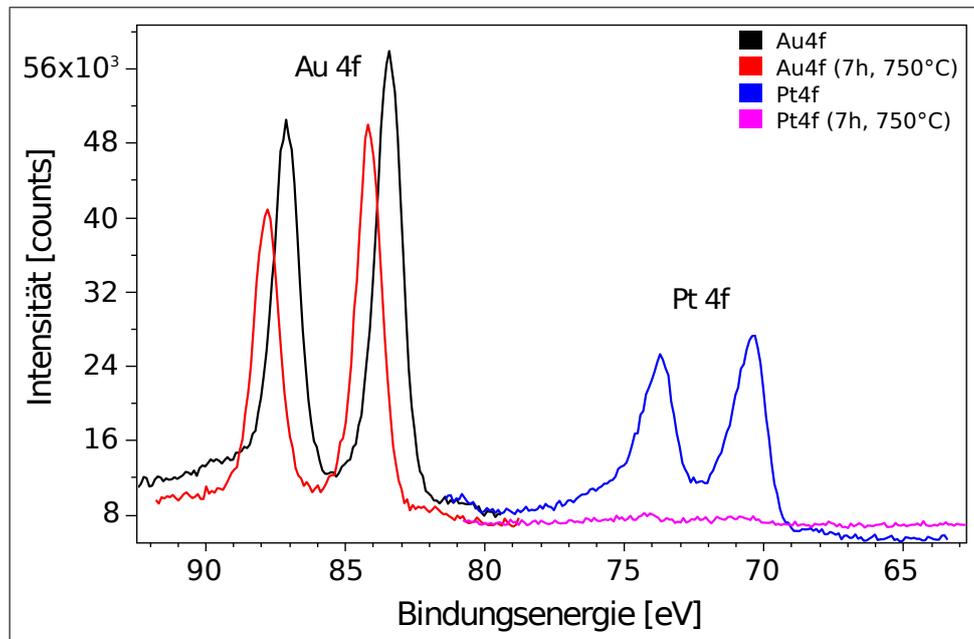


Abbildung 6.8.: XPS Messung an $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100): Au(4f) und Pt(4f) Spektren vor und nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).

Der Unterschied der beiden Spektren vor und nach der künstlichen Alterung ist deutlich sichtbar. Neben einer Verschiebung der Au(4f) Peaks hin zu höheren Bindungsenergien, ist nach der künstlichen Alterung kein Pt-Signal mehr detektierbar. Laut Literatur liegen die 4f Peaks für elementares Au gemessen mit Al K_α für $4f_{7/2} = 84.0$ eV und

$4f_{5/2} = 87.6$ eV sowie für elementares Pt bei $4f_{7/2} = 71.2$ eV und $4f_{5/2} = 74.5$ eV [148]. Die Peaklage der 4f Peaks von Au vor der künstlichen Alterung mit $4f_{7/2} = 83.4$ eV und $4f_{5/2} = 87.1$ eV ($\Delta = 3.7$ eV) sowie von Pt $4f_{7/2} = 70.3$ eV und $4f_{5/2} = 73.6$ eV ($\Delta = 3.3$ eV) stimmen somit mit dem Literaturwert überein. Das aus der thermischen Oxidation von Silizium resultierende Wachstum der SiO_2 -Schicht spiegelt sich in den Si(2p)- und O(1s)-Spektren wider (vgl. Abbildung A.24). Der Si(2p) Peak für elementares Si ist nach der künstlichen Alterung nicht mehr sichtbar, lediglich der Si(2p)-Peak für Si(IV) bei 103,0 eV ist präsent.

Die Verschiebung der Au(4f) Peaks um etwa 0.7 eV nach der Temperaturbehandlung könnte auf die Entstehung von Goldsiliziden hindeuten. In der Literatur wurde von Au(4f) Peak-Verschiebungen um 0.6 - 1.2 eV hin zu höheren Bindungsenergien bei der Bildung von Goldsiliziden berichtet (vgl. [127, 143, 226, 194]). Bei diesen Studien handelte es sich um die Untersuchung von Au-Monolagen auf oxidfreien Siliziumoberflächen. In dem hier betrachteten System liegt jedoch eine Interaktion von nanopartikulären Au mit der thermisch-oxidierten SiO_2 -Schicht eines Si (100) Wafers vor. Bowker et. al [26] hingegen untersuchte Au NP auf SiO_2/Si . Neben dem "Einkapseln" der Au NP von der wachsenden SiO_2 -Schicht bei höheren Temperaturen konnte mittels XPS bis zu 900°C keine Au(4f) Peak-Verschiebung beobachtet werden. Erst bei einer Temperatur von 1100°C kam es zu einer Verschiebung, diese jedoch um 0.4 eV hin zu kleineren Bindungsenergien.

Die Abnahme des Au- sowie das komplette Verschwinden des Pt-Signals sind auf Sintereffekte der Au_xPt_{1-x} NP sowie das Einsinken der Au-reichen NP in die SiO_2 -Schicht zurückzuführen. Ein Verdampfungsprozess des Metalls, wie er von Vreede et al. [207] beschrieben wird, ist auszuschließen, da die Schmelztemperatur der NP über 1200°C (vgl. Tabelle 3.1) liegt.

Aus den EDX-Messungen (vgl. Abschnitt 6.2.1) der künstlich gealterten $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP geht der Verlust von Pt aus dem Partikelverbund hervor. ICP-Messungen der künstlich gealterten Modellkatalysatoren (vgl. Abschnitt 4.2.3) ergaben den selben Edelmetallgehalt auf der Trägeroberfläche. Somit können die in Abbildung A.22 sichtbaren großen und vereinzelt auf der SiO_2 -Oberfläche vorliegenden NP als Pt-reiche NP identifiziert werden. Diese Vermutung wird unterstützt durch die Resultate der EDX Messungen der künstlich gealterten Modellkatalysatoren. Hierbei konnten sehr große, nahe zu reine Pt-NP detektiert werden (vgl. Tabelle 4.4). Der Verlust des Pt-Signals resultiert somit aus der Phasensegregation und anschließenden Sintern der Pt-reichen NP auf der SiO_2 -Oberfläche. Aus den Sinterstudien (vgl. Kapitel 5) geht eindeutig hervor, dass nach der künstlichen Alterung von 7 h bei 750°C ledig sehr vereinzelt große Pt-reiche NP vorlie-

gen. Es kann nur ein minimaler Anteil des sich auf der Probenoberfläche befindlichen Platins zur Signalerzeugung beitragen und liegt somit unter der Nachweisgrenze des XPS.

Als Kontrollversuch wurden XPS-Messungen vor und nach der künstlichen Alterung der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf TiO_2 (100) durchgeführt. In Abbildung 6.9 sind REM-Aufnahmen der nanostrukturierten TiO_2 (100) Oberfläche vor und nach der Temperaturbehandlung dargestellt.

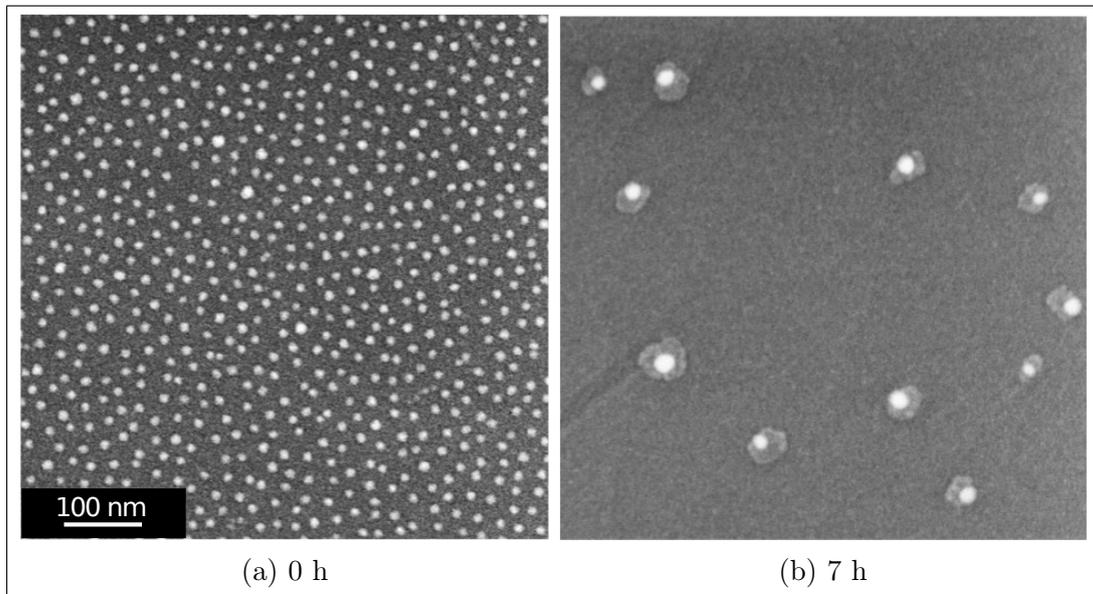


Abbildung 6.9.: REM-Aufnahmen (Inlens-Detektor) von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf TiO_2 (100): a) vor der künstlichen Alterung b) nach 7 h bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).

Die ursprüngliche hexagonale Anordnung der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP geht durch die Temperaturbehandlung komplett verloren und es liegen lediglich deutlich gesinterte Au_xPt_{1-x} NP auf der Probenoberfläche vor. Ausgehend von den Ergebnissen der Sinterstudien in Kapitel 5 lassen sich die Höfe um die großen Au_xPt_{1-x} NP als abwandernde Atomcluster identifizieren. Die Au(4f)- und Pt(4f)-Spektren sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die entsprechenden XPS-Spektren für Ti(2p) und O(1s) sind in Abbildung A.25 und A.26 wiedergegeben.

Die Lage der Au $4f_{7/2} = 84.1$ eV und $4f_{5/2} = 87.8$ eV sowie für Pt $4f_{7/2} = 71.1$ eV und $4f_{5/2} = 74.4$ eV vor der Temperaturbehandlung stimmen mit den Literaturwerten überein. Nach der künstlichen Alterung zeigt sich der Einfluss des Sinterns der ursprünglichen $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf TiO_2 in der Abnahme des Pt- sowie Au-Signales deutlich. Zudem ist eine Verschiebung des Au(4f) Peaks um ca. 1 eV hin zu kleineren Bindungsenergien sichtbar. Diese Verschiebung ist auch in den Ti(2p)- und O(1s)-Spektren sichtbar und

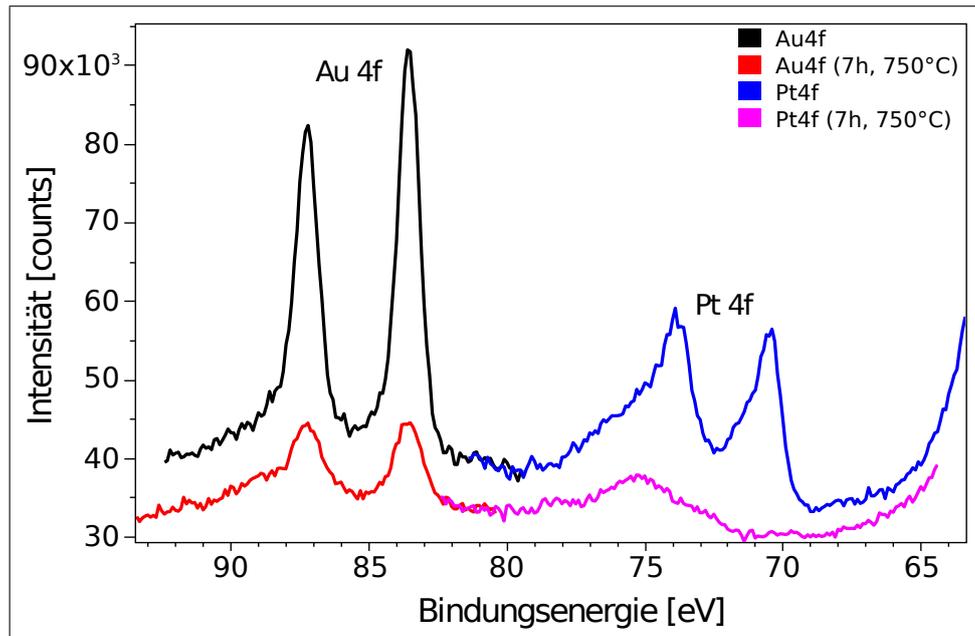


Abbildung 6.10.: XPS Messung an $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf TiO_2 (100): Au(4f) und Pt(4f) Spektren vor und nach 7 h, $750^\circ C$ (unter atmosphärischen Bedingungen).

kann auf die Probenaufladung während der Messung zurückgeführt werden.

Die Substratinteraktion der Au-reichen NP mit SiO_2 ermöglicht die Beobachtung der Phasensegregation der ursprünglichen $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP mittels XPS. Unter den getesteten Bedingungen war der Prozess jedoch deutlich fortgeschritten. Um die Starttemperatur der Phasensegregation von Au_xPt_{1-x} NP auf SiO_2/Si (100) zu bestimmen, wurde eine Temperaturreihe mittels EDX- und XPS-Messungen erstellt. Gewählt wurden hierfür $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP und Temperaturen von $300, 400, 500$ und $600^\circ C$. Die Temperaturbehandlung wurde jeweils unter atmosphärischen Bedingungen für 7 h durchgeführt. Die REM-Aufnahmen der jeweiligen Probe sind in Abbildung 6.11 zusammengestellt. Die ersten sichtbaren Veränderungen der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP können nach der Temperaturbehandlung bei $500^\circ C$ beobachtet werden. Die hexagonale Anordnung der NP bleibt erhalten, wobei es zum deutlichen Wachstum einzelner NP kommt. Es liegen somit Au_xPt_{1-x} NP unterschiedlicher Größen auf der Substratoberfläche vor. Dieses Sinterverhalten ist nach 7 h bei $600^\circ C$ weiter fortgeschritten. Es besteht eine Co-Existenz von vereinzelt großen und vielen kleinen NP, welche noch immer in der ursprünglichen hexagonalen Anordnung vorliegen. Aufgrund der bereits vorgestellten Ergebnisse lassen sich die vereinzelt großen als Pt- und die kleinen als Au-reiche, in die SiO_2 -Schicht eingesunkene NP bestimmen.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den XPS-Messungen wider. In Abbildung 6.12 sind

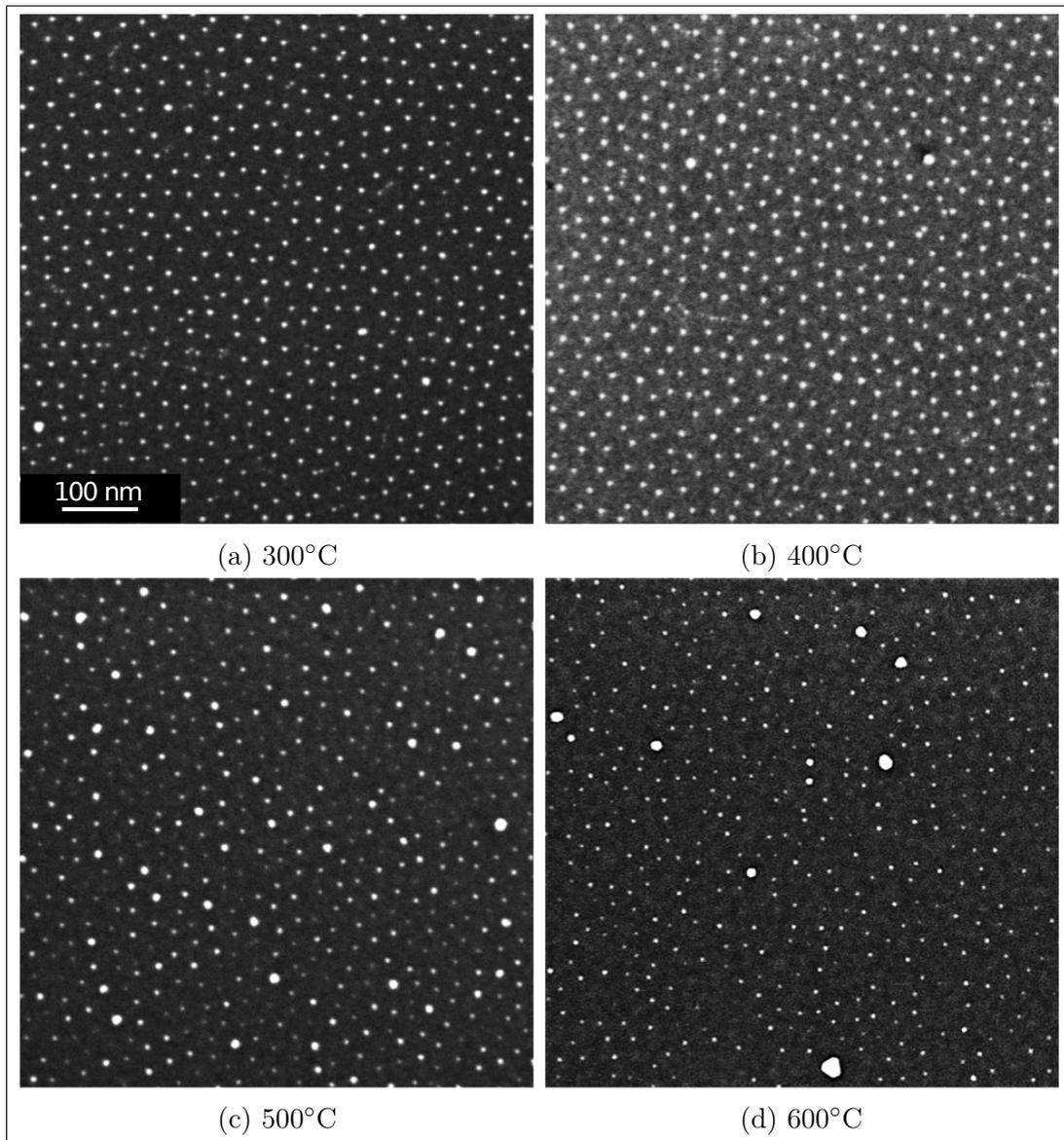


Abbildung 6.11.: REM-Aufnahmen (Inlens-Detektor) von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf $SiO_2/Si(100)$ nach der künstlichen Alterung für 7h bei : a) 300, b) 400, c) 500 und d) 600°C (unter atmosphärischen Bedingungen).

die Au(4f)- und Pt(4f)-Spektren nach dem jeweiligen Temperaturschritt dargestellt. Mit jeder Temperaturerhöhung werden die Pt(4f) Peaks schrittweise kleiner. Eine deutliche Änderung ist zwischen 500 und 600°C zu erkennen. Gleichzeitig geht aus diesen Messungen die kontinuierliche Verschiebung der Au(4f) Peaks hin zu höheren Bindungsenergien hervor. Somit kann der Beginn der Phasensegregation auf eine Starttemperatur von ca. 500°C festgelegt werden. Die zusätzlich auftretenden Signale in dem Bereich von 90 eV sind Satelliten vom Silizium. Die entsprechenden Si(2p)-Spektren sind in Abbildung A.27

wiedergeben.

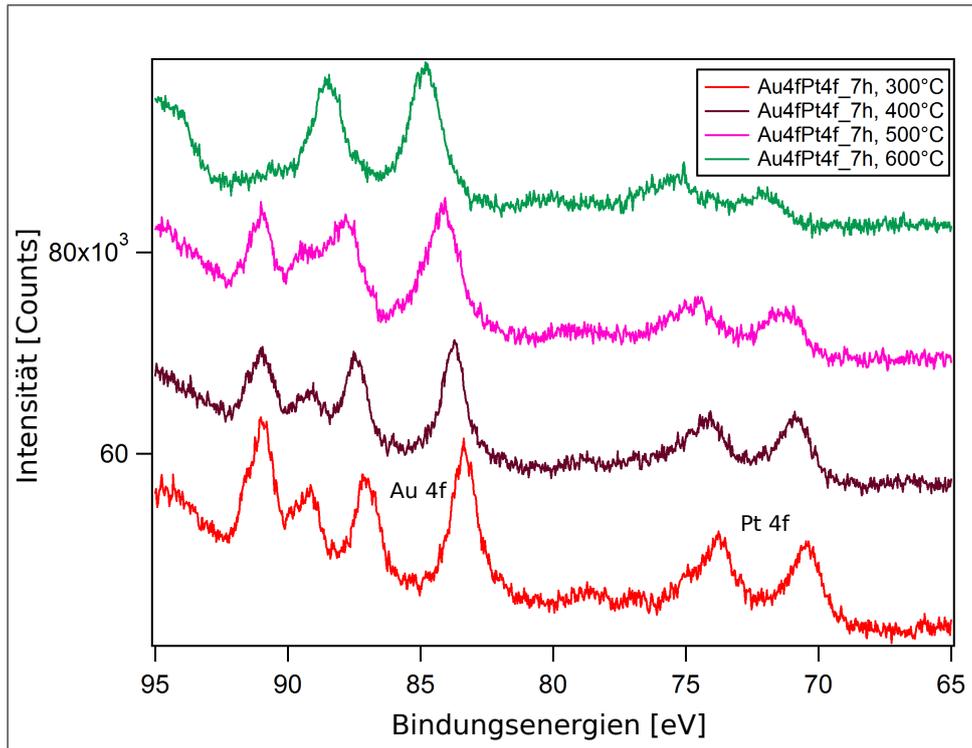


Abbildung 6.12.: XPS Messung an $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf $SiO_2/Si(100)$: Au(4f)- und Pt(4f)- Spektren nach 300, 400, und 600° (unter atmosphärischen Bedingungen).

Zusätzlich wurden EDX Messungen an Querschnitten der jeweiligen Proben durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Gemessen wurden Spektren von einzelnen NP. Angegeben sind jeweils die ermittelten Zusammensetzungen mit höchstem Au- und Pt-Anteil und der gewichtete Fehler. Der Mittelwert über alle gemessenen Zusammensetzungen repräsentiert nicht die ablaufende Prozesse. Bei einer Temperatur von 600° lagen nicht nur NP deutlich abweichender Größen, sondern auch Zusammensetzung vor. Tendenziell waren große NP Pt-reicher und kleinere, eingesunkene NP besaßen einen höheren Au-Anteil.

Tabelle 6.2.: EDX Messungen an $Au_{0.5}Pt_{0.5} \sim 6$ nm auf $SiO_2/Si(7 h)$.

Temperatur [°C]	Au(L)Pt(L) [At.%]	Fehler [At.%]
300	41:59 - 49:51	7,02
400	45:55 - 53:47	9,7
500	51:49 - 63:37	6,1
600	25:75 - 90:10	14,4

Um den Temperaturbereich, in welchem die Phasensegregation eintritt, noch enger ein-

zugrenzen wurden EDX-Messungen nach 7 h bei 550° durchgeführt. Auch hier kam es bereits zur Phasensegregation von Au und Pt in einigen NP, wobei andere nach wie vor in der ursprünglichen Zusammensetzung von 50:50 vorlagen. Besonders deutlich kann der ablaufende Mechanismus mittels eines Linescans über einen NP (vgl. Abbildung 6.13 b)) einer Größe von ca. 5 nm beobachtet werden. Die linke Seite des NP ist Au-reicher wohingegen die rechte Seite einen höheren Pt-Anteil besitzt. In der HAADF-Aufnahme in Abbildung 6.13 a) ist eine Korngrenze im NP schräg zur SiO_2 -Oberfläche sichtbar.

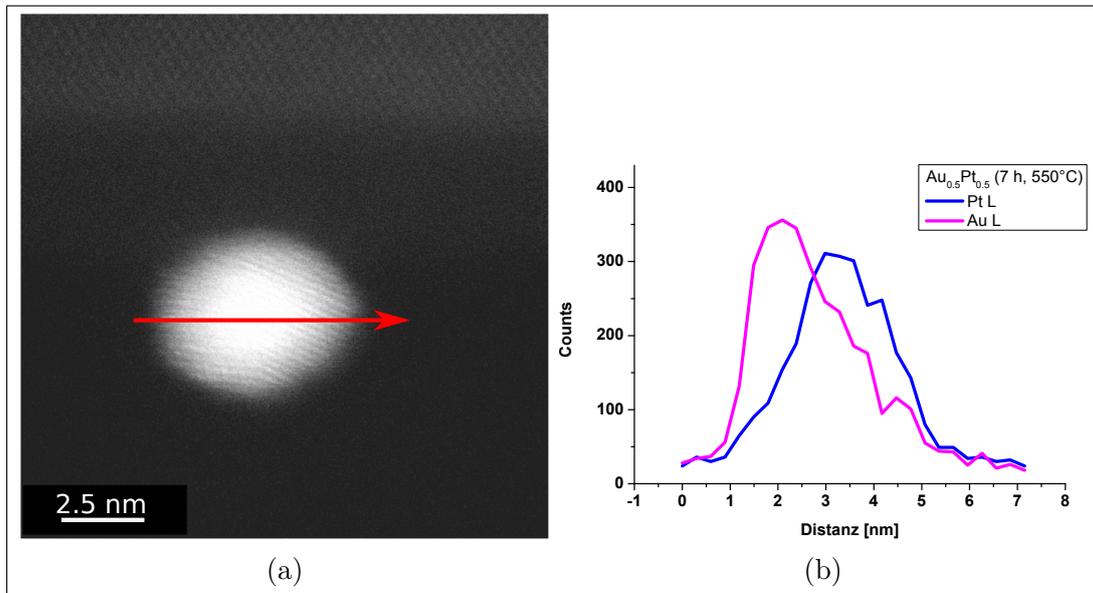


Abbildung 6.13.: a) HAADF-Aufnahmen und b) EDX-Linescan von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf $SiO_2/Si(100)$ nach 7 h bei $550^\circ C$ (unter atmosphärischen Bedingungen).

Der Beginn der Phasensegregation erfolgt demnach in dem Temperaturfenster von $500 - 550^\circ C$ bei einer Temperdauer von 7 h.

6.2.3. Substratinteraktion von Au_xPt_{1-x} NP

Das simultan mit der Phasensegregation auftretenden Einsinken der Au_xPt_{1-x} NP auf $SiO_2/Si(100)$ geht aus den bereits vorgestellten Beobachtungen hervor. Das Phänomen des "Einbettens" oder "Einsinkens" von Au NP in amorphes SiO_2 wurde von in der Literatur von verschiedenen Gruppen beschrieben, wobei der Prozess zum momentanen Zeitpunkt nicht vollständig verstanden ist (vgl. [207, 114, 136, 26]).

Die folgenden Versuche sollen zum weiteren Verständnis des ablaufenden Mechanismus beitragen. Neben der Temperaturabhängigkeit, wird die Interaktion von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP mit unterschiedlichen Substraten und die Ergebnisse eines Langzeitexperimentes von Au_xPt_{1-x} NP auf $SiO_2/Si(100)$ vorgestellt.

Temperatur

Aus den bereits vorgestellten generellen Beobachtungen (Abschnitt 6.2.1) sowie den Tempertest zur Phasensegregation (Abschnitt 6.2.2) ist die Temperaturabhängigkeit der Substratinteraktion zwischen den Au_xPt_{1-x} NP und amorphen SiO_2 bereits ersichtlich. In Abbildung 6.14 sind TEM (HF)-Aufnahmen von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP nach 7 h bei 500 sowie 600°C dargestellt. Ein erster Kontakt der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP mit der wachsenden SiO_2 -Schicht ist bei einer Temperatur von 500°C noch nicht eindeutig zu erkennen. Bei der Temperaturbehandlung von 600°C ist die Interaktion zwischen NP und Substrat in Form von der Verankerung der NP im Substrat jedoch deutlich zu beobachten. Da die HADDF-Aufnahme (Abbildung 6.13 a)) einen bereits eingesunkenen NP in die amorphe SiO_2 -Schicht zeigt, kann die Starttemperatur der Substrat-NP-Interaktion auf einen Temperaturbereich, parallel zum Start der Phasensegregation, von 500 - 550°C gesetzt werden.

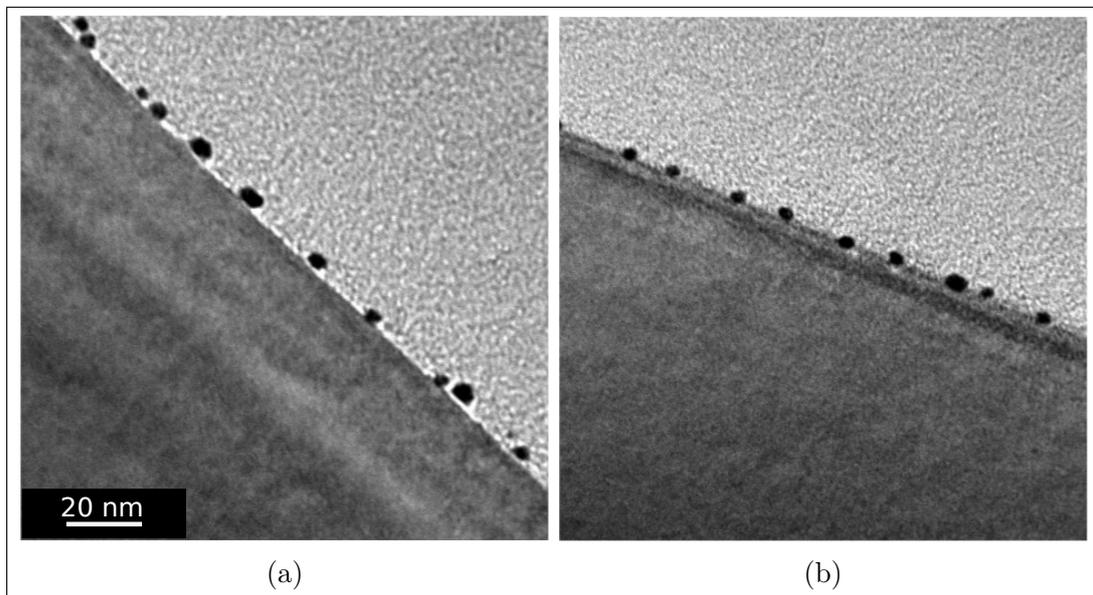


Abbildung 6.14.: TEM-Aufnahmen (HF) von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) nach 7 h bei a) 500 und b) 600°C (unter atmosphärischen Bedingungen).

Substrat

Aus den bisher erlangten Informationen kommt der Verdacht der Korrelation aus SiO_2 -Schichtwachstum und Einsinkprozess der Au_xPt_{1-x} NP auf. Zudem stellt sich die Frage, ob der Einsinkprozess der Au_xPt_{1-x} NP auf amorphes SiO_2 beschränkt ist. Um diesen Vermutungen nach zu gehen, wurden $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf verschiedenen Substraten untersucht. Hierbei wurden die Testbedingungen von 7 h, 750°C unter atmosphärischen

Bedingungen als Rahmenbedingung eingehalten.

Verwendet wurden siliziumhaltige Substrate, wie amorphes SiN_x , monokristallines SiC (6H) und SiO_2 (0001) sowie die siliziumfreien Substrate, Y:ZrO₂ (100) und Al_2O_3 ($1\bar{1}02$). In Abbildung 6.15 sind die Ergebnisse des Tempertests der unterschiedlichen Substrate anhand von REM-Aufnahmen zusammengestellt. Diese Aufnahmen zeigen ein stark unterschiedliches Verhalten der Systeme während der Temperaturbehandlung. Das Verhalten der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf einer amorphen SiN_x -Schicht ist vergleichbar mit dem auf einer amorphen SiO_2 -Schicht. Die ursprünglich hexagonale Anordnung der NP bleibt in weiten Bereichen erhalten. Jedoch sind auch hier die ablaufenden Sinterprozesse der NP sichtbar. Dieses Verhalten der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP zeige sich auch auf SiO_2 (0001) und SiC (6H), wobei die ursprüngliche hexagonale aufgebrochen wird.

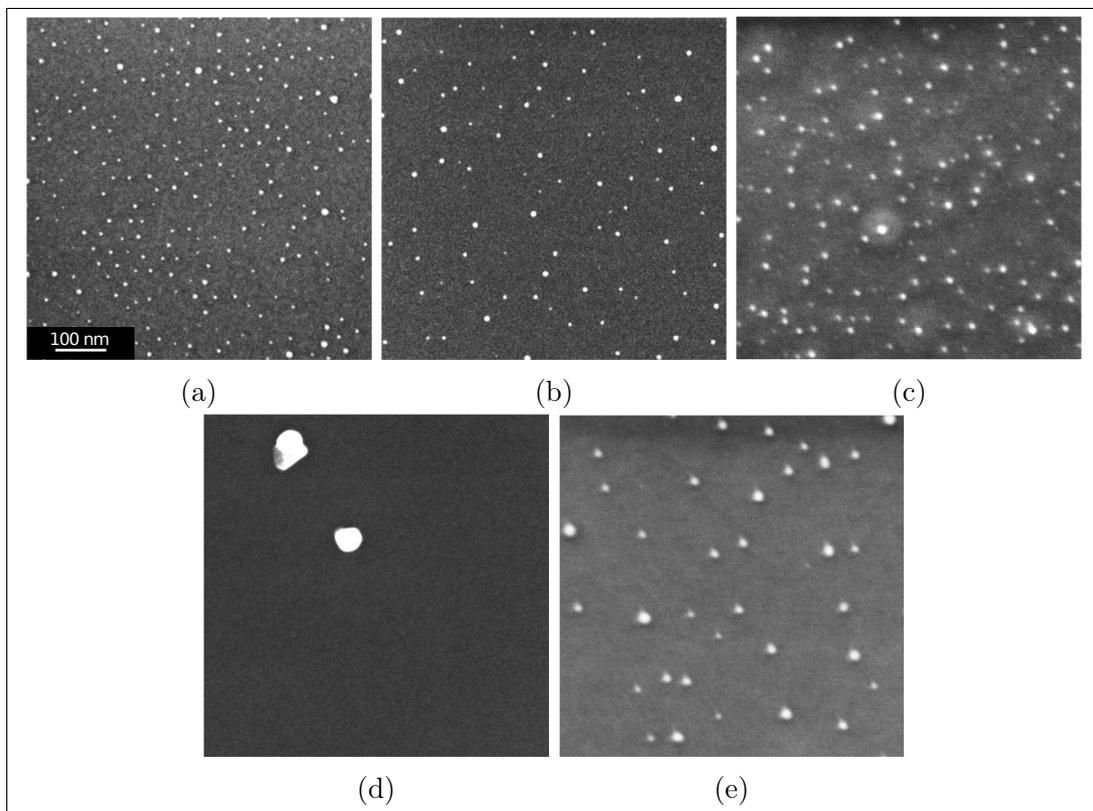


Abbildung 6.15.: REM-Aufnahmen (Inlens) von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) auf: a) $SiN_x/SiO_2/Si$ (100), b) SiO_2 (0001), c) SiC (6H), d) Al_2O_3 ($1\bar{1}02$) und e) Y:ZrO₂ (100).

Ein ausgeprägtes Sinterverhalten, vergleichbar mit der Verwendung von TiO_2 als Substrat (vgl. Abbildung 6.9), zeigen die $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$). Auf der Substratoberfläche lagen lediglich sehr große NP nach der Temperaturbehandlung vor. Dem

gegenüber steht das Verhalten der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf $Y:ZrO_2$ (100). Die aus Sintereffekten resultierende Größenzunahme der NP ist deutlich erkennbar, jedoch liegen die NP verschiedener Größen getrennt voneinander auf dem Substrat vor.

Anhand der TEM-Analyse von Querschnitten der Probe konnten die unterschiedlichen Substratinteraktionen dokumentiert werden (vgl. Abbildung 6.16). Während der Temperaturbehandlung oxidiert die amorphe SiN_x -Schicht und es bildet sich eine dünne SiO_2 -Schicht auf der Oberfläche. Die $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP interagieren mit der wachsenden SiO_2 -Schicht und sinken in diese ein (vgl. Abbildung 6.16 a)). Das Einsinken der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP tritt ebenfalls auf kristallinem SiO_2 (0001)-Oberflächen auf (vgl. Abbildung 6.16 b)). Diese Ergebnisse machen deutlich, dass das Wachstum einer amorphen SiO_2 -Schicht auf Si- und SiN_x -Substraten nicht die Triebkraft des Einsinkprozesses der NP darstellt.

Auch die Oberfläche des monokristallinen SiC (6H) Substrat oxidiert während der Temperaturbehandlung. Jedoch bildet sich hierbei keine planare, homogene SiO_x -Schicht aus. Vielmehr entstehen einzelne SiO_2 -Kristallite, welche die $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP umgeben (vgl. Abbildung 6.16 c)).

Die Interaktion zwischen $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP und den siliziumfreien Substraten gestaltete sich hingegen deutlich anders. Während es bei Al_2O_3 sowie bei TiO_2 zu keiner nachweisbaren Interaktion kam, war dies bei $Y:ZrO_2$ der Fall. Auf diesem Substrat ist die Partikeldichte nach der Temperaturbehandlung deutlich zurückgegangen (vgl. Abbildung 6.15 e)). Dennoch ist die Interaktion der NP mit dem Substrat deutlich sichtbar, die NP sind mit der Oberfläche verankert. Aufgrund der nichtleitenden Eigenschaften von $Y:ZrO_2$ musste die Probe vor der TEM-Analyse mit Kohlenstoff bedampft werden. Sichtbar in der TEM-Aufnahme (vgl. 6.16 d)) ist dieser als dünne, dunkle Schicht über Partikel und Substrat.

Ergänzend wurde auch hier die Phasensegregation der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf den unterschiedlichen Substraten untersucht. Die Phasensegregation der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP lief auf amorphen SiN_x , SiO_2 (0001) und $Y:ZrO_2$ entsprechend zu SiO_2/Si (100) ab. Nach der Temperaturbehandlung besaßen die eingesunken NP einen nahezu reinen Au-Gehalt. Lediglich auf SiC (6H) konnten neben phasensegregierten Au- und Pt-reichen NP auch eindeutig bimetallisch NP gefunden werden. In Abbildung A.30 sind zwei Grenzbeispiele anhand von EDX Linescans dargestellt. Die Oxidation der SiC-Oberfläche und das damit verbunden "Pinnen" der NP wirkt sich hemmend auf die Phasensegregation aus, wobei der betrachte Partikel bezüglich einer ursprünglichen Größe von ~ 6 nm deutlich gewachsen ist.

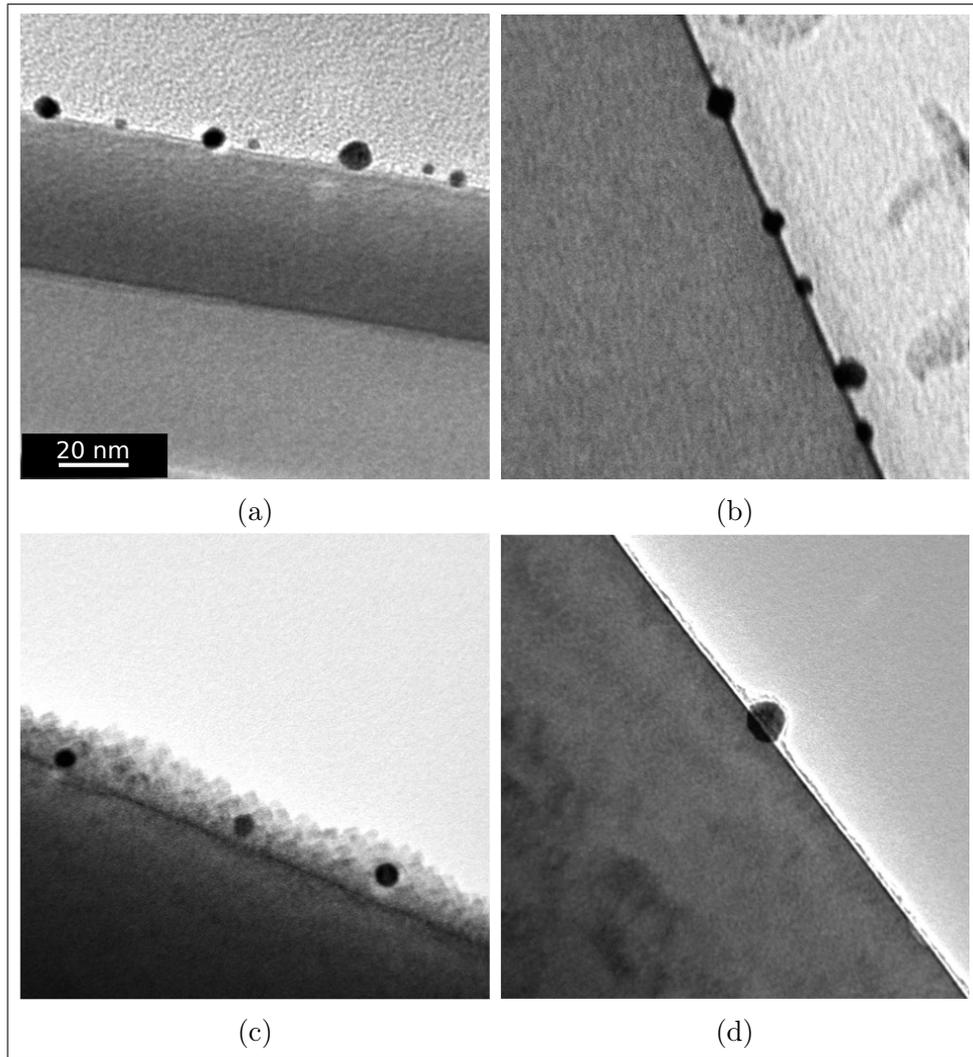


Abbildung 6.16.: TEM (HF)-Aufnahmen von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) auf: a) $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100), b) SiO_2 (0001), c) SiC (6H) und d) Y:ZrO_2 (100).

Um den hemmenden Effekt einer, die NP umgebenden SiO_x -Schicht auf deren Bewegung und Phasensegregation zu untersuchen, wurden $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf SiO_2/Si (100) Wafer synthetisiert und im Anschluss mit 100 nm SiO_x besputtert (vgl. Abbildung 6.17). Verwendet wurde hierfür die FMK-Sputteranlage (Eigenbau) mit einem Basisdruck von 5×10^{-7} mbar.

Nach der Temperaturbehandlung von 7 h bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) kam es zu einer Bewegung der NP in die aufgebraute SiO_x -Schicht, welche anhand der TEM-Analyse von Probenquerschnitten nachvollzogen werden kann (vgl. Abbildung 6.18). Bei der Herstellung der Querschnittpräparate müssen diese gedünnt werden, um für den Elektronenstrahl durchlässig zu sein. Die TEM (HF)-Aufnahme 6.18 a) zeigt

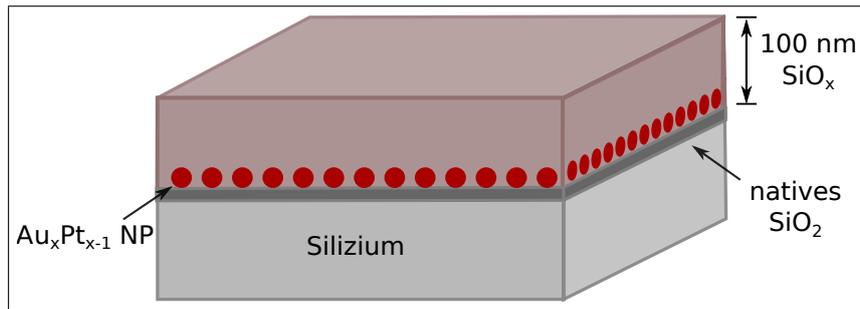


Abbildung 6.17.: Schematische Darstellung der Mehrschichtprobe: Au_xPt_{1-x} NP auf SiO_2/Si (100) und bedeckt mit SiO_x -Schicht (100nm).

eine relativ dicke Probenstelle. Dies ermöglicht die Kontrolle der Partikelbewegung unter Berücksichtigung der gesamten aufgetragenen SiO_x -Schicht. Diese ist im Bild durch den roten Pfeil markiert. Die ursprüngliche Linie, auf welcher sich die NP vor der Temperaturbehandlung befanden, ist aufgebrochen. Tendenziell erfolgt die Bewegung in die nachträglich aufgetragene SiO_x -Schicht und nicht in die native SiO_2 -Schicht des Siliziumwafers. Ein Grund hierfür könnte die geringere Dichte der SiO_x -Schicht sein, wodurch der Transport von Materie erleichtert wird. Wie die Bewegung der NP in der Schicht jedoch abläuft bleibt unklar, da keine Pfade im Substrat erkennbar sind.

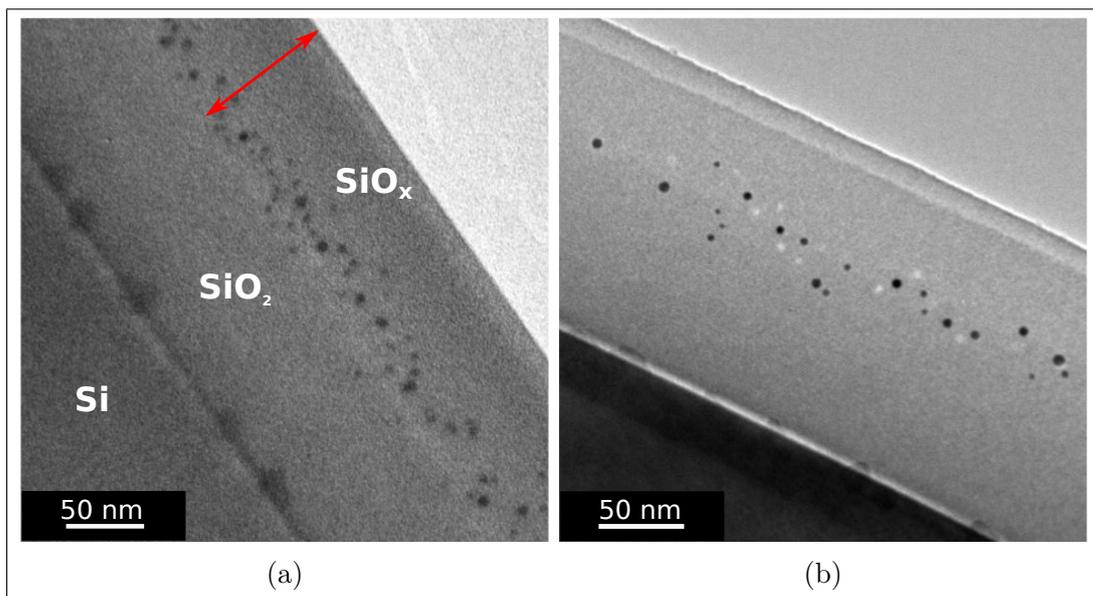


Abbildung 6.18.: TEM (HF)-Aufnahmen von $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) und bedeckt mit 100 nm SiO_x nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen): Übersichtsbild an einer a) dicken und b) dünne Probenstelle.

Zur Kontrolle der Phasensegregation wurden EDX Messungen durchgeführt. Hierbei konnten neben einigen phasensegregierten auch NP in nahezu ursprünglicher Zusammen-

setzung gefunden werden. Die aufgebrauchte SiO_x -Schicht hemmte somit die Neigung der Au_xPt_{1-x} NP zur Phasensegregation, verhinderte diese jedoch nicht. Die Zusammensetzungen der in Abbildung A.31 dargestellten NP sind in Tabelle A.9 zusammengefasst.

Langzeitexperiment

Die bestehende Interaktion zwischen Au_xPt_{1-x} NP und SiO_2 wurde anhand der bereits vorgestellten Experimente veranschaulicht. Diese zeigten das Einsinken der NP in die SiO_2 - bzw. die Bewegung dieser innerhalb einer SiO_x -Schicht. Ausgehend von diesen Beobachtungen stellt sich die Frage nach dem Langzeitverhalten der Au_xPt_{1-x} NP auf der nativen SiO_2 -Schicht eines Silizium Wafers. Lechner [114] berichtete über das nahezu vollständige Einsinken der Au_xPt_{1-x} NP nach 7 Tagen bei $750^\circ C$. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde ein Langzeitexperiment für 70 Tage bei $750^\circ C$ unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Hierzu wurden reine Au NP und $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf $SiO_2/Si(100)$ sowie zu Vergleich reine Au NP auf $SiN_x/SiO_2/Si(100)$ untersucht.

Exemplarisch für alle Zusammensetzungen sind in Abbildung 6.19 die vorher/nachher REM-Aufnahmen der mit reinen Au NP strukturierten Substratoberflächen dargestellt. Nach der Temperaturbehandlung für 70 d bei $750^\circ C$ sind deutlich Löcher auf beiden Substratoberflächen zu erkennen. Ganz vereinzelt liegen Au NP (vgl. Aufnahme 6.19 b)) auf der SiO_2 -Schicht vor bzw. an den Ränder der Löcher auf der ursprünglichen SiN -Schicht (vgl. Aufnahme 6.19 d)) sind metallische Ansammlungen zu finden.

Die TEM und HRTEM (HF)-Aufnahmen der Probenquerschnitte in Abbildung 6.20 zeigen das tiefe Eindringen der Au NP in die wachsende SiO_2 -Schicht, wobei diese Tunnel einer Länge von ca. 50 nm in der Schicht hinterlassen. Die Ausbildung von Substaterhöhungen um die entstehenden Tunnel, wie diese bei der Interaktion von Au NP und SiO_2 in der Literatur beschrieben wird (vgl. [207]), können nicht festgestellt werden. Die Geometrie der Tunnel ist nicht exakt gerade, wie aus der HRTEM-Aufnahmen hervorgeht. Die Au NP sind vollständig kristallin. Der hier abgebildete Au NP besitzt eine Korngrenze, sodass lediglich ein Teil der Netzebenen im Bild sichtbar sind.

Die Au NP auf $SiN_x/SiO_2/Si(100)$ zeigen ein davon abweichendes Verhalten. Während die Oberfläche der SiN_x -Schicht oxidiert, graben sich die Au NP in die SiN_x -Schicht ein und hinterlassen in der sich bildenden SiO_2 -Schicht eine Öffnung. Die den Partikel umgebende SiN_x -Schicht scheint beschleunigt zu oxidieren. Im weiteren Verlauf dringen einzelne Au NP bis auf die darunterliegende SiO_2 -Schicht vor. Alle Au NP hinterlassen in der SiN_x -Schicht eine konusförmige Vertiefung mit einem zur Oberfläche geöffneten Tunnel.

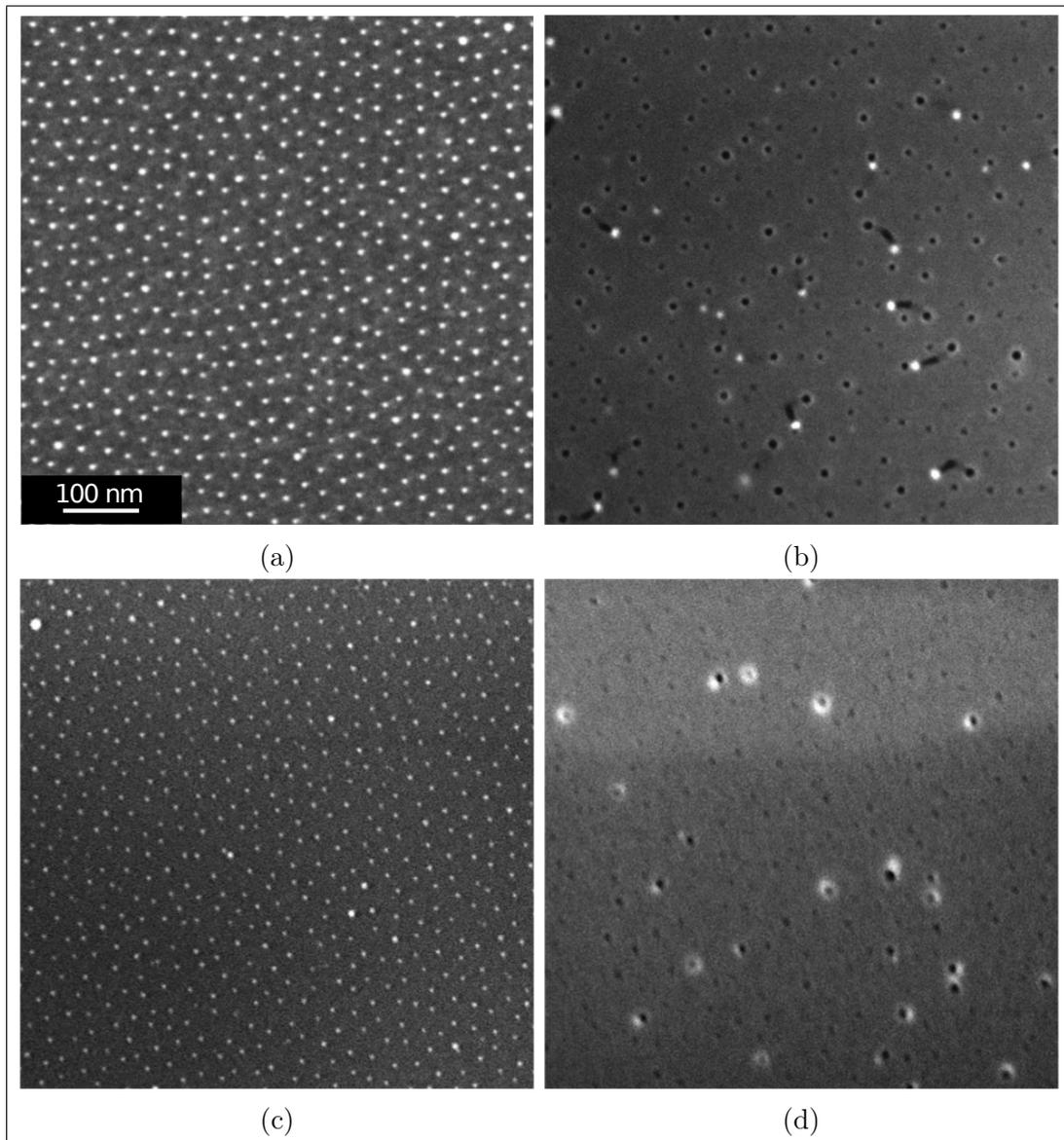


Abbildung 6.19.: REM-Aufnahmen (Inlens) von Au NP (~ 6 nm) auf $SiO_2/Si(100)$ a) vor und b) nach sowie auf $SiN_x/SiO_2/Si(100)$ c) vor und d) nach 70 Tagen, $750^\circ C$ (unter atmosphärischen Bedingungen).

Zusätzlich wurden auch $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf $SiO_2/Si(100)$ unter den gleichen Bedingungen getestet. In Abbildung A.32 sind TEM-Aufnahmen des Probenquerschnitts dargestellt. Diese Aufnahmen zeigen NP unterschiedlicher Eindringtiefe und Größe. Zudem ist die Geometrie aller entstanden Tunnel unterschiedlich. Es hat jedoch den Anschein, dass größere NP schneller in das Substrat vordringen als kleinere.

Zur Kontrolle der Phasensegregation wurden EDX Messungen durchgeführt. Nach dieser Temperaturbehandlung konnte kein Pt in den NP gefunden werden. Alle gemessenen NP

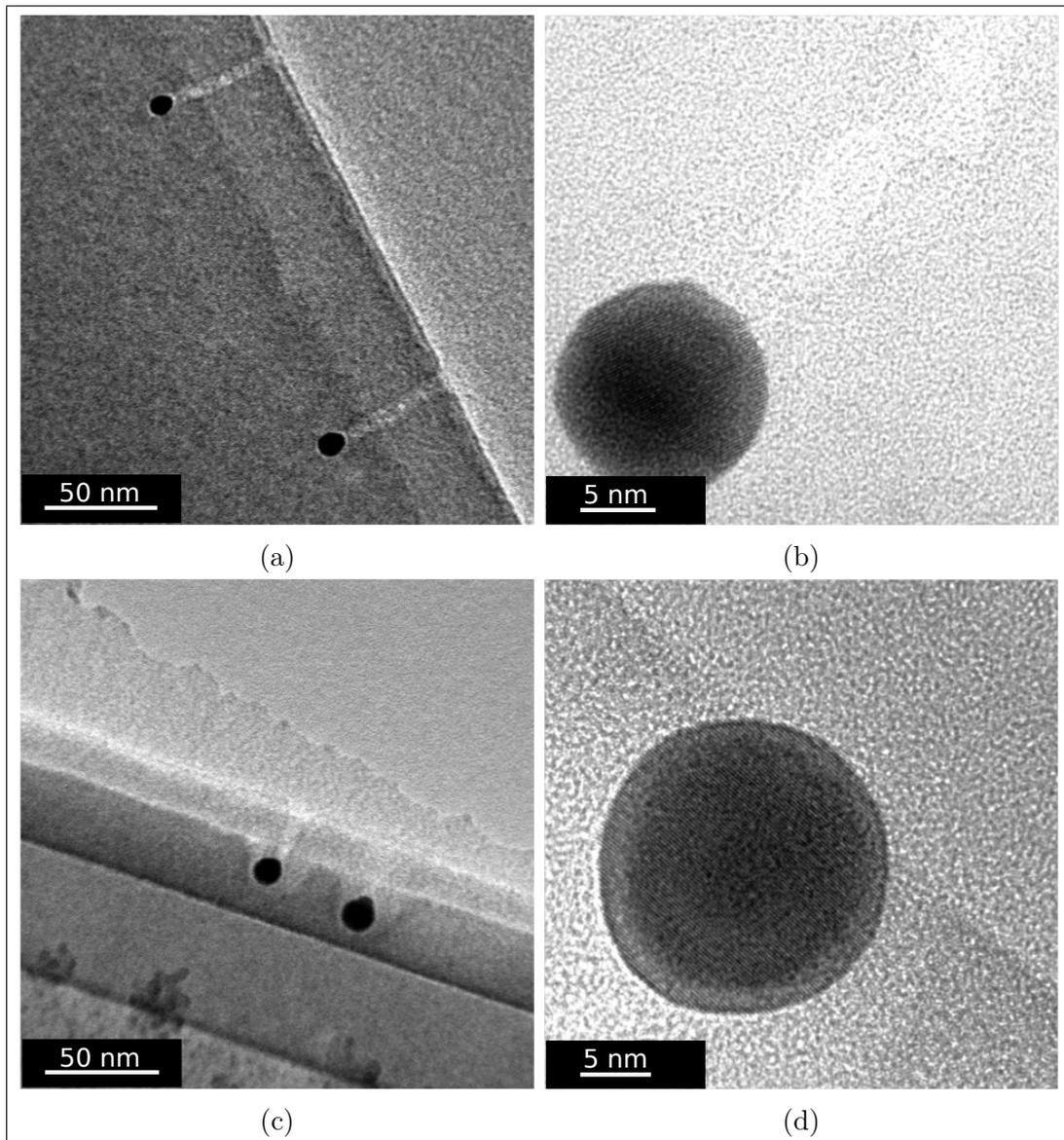


Abbildung 6.20.: TEM- und HRTEM-Aufnahmen (HF) von Au NP (~ 6 nm) auf SiO₂/Si (100): a) TEM und b) HRTEM sowie auf SiN_x/SiO₂/Si (100) c) TEM und d) HRTEM, nach 70 Tagen bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).

bestanden ausschließlich aus reinem Au. Der Pt-Verlust wirkt sich jedoch nicht auf die Größe der nun reinen Au NP aus. Vielmehr konnten deutlich vergrößerte NP gefunden werden. Eine Anreicherung der NP mit Si-Atomen unter der Bildung eines Goldsilizid wäre aufgrund des niedrigschmelzenden Eutektikums von Au-Si denkbar, konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.

6.2.4. Einfluss der Atmosphäre

Um den Einfluss des Sauerstoffes, welcher sich deutlich auf die Sintergeschwindigkeit von Pt sowie Au NP auswirkt (vgl. Kapitel 5), auf die auftretende Phasensegregation von Au und Pt in Au_xPt_{1-x} NP sowie die Substratinteraktion dieser zu untersuchen, wurde die künstliche Alterung unter H_2 - und N_2 -Atmosphäre sowie unter Vakuum (7 h, $750^\circ C$) durchgeführt. Hierzu wurden wiederum $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP ~ 6 nm auf SiO_2/Si (100) verwendet.

Wasserstoff

Nach der künstlichen Alterung unter H_2 -Atmosphäre sind keine deutlichen Veränderungen, wie eine sinterbedingte Größenänderungen der $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP auf SiO_2/Si (100) erkennbar (vgl. Abbildung 6.21 a)). Auch in der TEM-Aufnahme des Probenquerschnittes sind lediglich geringe Größenvariationen der NP zu entdecken. Es kommt, aufgrund des fehlenden Sauerstoffes, zu keinem erheblichen Wachstum der nativen SiO_2 -Schicht des Siliziumwafers. Dennoch sind die NP an der dünnen nativen Schicht verankert, es kommt jedoch nicht zu einem Vordringen der Au_xPt_{1-x} NP durch die native SiO_2 -Schicht in den Si-Kristall.

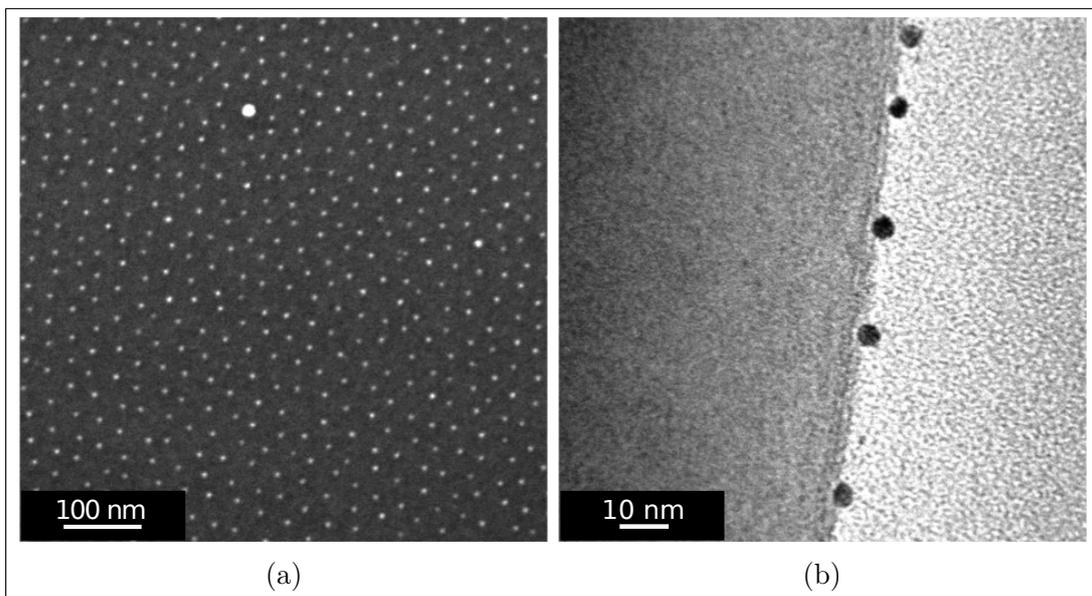


Abbildung 6.21.: a) REM-Aufnahme (Inlens) und b) TEM (HF)-Aufnahmen von Au NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) für 7 h, $750^\circ C$ unter H_2 -Atmosphäre.

Zur Kontrolle der Zusammensetzung der ursprünglichen $Au_{0.5}Pt_{0.5}$ NP wurden wiederum EDX Messungen durchgeführt. Diese Ergebnisse ergaben einen deutlichen Verlust des Au-Anteils in den NP. Bei diesen Messungen konnten NP mit Größenvariationen von 3 -

7 nm gefunden werden. Die kleinen NP besaßen tendenziell einen höheren Pt-Anteil als die größeren NP. In Tabelle 6.3 sind die repräsentativen Ergebnisse von 5 verschiedenen Partikeln zusammengestellt.

Tabelle 6.3.: EDX Messungen (Einzelspektren) von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5} \sim 6$ nm auf SiO_2/Si (100) nach 7 h, 750°C unter H_2 -Atmosphäre.

Nummer	Au L [At. %]	Pt L [At. %]	Fehler [At. %]	Partikelgröße [nm]
1	13	87	7,7	4
2	6	94	7,3	3
3	25	75	6,9	6
4	23	77	4,9	5
5	40	60	6,6	7

Das Auftreten der Phasensegregation von Au und Pt unter H_2 -Atmosphäre wurde in der Literatur beispielsweise von Wanjala et al. [212] bei kohlenstoffgeträgerten AuPt NP untersucht. Durch das hier verwendete SiO_2/Si (100) als Trägermaterial kommt es bei den hohen Temperaturen während der Behandlung zu einer Verankerung an dem Substrat.

Stickstoff

Da der Hauptanteil der Luft aus N_2 besteht, wurde dieses in reiner Form als Atmosphäre für die künstliche Alterung von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP auf Si_2/Si (100) herangezogen.

Nach der künstlichen Alterung für 7 h bei 750°C sind deutliche Größenänderungen einzelner der ursprünglichen $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP zu verzeichnen (vgl. Abbildung 6.22 a)). Die hexagonale Anordnung bleibt dabei komplett erhalten. Dieses Ergebnis zeigt sich auch in der TEM-Aufnahme des Probenquerschnittes (vgl. Abbildung 6.22 b)). Es liegt somit eine Co-Existenz von vielen kleinen und wenigen großen NP vor.

Auch an dieser Probe wurden EDX Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Einzelspektren von 5 repräsentativen NP sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt.

Die Partikelgrößen der gemessenen NP variierten zwischen 5 - 14 nm. Die kleinen NP (5 - 6 nm) besaßen einen deutlich erhöhten Pt-Anteil, wobei die großen NP (11 - 14 nm) einen hohen sowie beinahe reinen Au-Anteil aufwiesen.

Im Hinblick auf die Interaktion der nun phasensegregierten NP mit der nativen SiO_2 -Schicht kann keine Ausbildung von Kontaktstellen beobachtet werden. Auch die großen, Au-reichen NP liegen lediglich mit geringem Kontakt auf der SiO_2 -Oberfläche auf (vgl. Abbildung 6.22 b)). Unter reiner N_2 -Atmosphäre kommt es somit zu keiner Interaktion zwischen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP und der nativen SiO_2 -Schicht.

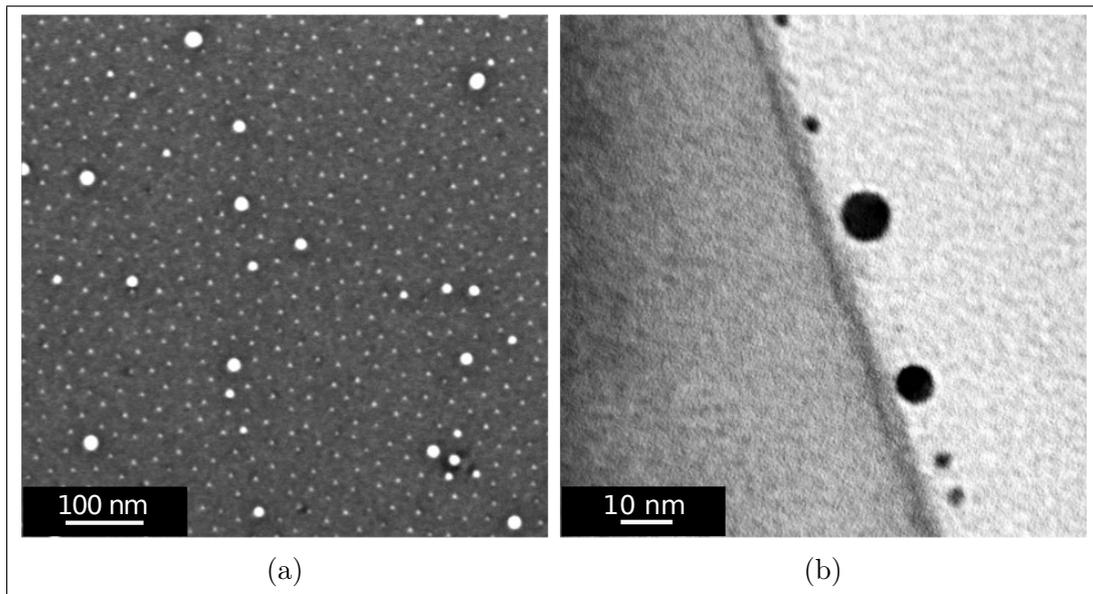


Abbildung 6.22.: a) REM-Aufnahme (Inlens) und b) TEM-Aufnahmen (HF) von Au NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) für 7 h, 750°C unter N_2 -Atmosphäre.

Tabelle 6.4.: EDX Messungen (Einzelspektren) von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5} \sim 6$ nm auf SiO_2/Si (100) nach 7 h, 750°C unter N_2 -Atmosphäre.

Nummer	Au L [At.%]	Pt L [At.%]	Fehler [At.%]	Partikelgröße [nm]
1	20	80	1,5	6
2	21	79	2,8	5
3	32	68	2,7	6
4	84	16	4,3	12
5	96	4	4,2	14

Vakuum (Langzeitexperiment)

Aus den Sinterstudien in Kapitel 5 geht hervor, dass unter Vakuum alle Prozesse deutlich verlangsamt ablaufen. Somit wurde das Langzeitexperiment unter Vakuum für 70 Tage bei 750°C mit $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP auf SiO_2/Si (100) wiederholt. Nach dieser Temperaturbehandlung befinden sich auf der Substratoberfläche viele sehr kleine, hexagonal angeordnete und wenige sehr große, regellos verteilte NP (vgl. Abbildung 6.23 a)). Die TEM (HF)-Aufnahme von dem Probenquerschnitt zeigt das entsprechende Resultat (vgl. Abbildung 6.23 b)). Somit liegt eine Co-Existenz von sehr kleinen (ca. 2 nm) und sehr großen (20 - 50 nm) Partikeln auf der Substratoberfläche vor.

Zur Kontrolle der ablaufenden Phasensegregation wurden entsprechende EDX Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Einzelspektren von 5 repräsentativen NP sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt.

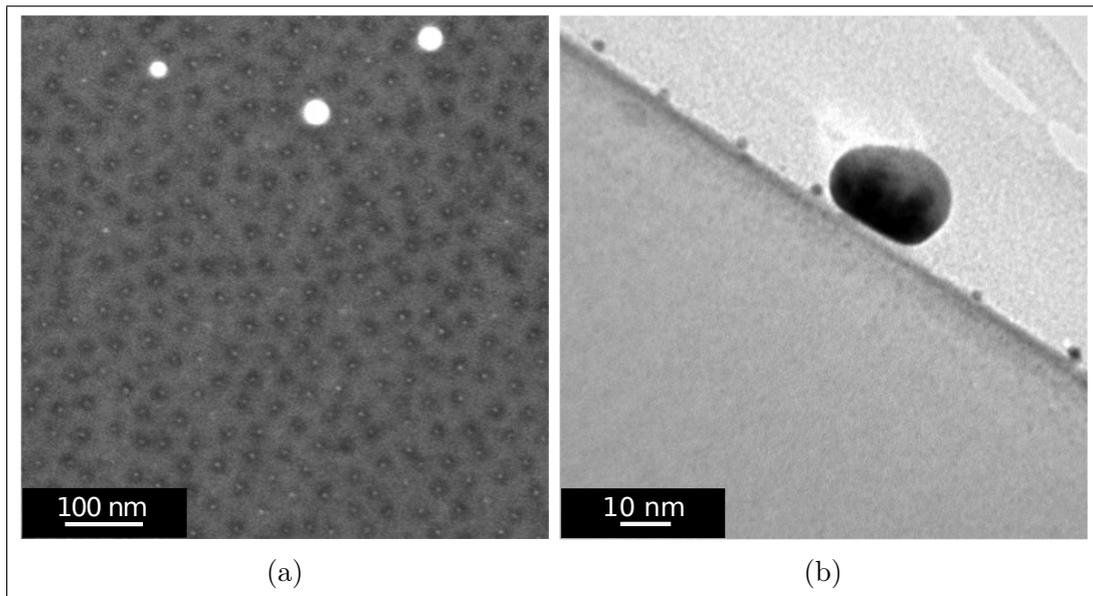


Abbildung 6.23.: a) REM-Aufnahme (Inlens) und b) TEM-Aufnahmen (HF) von Au NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) für 70 d, 750°C unter Vakuum.

Tabelle 6.5.: EDX Messungen (Einzelspektren) von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5} \sim 6$ nm auf SiO_2/Si (100) nach 70 d, 750°C unter Vakuum.

Nummer	Au L [At.%]	Pt L [At.%]	Fehler [At.%]	Partikelgröße [nm]
1	100	-	10,9	29
2	100	-	12,8	41
3	80	20	5,3	23
4	-	100	4,5	2
5	7	93	2,4	3

Die nahezu vollständige Phasensegregation konnte anhand dieser Messungen beobachtet werden. Die sehr kleinen (ca. 2 nm) NP, welche nach der Temperaturbehandlung auf dem Substrat in der noch immer in der ursprünglichen hexagonalen Anordnung vorlagen, bestehen aus reinem bzw. hohen Pt-Anteilen. Die sehr großen (20 - 50 nm), regellos auf der Oberfläche verteilten NP dagegen besaßen einen sehr hohen, nahezu reinen Au-Anteil.

Anhand der TEM-Aufnahmen kann keine Ausbildung von Kontaktstellen zwischen Au-reichen NP und der nativen SiO_2 -Schicht des Siliziumwafers gefunden werden.

6.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Einflüsse von Temperatur, Atmosphäre sowie dem Trägermaterial auf die Phasensegregation sowie eine mögliche Substratinteraktion bimetal-

lischer $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ und monometallischer Au NP untersucht.

Die Temperaturabhängigkeit der Phasensegregation unter atmosphärischen Bedingungen von Au und Pt Atomen in $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ ("Alloy-Struktur") auf SiO_2/Si (100) und TiO_2 (100) konnten anhand von XPS-, EDX-Messungen und HADDF-Aufnahmen aufgezeigt werden. Bezogen auf eine Dauer von 7 h trat demnach die Phasensegreaction bei einer Temperatur von 500 - 550°C ein. Hierbei kam es bei höheren Temperaturen (750°C) zur nahezu vollständigen Entmischung unter Bildung Au- und Pt-reicher NP auf dem Substrat. Die in der Literatur für AuPt NP als thermodynamisch stabilste Form beschriebene Kern-Schalen-Struktur konnte nicht gefunden werden. Die Betrachtung des Systems Au-Pt erfolgte in den theoretischen Studien ohne den Einfluss des Substrates (vgl. [223, 52, 211]). Experimentelle Studien zur temperaturabhängigen Phasensegregation bimetallischer NP zeigten hingegen die Entstehung von heterodimeren Strukturen aus ursprünglichen "Alloy"- und Kern-Schalen-Strukturen (vgl. [29, 132]). Somit blieb die Grenzfläche zwischen Au-reicher und Pt-reicher Seite der NP erhalten.

Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete Bildung Au-reicher und Pt-reicher NP, d.h. die nahezu vollständige Eliminierung der Au/Pt-Grenzfläche, muss demnach eine Funktion des Substrates (hier SiO_2) sein. Das Au-Pt Phasendiagramm (vgl. Abbildung 3.2) weist im makroskopischen eine große Mischungslücke auf, die Wechselwirkungen von Au- und Pt-Atomen ist daher schwach. Im Gegensatz dazu stehen die prinzipiell starken Wechselwirkung von Au- und Pt- mit Si-Atomen. Im Phasendiagramm von Au-Si wird dies besonders durch das tiefe Eutektikum bei 363°C und $18,6 \pm 0,5$ At.% Silizium sichtbar (vgl. Abbildung A.28) [154]. Im Phasendiagramm Pt-Si werden diese durch die Ausbildung unterschiedlicher intermetallischer Phasen mit drei eutektischen Systemen demonstriert (vgl. Abbildung A.29) [197]. Die Verankerung der Au-reichen NP an der SiO_2 -Schicht während der Temperaturbehandlung unter atmosphärischen Bedingungen kann somit als Ursache der vollständigen Entmischung und Erzeugung von Au- und Pt-reichen NP auf der SiO_2 -Oberfläche angeführt werden.

Die Experimente zur Beobachtung der Interaktion zwischen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP und unterschiedlichen Trägermaterialien zeigten eindeutig, dass die Präsenz von SiO_2 für das Eindringen bzw. das Verankern der NP notwendig ist. Gleichzeitig auftretende Phänomene wie Phasensegregation und Sinterung der NP konnten ebenfalls in allen Experimenten beobachtet werden.

Zusammenfassend kann der Ablauf des Einsinkens der Au-reichen NP unter atmosphärischen Bedingungen wie folgt beschrieben werden: Lokal kommt es beim Beginn der Tem-

peraturbehandlung zu Phasensegregation und damit zu ablaufenden Sintermechanismen, welche zur Bildung von Au- und Pt-reichen NP auf der Substratoberfläche führen. Gleichzeitig kommt es zur thermischen Oxidation siliziumhaltiger Substrate und damit zu der Bildung sowie dem Wachstum einer SiO_2 -Schicht, mit Ausnahme bei SiO_2 (0001). Die Au-reichen NP bilden Kontaktstellen mit der SiO_2 -Oberfläche aus. Mit steigender Dauer der Temperaturbehandlung dringen die schlussendlich reinen Au NP immer weiter in das Substrat vor. Dabei hat es den Anschein, dass es zu einer Volumenzunahme einzelner NP während des Prozesses kommt. Denkbar wäre eine Anreicherung der Au NP mit Siliziumatomen während des Eindringens in die Schicht. Des Weiteren fiel auf, dass größere NP tendenziell weiter in die SiO_2 -Schicht eingedrungen waren als kleinere. Als ein möglicher Mechanismus wäre das durch die Anwesenheit von Au aktivierte Aufbrechen der Si-O-unter der Bildung von Au-Si-Bindungen denkbar. Der von Vreede et al. [207] vorgeschlagene Prozess, der Porenbildung durch kontinuierliche Au-Verdampfung ist im Hinblick auf die hier erlangten Erkenntnisse unzureichend. Besonders die Interaktion der Au NP mit einer amorphen SiN-Schicht wirft neue Fragen im Verständnis des Mechanismus auf. Auch im Fall von Y:ZrO₂ ist es fraglich, auf welche Weise es zu der Interaktion zwischen Au-reichem NP und Substrat kommt. In der Literatur wurde im Zusammenhang mit dem SMSI-Effekt über die Einkapselung von Pd NP von CeO₂:ZrO₂ berichtet, wobei das Substrat über den Partikel wächst [193]. Jedoch weichen diese Beobachtungen von den hier beschriebenen experimentellen Ergebnissen ab.

Die Atmosphäre bei der Temperaturbehandlung wirkt sich entscheidend auf die ablaufenden Prozesse der Phasensegregation sowie Substratinteraktion der $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP auf SiO_2/Si (100) aus. Unter Abwesenheit von Luftsauerstoff dreht sich der Mechanismus der Phasensegregation im Vergleich zur Temperaturbehandlung unter atmosphärischen Bedingungen um. Die Phasensegregation trat unter H_2 -, N_2 -Atmosphäre sowie Vakuum ebenfalls ein, dies jedoch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und resultierender Größenverteilung der Au- und Pt-reichen NP auf dem Substrat. Durch die Abwesenheit des Luftsauerstoffes waren die Sintervorgänge der Pt-reichen NP deutlich gehemmt (vgl. Kapitel 5.5). Dies erklärt u.a. die Erhaltung der ursprünglichen hexagonalen Anordnung der NP auf dem Substrat. Hingegen war die Diffusion der Au-Atome auch unter H_2 -, N_2 -Atmosphäre sowie im Vakuum über die Substratoberfläche möglich. Hieraus resultierten große, auf der Substratoberfläche scheinbar regellos verteilte reine bzw. Au-reiche NP. Eine Interaktion, in Form von entstehenden Kontaktstellen, der phasensegregierten NP mit der nativen SiO_2 -Schicht konnte lediglich unter H_2 -Atmosphäre beobachtet werden. Unter N_2 -Atmosphäre sowie Vakuum war die Ausbildung von Kontaktstellen zwischen

den NP und Substrat nicht auffindbar.

Das kontroverse Verhalten der phasensegregierten $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP im Bezug auf die bei der Temperaturbehandlung verwendete Atmosphäre, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Ein möglicher Erklärungsansatz geht jedoch aus den grundsätzlichen Unterschieden zwischen Au und Pt hervor. Bezogen auf den makroskopischen Festkörper besitzt Pt gegenüber Au eine höhere Reaktivität. Dies ermöglicht u.a. den Einsatz von Pt-Festkörperoberflächen in katalytischen Anwendungen, wie der CO-Oxidationsreaktion [1, 25]. Demgegenüber steht das inerte Verhalten von Au als Festkörper. Der generelle Einfluss der Atmosphäre sollte somit für Pt im Vergleich Au deutlich höher sein. Die Reaktivität ist abhängig von den in der Gasphase befindlichen Molekülen. Demnach dürfte Pt in Vakuum und N_2 - im Gegensatz zu H_2 - und vor allem einer oxidativen Atmosphäre eine entsprechend geringe Reaktivität zeigen. Besonders unter Anwesenheit von Sauerstoff kommt es, wie bereits in Kapitel 5 erläutert, bedingt durch die Bildung von PtO_x -Clustern zu einer rapiden Sinterung von Pt NP. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den hier vorliegenden experimentellen Ergebnissen wider. Eine Sinterung der durch die Phasensegregation der $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP erzeugten Pt-reichen NP auf der SiO_2 -Oberfläche erfolgte unter H_2 -Atmosphäre gehemmt, jedoch deutlich sichtbar in oxidativer Atmosphäre. Dem gegenüber steht das Sinterverhalten der erzeugten Au-reichen NP auf der SiO_2 -Oberfläche. Unter Vakuum (Langzeitexperiment) sowie N_2 -Atmosphäre kam es zu einem deutlichen, scheinbar regellosen Wachstum Au-reicher NP auf der Substratoberflächen. Hingegen war unter Luftsauerstoff deutlich und unter H_2 -Atmosphäre gehemmt das Eindringen Au-reicher NP in die amorphe SiO_2 -Schicht zu verzeichnen. Aus den Sinterexperimenten unter reiner Sauerstoffatmosphäre (vgl. Abschnitt 5.5.3) geht die gegenüber Pt beschleunigte Sinterneigung von Au hervor, welche durch die generell schwächere interatomare Au-Au gegenüber Pt-Pt Bindung begründet werden kann [159]. In diesen Experimenten konnte kein Einsinken der Au NP in die amorphe SiO_2 -Schicht beobachtet werden.

Ebenfalls stellt sich die Frage nach den Wechselwirkungen der Metalle mit amorphen SiO_2 . Komiyama et al. [109] fand anhand von XPS-Messungen unterschiedlicher metallischer Partikel auf amorphen SiO_2 eine deutlich stärkere Interaktion von Pt gegenüber Au, Ag oder Pd zu SiO_2 . Dies wird durch die Arbeit von Yu et al. [230] durch die Ermittlung einer negativen Grenzflächenenergie für Pt NP auf amorphen SiO_2 bei Temperaturen ab ca. 500°C unterstützt. Beide Studien betrachteten die Systeme im Vakuum. Diese Ergebnisse können somit als Erklärung der Resultate des Langzeitexperimentes unter Vakuum herangezogen werden. Während die Pt-reichen NP über den Zeitraum der Temperaturbehandlung in der ursprünglichen quasihexagonalen Anordnung verweilten, kam es zur

bereits beschriebene Sinterung von der Au-reichen NP auf der Oberfläche. Dieses Verhalten kehrte sich in oxidativer Atmosphäre um und es kam zum Eindringen der Au-reichen in die SiO₂-Schicht sowie zur Sinterung der Pt-reichen NP auf der SiO₂-Oberfläche.

Unter Berücksichtigung der Sinterexperimente von Pt und Au NP in reiner O₂-Atmosphäre (vgl. Abschnitt 5.5.3) entsteht die Frage nach der Rolle des Sauerstoffpartialdrucks. Generell wurde in allen Experimenten zur Reduzierung der Komplexität der Experimente Atmosphärendruck eingestellt (mit Ausnahme der unter Vakuum getemperten Proben). Unter reiner O₂-Atmosphäre kam es zur deutlichen Sinterung der Au NP auf der SiO₂-Oberfläche und es konnte kein Eindringen der NP beobachtet werden. Der Anteil von Sauerstoff in einer trockenen Atmosphäre (1013 mbar Luftdruck) liegt bei etwa 21%. Der Sauerstoffdruck in reiner O₂-Atmosphäre war in den Experimenten somit etwa 5 mal so hoch. Diese Druckerhöhung genügte, um die Sinterung der Au NP energetisch dem Prozess des Eindringens in die SiO₂-Schicht vorzuziehen.

Auf dem Weg zum Verständnis der Interaktion zwischen Au_xPt_{1-x} NP und SiO₂ konnten wichtige Informationen durch die durchgeführten Experimente erlangt werden. Mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Analysemethoden konnte die Grenzflächenchemie zwischen Au NP und Substrat jedoch nicht vollständig entschlüsselt werden. Die Anwendung von Atomsondentomographie könnte in diesem Fall zu neuen Erkenntnissen, vor allem bezüglich der Frage einer entstehenden Goldsilizidphase, führen. Die entsprechenden Experimente befinden sich derzeit in der Planungsphase. Ebenfalls wären Versuche unter Atmosphären mit unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken interessant, um die Grenze zwischen Substratinteraktion und Sinterung der Au NP als Funktion des Sauerstoffeinflusses weiter zu charakterisieren.

7. Zusammenfassung & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit stand das thermische Verhalten von mono- und bimetallichen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP, welche mittels mizellarer Block-Copolymer Nanolithographie (BCML) synthetisiert wurden, im Fokus. Die mono- und bimetallichen NP wurden im Hinblick auf die drei Bereiche 1) katalytische Aktivität in der CO-Oxidation, 2) thermisch bedingte Alterung durch auftretende Sinterprozesse sowie 3) Interaktion mit unterschiedlichen Trägermaterialien untersucht. Diese Bereiche wirken sich maßgeblich auf die Einsatzmöglichkeiten von geträgerten Edelmetallkatalysatoren aus.

Die Anwendung von BCML zur Synthese der mono- und bimetallichen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP in einer quasi-hexagonalen Anordnung auf dem Substrat, ermöglicht es nicht nur NP definierter Größe und interpartikulärer Abstände auf dem Träger herzustellen, sondern auch die Zusammensetzung bimetallicher $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP gezielt zu variieren. Die bimetallichen NP weisen eine ungeordnete atomare Verteilung ("Alloy"-Struktur) auf. $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP verschiedener Größen ($\sim 4 - 10$ nm) und interpartikulärer Abstände konnten im Rahmen dieser Arbeit auf diversen planaren und mesoporösen Trägermaterialien synthetisiert und unter den oben genannten Fragestellungen charakterisiert werden.

Einführend in diese Arbeit wurde die katalytische Aktivität der mono- und bimetallichen $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP (~ 6 nm) in der CO-Oxidationreaktion getestet. Hierzu wurden $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP verschiedener Zusammensetzungen auf mesoporösen SiO_2 -Pulver synthetisiert. Die Modellkatalysatoren wiesen jeweils eine Metallbeladung von etwa 0.2 Gew. % ($0.2\text{Gew.}\% \text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{SiO}_2$) auf. Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen ergaben für den reinen Pt-Modellkatalysator die höchste Aktivität in der CO-Oxidation, wohingegen der reine Au-Modellkatalysator unter den Testbedingungen katalytisch inaktiv war. Die katalytische Leistung der bimetallichen Modellkatalysatoren korrelierte mit dem Au-Anteil in den NP. Alle Modellkatalysatoren, mit Ausnahme des reinen Au-Modellkatalysators, wiesen nach der Aktivierung eine stabile Aktivität auf. Die hier erreichten Werte der T_{50} -Temperaturen der Pt- und $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Modellkatalysatoren lagen im Bereich publizierter T_{50} -Temperaturen für geträgerte Pt-Katalysatoren. Dies demonstriert, wie mit hoher Reproduzierbarkeit gezielt die Eigenschaften der NP unter Verwendung von BCML als

Synthesemethode regelbar sind. Neben dem Einsatz von Au und Pt sind auch weitere Nanolegierungen mittels BCML realisierbar. Die systematische Einstellung der Zusammensetzung und damit der Eigenschaften von bimetallic NP macht die BCML zu einer verlässlichen und leistungsfähigen Synthesemethode.

Zur Überprüfung der thermischen Belastbarkeit und Stabilität der Modellkatalysatoren wurden diese einem "Stresstest" für 7 h bei 750°C unter atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt und im Anschluss bezüglich ihrer Aktivität in der CO-Oxidationsreaktion erneut getestet. Alle Modellkatalysatoren besaßen nach der Temperaturbehandlung im Vergleich zum Ausgangszustand geringere Aktivitäten und zeigten eine schnelle Deaktivierung. Der reine Pt/SiO₂ Modellkatalysator besaß eine niedrigere, jedoch stabile katalytische Aktivität. Die strukturelle Untersuchung der Modellkatalysatoren mittels TEM und EDX zeigte eine Zunahme der mittleren Größe der Au_xPt_{1-x} NP aufgrund von Sintereffekten sowie die Phasensegregation von Au- und Pt-Atomen der bimetallic NP. Die strukturellen Veränderungen aufgrund der thermischen Alterung der Au_xPt_{1-x} NP führten zur Verschlechterung bzw. Deaktivierung des Katalysators.

Im Anschluss wurden die Phänomene der thermisch bedingten Alterung mono- und bimetallic NP im Detail untersucht. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte aufgeteilt nach Sinterverhalten sowie Phasensegregation und Substratinteraktion der mono- und bimetallic NP.

Die Untersuchung und Charakterisierung der ablaufenden Sintermechanismen von monometallic Pt, Pd und Au sowie bimetallic Au_{0,05}Pt_{0,95} NP erfolgte durch AFM-Höhenmessungen mittels der Erstellung von Partikelgrößenverteilungen (PGV) sowie REM-Aufnahmen. Ziel der Experimente war es, die Einflüsse von Temperatur, Zeit und Substrat sowie der Atmosphäre auf das Sinterverhalten der metallischen NP aufzuzeigen. Gemeinsamkeiten zu den in der Literatur beschriebenen Sinter-Modellen, Ostwald-Reifung (OR) bzw. Partikelmigration und Koaleszenz (PMK), konnten aufgezeigt und erörtert werden.

Während der einführenden Grundexperimente konnte das Entstehen bimodaler PGV der Pt und Pd NP, durch die Generierung sehr kleiner NP und dem anschließend dominierenden Reifungsprozess einzelner großer NP beobachtet werden. Der Einfluss des Substrates ließ sich durch die beschleunigten Sintervorgänge der NP auf Al₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02) und Y:ZrO₂ (100) im Vergleich zu SiO₂ (0001) erkennen. Anschließende Kurzzeit-Experimente ermöglichten die Beobachtung der beginnenden Sintervorgänge zum einen anhand von monodispersen NP und zum anderen unter Verwendung einer künstlich generierten bi-

modalen PGV. Die quasi-hexagonale Anordnung der NP auf der Substratoberfläche unterstützte dabei die visuelle Verfolgung der ablaufenden Prozesse.

Durch die Prozesskombination von BCML und Elektronenstrahlolithographie (EBL) wurde eine neue Möglichkeit zur Beobachtung der Sintervorgänge metallischer NP mit Vorteilen von ex- und in-situ Experimenten vorgestellt. Durch die Erzeugung metallischer NP in definierten Feldern (Kantenlänge: 200 - 500 nm) auf dem Substrat ist es möglich exakt dieselben NP vor und nach der Temperaturbehandlung (beispielsweise atmosphärischen Bedingungen) zu charakterisieren. Hiermit konnte das Wachstum einzelner Pt und $\text{Au}_{0.05}\text{Pt}_{0.95}$ NP unter Eliminierung anderer NP auf SiO_2/Si (100) in Kurzzeit-Experimenten beobachten werden. Zusätzlich konnte der positive Effekt von Au auf die Sinterstabilität von Pt-basierten NP auf SiO_2/Si (100) aufgezeigt werden. Der Au-Anteil von nur 5 % erniedrigte die Sinterneigung der Pt-basierten NP, sodass die gehemmten Sintervorgänge schrittweise nachvollzogen werden konnten.

Des Weiteren wurden die Einflüsse der Atmosphäre, im Besonderen die von Sauerstoff, auf das Sinterverhalten von metallischen NP aufgezeigt. Unter atmosphärischen Bedingungen und reinem Sauerstoff wurden Sintervorgänge der Pt NP innerhalb kurzer Zeit bei 750°C beobachtet und resultierten in einer deutlichen Vergrößerung der PGV. Unter Vakuum hingegen waren diese deutlich gehemmt und traten erst ab Temperaturen von $1000 - 1150^\circ\text{C}$ auf. Neben Pt wurden auch Au NP unter reiner Sauerstoffatmosphäre untersucht. Hier konnte ein, im Vergleich zu den Pt NP, beschleunigter Sinterprozess der Au NP beobachtet werden. Die generell starke Sinterneigung der Au und Pt NP unter Sauerstoff wird in der Literatur mit der Bildung von Metalloxidclustern begründet. Deren Transport verläuft, verglichen mit reinen Metallclustern, beschleunigt über die Substratoberfläche.

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse ist die Kombination von OR und PMK als auftretender Sintermechanismus der metallischen NP anzunehmen. Das Auftreten von OR konnte direkt beobachtet werden. Die Erzeugung von sehr kleinen NP während des Sinterns und deren Verhalten auf der Substratoberfläche macht das Auftreten von PMK während der Temperaturbehandlung sehr wahrscheinlich.

Abschließend wurde das thermische Verhalten geträgerter bimetallischer $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP im Hinblick auf die Phasensegregation von Au- und Pt-Atomen sowie einer möglichen Substratinteraktion mittels REM, (HR)-TEM, EDX sowie XPS untersucht. Hierbei wurden Zusammenhänge zwischen den beiden Phänomenen und deren Abhängigkeiten von Temperatur, Zeit und Atmosphäre aufgezeigt. Im Mittelpunkt standen $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP auf SiO_2/Si (100) und eine Temperaturbehandlung unter atmosphärischen Bedingungen.

Ab einem Temperaturbereich von ca. 500°C setzt die Segregation von Au- und Pt-Atomen ein, welche sich in REM-Aufnahmen durch auftretende Sintereffekte und in XPS-Spektren durch ein kontinuierlich abfallendes Pt-Signal mit ansteigender Temperatur zeigte. Mittels EDX-Messungen war es schließlich möglich die Starttemperatur der Phasensegregation auf den Bereich zwischen 500 - 550°C weiter einzuschränken. In diesem Temperaturbereich kann ebenfalls das beginnende Einsinken Au-reicher NP mit der SiO₂-Schicht beobachtet werden.

Das simultan zur Phasensegregation bimetallischer AuPt NP auftretende "Einsinken" Au bzw. Au-reicher NP SiO₂/Si (100) wurde ebenfalls untersucht. XPS-Messungen der Probenoberfläche zeigten eine Verschiebung der Au(4f) Peaks um +0,7 eV, welche auf die Bildung einer Au-Si-Verbindung durch die Interaktion zwischen NP und Substrat hindeutet. Um der Frage nach dem Einfluss des Substrates näher zu kommen, wurden Au_{0,5}Pt_{0,5} NP auf verschiedenen siliziumhaltigen Substraten, SiC (6H), SiO₂ (0001) und SiN_x/SiO₂/Si (100), sowie Al₂O₃ (1 $\bar{1}$ 02) und Y:ZrO₂ (100) untersucht. Auf allen siliziumhaltigen Substraten sowie Y:ZrO₂ kam es zu einer Interaktion mit den NP während der Temperaturbehandlung. Das Wachstum einer amorphen Oxidschicht auf den Substraten als treibende Kraft für das Einsinken der Au NP scheidet somit aus.

Das Langzeitverhalten der Au_xPt_{1-x} NP auf SiO₂/Si (100) wurde anhand einer Temperaturbehandlung von 70 Tagen bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) untersucht. Reine Au sowie ursprüngliche Au_{0,5}Pt_{0,5} NP drangen hierbei ca. 50 nm tief in die thermisch oxidierte SiO₂-Schicht des Siliziumwafers ein und hinterließen zur Oberfläche hin geöffnete Tunnel. Die Symmetrien der Tunnel variierten. Zudem wiesen die NP durchschnittlich eine deutliche Volumenzunahme auf. Mittels EDX-Messungen war kein Pt in den tief eingesunkenen NP mehr detektierbar. Dies bedeutet, dass eine vollständige Phasensegregation der Au_{0,5}Pt_{0,5} NP vor dem gänzlichen Einsinken der NP in die SiO₂-Schicht erfolgte. Die Volumenzunahme könnte aus der Anreicherung der Au NP mit Si-Atomen resultieren, was jedoch nicht eindeutig belegt werden konnte. Als Referenztest erfolgte der Langzeitversuch mit Au NP auf SiN_x/SiO₂/Si (100) unter den gleichen Bedingungen. Hierbei oxidierte der obere Bereich der SiN_x-Schicht zu SiO₂ und die Au NP drangen ebenfalls bis zu 50 nm in die SiN_x-Schicht ein. Gleichzeitig konnte wiederum eine deutliche Volumenzunahme der Au NP beobachtet werden.

Abschließend wurde der Einfluss der Atmosphäre auf den Verlauf der Phasensegregation sowie eine mögliche Substratinteraktion der Au_{0,5}Pt_{0,5} NP auf SiO₂/Si (100) durch Experimente unter H₂- und N₂-Atmosphäre (7 h) sowie Vakuum im Langzeittest (70 Tage) bei einer Temperatur von 750°C kontrolliert. In allen Fällen kam es zur Phasensegregation der Au_{0,5}Pt_{0,5} NP unter der Entstehung Au- und Pt-reicher NP. Wiederum spielte

Sauerstoff eine entscheidende Rolle. Unter der Anwesenheit von Luftsauerstoff kommt es, bedingt durch das Einsinken der Au-reichen NP in die amorphe SiO₂-Schicht, zu einer Verankerung dieser und der Sinterung Pt-reicher NP auf der Oberfläche. Unter Vakuum hingegen konnte keine Interaktion von Au und SiO₂ detektiert werden. Aufgrund der unter Vakuum generell deutlich stärkeren Wechselwirkungen von Pt mit SiO₂ im Vergleich zu Au mit SiO₂ und der darüber hinaus stärkeren Sinterneigung von Au NP, kommt es nach der Phasensegregation der Au_{0,5}Pt_{0,5} NP zu einer Sinterung des Au-Anteils und dem Verbleiben der nun nahezu reinen, sehr kleinen Pt NP in der ursprünglichen quasi-hexagonalen Anordnung auf der SiO₂-Oberfläche. Eine Interaktion Au-reicher NP mit der SiO₂-Schicht kann lediglich nach der Temperaturbehandlung unter atmosphärischen Bedingungen sowie deutlich gehemmt unter H₂-Atmosphäre durch die Ausbildung von Kontaktstellen beobachtet werden.

Der Stellenwert der Analyse und Charakterisierung des thermischen Verhaltens von metallischen NP mit dem Ziel robuste, hocheffektive und stabile Katalysatoren zu erzeugen, wird anhand der hier vorgestellten Ergebnisse deutlich. Die thermisch bedingten Eigenschaftsänderung der mono- und bimetalischen NP aufgrund von Sinterereffekten, Phasensegregation und einer Interaktion mit dem Trägermaterial konnte durch die durchgeführten Experimente untersucht und charakterisiert werden. Besonders die Rolle von Sauerstoff im Bezug auf die Sintergeschwindigkeit, Einsatztemperatur und den Ablauf weiterer Prozesse, wie der Interaktion der Au bzw. Au-reichen NP mit dem Substrat, ging aus diesen Studien hervor.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Analysemethoden zur Charakterisierung von Sintervorgängen metallischer NP auf planaren Substraten ermöglichen die Betrachtung verschiedenster Systeme. Besonders die Prozesskombination aus BCML und EBL ist eine leistungsstarke und vielseitige Methode zur Beobachtung und Charakterisierung von Sinterverläufen metallischer NP, welche die Vorteile von in- und ex-situ Experimenten vereint. Anhand der Ergebnisse dieser Modellsysteme kann daraufhin, angepasst an die jeweiligen Bedingungen einer katalytischen Reaktion, die Sinterereigenschaften metallischer NP nachvollzogen und ein fundamentales Verständnis zur Verbesserung der thermischen Eigenschaften der NP aufgebaut werden. Anhand der experimentell erlangten Daten wird die Erstellung von mathematischen Modellen, welche die Sintervorgänge vorhersagen können, ermöglicht.

Auch der Einfluss des Trägermaterials auf die Leistung eines Katalysators muss berücksichtigt werden ("Strong-Metal-Support-Interaction", SMSI-Effekt). Es wurde gezeigt, welche Abhängigkeit die Phasensegregation bimetalischer und das Einsinken Au-

reicher NP in die SiO₂-Schicht von Temperatur, Atmosphäre sowie dem verwendeten Substrat besitzen. Zukünftige Arbeiten könnten beispielsweise durch die Anwendung von Atomsondentomographie (engl. "Atom Probe Tomography", APT) weitere Informationen über die Grenzflächenchemie von eingesunkenen Au NP und SiO₂ erlangen. Im Hinblick auf die Nutzung der Substratinteraktion zwischen Au NP und SiO₂ in katalytischen Prozessen ist die Verankerung sehr kleiner Au NP, welche sehr gute Eigenschaften in der niedrigtemperatur CO-Oxidation zeigen, denkbar. Die Verwendung dieser sehr kleinen Au NP war bislang aufgrund der geringen thermischen Stabilität limitiert. Die Verankerung dieser in einer, bezogen auf die Größe der NP, sehr dünnen amorphen SiO₂-Schicht würde den Einsatz der nun vor Agglomeration geschützten Au NP auch bei höheren Temperaturen ermöglichen.

Das Verständnis der thermisch bedingten Veränderungen metallischer NP und dessen Umsetzung auf das Katalysator-Design ist notwendig zur Erzeugung hoch effektiver, stabiler und ökonomischer Katalysatoren.

Literaturverzeichnis

- [1] ACKERMANN, M. ; PEDERSEN, T. ; HENDRIKSEN, B. ; ROBACH, O. ; BOBARU, S. ; POPA, I. ; QUIROS, C. ; KIM, H. ; HAMMER, B. ; FERRER, S. u. a.: Structure and reactivity of surface oxides on Pt (110) during catalytic CO oxidation. In: *Physical review letters* 95 (2005), Nr. 25, S. 255505
- [2] ADAMOWSKA, M. ; DA COSTA, P. : Structured Pd/ γ -Al₂O₃ Prepared by Washcoated Deposition on a Ceramic Honeycomb for Compressed Natural Gas Applications. In: *Journal of Nanoparticles* (2014)
- [3] AIZENBERG, J. ; BRAUN, P. V. ; WILTZIUS, P. : Patterned colloidal deposition controlled by electrostatic and capillary forces. In: *Physical review letters* 84 (2000), Nr. 13, S. 2997
- [4] ALAYOGLU, S. ; ALIAGA, C. ; SPRUNG, C. ; SOMORJAI, G. : Size and shape dependence on Pt nanoparticles for the methylcyclopentane/hydrogen ring opening/ring enlargement reaction. In: *Catalysis letters* 141 (2011), Nr. 7, S. 914–924
- [5] ALLOYEAU, D. ; MOTTET, C. ; RICOLLEAU, C. : *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*. Springer Science & Business Media, 2012
- [6] AMELINCKX, S. ; DYCK, D. van ; LANDUYT, J. van ; TENDELOO, G. van: *Handbook of Microscopy, Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry. Methods II*. John Wiley & Sons, 2008
- [7] AN, K. ; SOMORJAI, G. A.: Nanocatalysis I: Synthesis of Metal and Bimetallic Nanoparticles and Porous Oxides and Their Catalytic Reaction Studies. In: *Catalysis Letters* 145 (2015), Nr. 1, S. 233–248
- [8] ASTRUC, D. ; LU, F. ; ARANZAES, J. R.: Nanopartikel als regenerierbare Katalysatoren: an der Nahtstelle zwischen homogener und heterogener Katalyse. In: *Angewandte Chemie* 117 (2005), Nr. 48, S. 8062–8083
- [9] AYDIN, D. ; SCHWIEDER, M. ; LOUBAN, I. ; KNOPPE, S. ; ULMER, J. ; HAAS, T. L. ; WALCZAK, H. ; SPATZ, J. P.: Micro-Nanostructured Protein Arrays: A

- Tool for Geometrically Controlled Ligand Presentation. In: *Small* 5 (2009), Nr. 9, S. 1014–1018
- [10] BAI, C. ; LIU, M. : Von der Chemie zur Nanowissenschaft–mehr als nur eine Frage der Größe. In: *Angewandte Chemie* 125 (2013), Nr. 10, S. 2742–2747
- [11] BALETTO, F. ; MOTTET, C. ; FERRANDO, R. : Growth of three-shell onionlike bimetallic nanoparticles. In: *Physical review letters* 90 (2003), Nr. 13, S. 135504
- [12] BANSMANN, J. ; KIELBASSA, S. ; HOSTER, H. ; WEIGL, F. ; BOYEN, H.-G. ; WIEDWALD, U. ; ZIEMANN, P. ; BEHM, R. : Controlling the interparticle spacing of Au-salt loaded micelles and Au nanoparticles on flat surfaces. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 20, S. 10150–10155
- [13] BARTHOLOMEW, C. H.: Sintering kinetics of supported metals: perspectives from a generalized power law approach. In: *Studies in surface science and catalysis* 88 (1994), S. 1–18
- [14] BARTHOLOMEW, C. H.: Mechanisms of catalyst deactivation. In: *Applied Catalysis A: General* 212 (2001), Nr. 1, S. 17–60
- [15] BATES, F. S.: Polymer-polymer phase behavior. In: *Science* 251 (1991), Nr. 4996, S. 898–905
- [16] BATES, F. S. ; FREDRICKSON, G. H.: Block copolymer thermodynamics: theory and experiment. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 41 (1990), Nr. 1, S. 525–557
- [17] BELL, A. T.: The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. In: *Science* 299 (2003), Nr. 5613, S. 1688–1691
- [18] BELLONI, J. ; MOSTAFAVI, M. ; REMITA, H. ; MARIGNIER, J.-L. ; DELCOURT, M.-O. : Radiation-induced synthesis of mono-and multi-metallic clusters and nanocolloids. In: *New Journal of Chemistry* 22 (1998), Nr. 11, S. 1239–1255
- [19] BENEDETTI, A. ; FAGHERAZZI, G. ; PINNA, F. ; RAMPAZZO, G. ; SELVA, M. ; STRUKUL, G. : The influence of a second metal component (Cu, Sn, Fe) on Pd/SiO₂ activity in the hydrogenation of 2, 4-dinitrotoluene. In: *Catalysis letters* 10 (1991), Nr. 3-4, S. 215–223

- [20] BERKÓ, A. ; ULRYCH, I. ; PRINCE, K. : Encapsulation of Rh nanoparticles supported on TiO₂ (110)-(1 × 1) surface: XPS and STM studies. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), Nr. 18, S. 3379–3386
- [21] BESENBACHER, F. ; LORENSEN, H. ; HORCH, S. ; LAEGSGAARD, E. ; STENSGAARD, I. ; JACOBSEN, K. ; NØRSKOV, J. ; HELVEG, S. : Oxygen adsorption on Pt (110)-(1 × 2): new high-coverage structures. In: *Surface Science(Netherlands)* 430 (1999), Nr. 1
- [22] BINDER, W. H. ; SACHSENHOFER, R. ; STRAIF, C. J. ; ZIRBS, R. : Surface-modified nanoparticles via thermal and Cu (I)-mediated “click” chemistry: generation of luminescent CdSe nanoparticles with polar ligands guiding supramolecular recognition. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), Nr. 20, S. 2125–2132
- [23] BLYHOLDER, G. : Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. In: *The Journal of Physical Chemistry* 68 (1964), Nr. 10, S. 2772–2777
- [24] BOND, G. C. ; THOMPSON, D. T.: Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide. In: *Gold Bulletin* 33 (2000), Nr. 2, S. 41–50
- [25] BONZEL, H. P.: Ein Thema für die Oberflächenphysik: Heterogene Katalyse. In: *Physikalische Blätter* 32 (1976), Nr. 9, S. 392–405
- [26] BOWKER, M. ; CROUCH, J. ; CARLEY, A. ; DAVIES, P. ; MORGAN, D. ; LALEV, G. ; DIMOV, S. ; PHAM, D.-T. : Encapsulation of Au nanoparticles on a silicon wafer during thermal oxidation. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), Nr. 41, S. 21577–21582
- [27] BOYEN, H.-G. ; KÄSTLE, G. ; ZÜRN, K. ; HERZOG, T. ; WEIGL, F. ; ZIEMANN, P. ; MAYER, O. ; JEROME, C. ; MÖLLER, M. ; SPATZ, J. P. u. a.: A Micellar Route to Ordered Arrays of Magnetic Nanoparticles: From Size-Selected Pure Cobalt Dots to Cobalt–Cobalt Oxide Core–Shell Systems. In: *Advanced Functional Materials* 13 (2003), Nr. 5, S. 359–364
- [28] BRAHM, M. ; PALM, K. : Polymerchemie kompakt. In: *Grundlagen–Struktur der* (2009)
- [29] BRAIDY, N. ; PURDY, G. R. ; BOTTON, G. A.: Equilibrium and stability of phase-separating Au–Pt nanoparticles. In: *Acta Materialia* 56 (2008), Nr. 20, S. 5972–5983

- [30] BRANDT, R. K. ; HUGHES, M. ; BOURGET, L. ; TRUSZKOWSKA, K. ; GREENLER, R. G.: The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO₂ of two different particle-size distributions. In: *Surface science* 286 (1993), Nr. 1, S. 15–25
- [31] BRENNAN, D. ; HAYWARD, D. ; TRAPNELL, B. : The calorimetric determination of the heats of adsorption of oxygen on evaporated metal films. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* Bd. 256 The Royal Society, 1960, S. 81–105
- [32] CALVO, F. : *Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications*. Newnes, 2013
- [33] CALVO, F. : Thermodynamics of nanoalloys. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* (2015)
- [34] CAMPBELL, C. T. ; PARKER, S. C. ; STARR, D. E.: The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering. In: *Science* 298 (2002), Nr. 5594, S. 811–814
- [35] CAO, A. ; LU, R. ; VESER, G. : Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), Nr. 41, S. 13499–13510
- [36] CARABINEIRO, S. A. ; THOMPSON, D. T.: Catalytic applications for gold nanotechnology. In: *Nanocatalysis*. Springer, 2007, S. 377–489
- [37] CARIM, A. ; SINCLAIR, R. : The evolution of Si/SiO₂ interface roughness. In: *Journal of The Electrochemical Society* 134 (1987), Nr. 3, S. 741–746
- [38] CHALLA, S. R. ; DELARIVA, A. T. ; HANSEN, T. W. ; HELVEG, S. ; SEHESTED, J. ; HANSEN, P. L. ; GARZON, F. ; DATYE, A. K.: Relating rates of catalyst sintering to the disappearance of individual nanoparticles during Ostwald ripening. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), Nr. 51, S. 20672–20675
- [39] CHASTON, J. : The oxidation of the platinum metals. In: *Platinum Met. Rev* 19 (1975), Nr. 4, S. 135–40
- [40] CHENG, X. ; SHI, Z. ; GLASS, N. ; ZHANG, L. ; ZHANG, J. ; SONG, D. ; LIU, Z.-S. ; WANG, H. ; SHEN, J. : A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. In: *Journal of Power Sources* 165 (2007), Nr. 2, S. 739–756

- [41] CHUNG, D. Y. ; KIM, H.-i. ; CHUNG, Y.-H. ; LEE, M. J. ; YOO, S. J. ; BOKARE, A. D. ; CHOI, W. ; SUNG, Y.-E. : Inhibition of CO poisoning on Pt catalyst coupled with the reduction of toxic hexavalent chromium in a dual-functional fuel cell. In: *Scientific reports* 4 (2014)
- [42] CROY, J. R. ; MOSTAFA, S. ; LIU, J. ; SOHN, Y. ; HEINRICH, H. ; CUENYA, B. R.: Support dependence of MeOH decomposition over size-selected Pt nanoparticles. In: *Catalysis Letters* 119 (2007), Nr. 3-4, S. 209–216
- [43] CUENYA, B. R.: Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. In: *Thin Solid Films* 518 (2010), Nr. 12, S. 3127–3150
- [44] DANIEL, M.-C. ; ASTRUC, D. : Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. In: *Chemical reviews* 104 (2004), Nr. 1, S. 293–346
- [45] DATYE, A. K. ; XU, Q. ; KHARAS, K. C. ; MCCARTY, J. M.: Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? In: *Catalysis today* 111 (2006), Nr. 1, S. 59–67
- [46] DE TONI, A. : *CO-Oxidation an Au/TiO₂ Aggregaten stabilisiert in einer mesoporösen MCM-48 Matrix : Studien zur Aktivität, Vergiftung und Träger/Metall-Wechselwirkung*, Ruhr-Universität Bochum, Univ., Diss., 2010, Diss., 2010. <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/DeToniAndrea/diss.pdf>. – Online-Ressource S.
- [47] DEAL, B. E. ; GROVE, A. : General relationship for the thermal oxidation of silicon. In: *Journal of Applied Physics* 36 (1965), Nr. 12, S. 3770–3778
- [48] DENG, L. ; HU, W. ; DENG, H. ; XIAO, S. : Surface segregation and structural features of bimetallic Au- Pt nanoparticles. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 25, S. 11026–11032
- [49] DESCORME, C. ; DUPREZ, D. : Oxygen surface mobility and isotopic exchange on oxides: role of the nature and the structure of metal particles. In: *Applied Catalysis A: General* 202 (2000), Nr. 2, S. 231–241
- [50] DIMITRATOS, N. ; PORTA, F. ; PRATI, L. ; VILLA, A. : Synergetic effect of platinum or palladium on gold catalyst in the selective oxidation of D-sorbitol. In: *Catalysis letters* 99 (2005), Nr. 3-4, S. 181–185

- [51] DOHERTY, R. P. ; KRAFFT, J.-M. ; MÉTHIVIER, C. ; CASALE, S. ; REMITA, H. ; LOUIS, C. ; THOMAS, C. : On the promoting effect of Au on CO oxidation kinetics of Au–Pt bimetallic nanoparticles supported on SiO₂: An electronic effect? In: *Journal of Catalysis* 287 (2012), S. 102–113
- [52] DZHURAKHALOV, A. A. ; HOU, M. : Equilibrium properties of binary and ternary metallic immiscible nanoclusters. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 4, S. 045429
- [53] EHSASI, M. ; MATLOCH, M. ; FRANK, O. ; BLOCK, J. ; CHRISTMANN, K. ; RYS, F. ; HIRSCHWALD, W. : Steady and nonsteady rates of reaction in a heterogeneously catalyzed reaction: Oxidation of CO on platinum, experiments and simulations. In: *The Journal of Chemical Physics* 91 (1989), Nr. 8, S. 4949–4960
- [54] EL-SAYED, M. A.: Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. In: *Accounts of chemical research* 34 (2001), Nr. 4, S. 257–264
- [55] ENGEL, T. ; ERTL, G. : Elementary steps in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum metals. In: *Advances in Catalysis* 28 (1979), S. 1–78
- [56] ERTL, G. ; KNOZINGER, H. ; SCHUTH, F. ; WEITKAMP, J. : *Handbook of heterogeneous catalysis*
- [57] ETHIRAJAN, A. ; WIEDWALD, U. ; BOYEN, H.-G. ; KERN, B. ; HAN, L. ; KLIMMER, A. ; WEIGL, F. ; KAESTLE, G. ; ZIEMANN, P. ; FAUTH, K. u. a.: A Micellar Approach to Magnetic Ultrahigh-Density Data-Storage Media: Extending the Limits of Current Colloidal Methods. In: *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 3, S. 406–410
- [58] FERRANDO, R. ; JELLINEK, J. ; JOHNSTON, R. L.: Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. In: *Chemical Reviews* 108 (2008), Nr. 3, S. 845–910
- [59] FERRER, D. ; TORRES-CASTRO, A. ; GAO, X. ; SEPULVEDA-GUZMAN, S. ; ORTIZ-MENDEZ, U. ; JOSE-YACAMAN, M. : Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles. In: *Nano letters* 7 (2007), Nr. 6, S. 1701–1705
- [60] FLEGLER, S. L. ; HECKMAN, J. W. ; KLOMPARENS, K. L.: *Elektronenmikroskopie: Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Heidelberg, Berlin.* 1995

- [61] FLORY, P. J.: Thermodynamics of high polymer solutions. In: *The Journal of chemical physics* 10 (1942), Nr. 1, S. 51–61
- [62] FLUCK, E. ; HEUMANN, K. G.: *Periodensystem der Elemente: nach Fluck und Heumann unter Berücksichtigung der IUPAC-Empfehlungen bis 2002*. Wiley-VCH Verl, 2002
- [63] FÖRSTER, S. ; PLANTENBERG, T. : From self-organizing polymers to nanohybrid and biomaterials. In: *Angewandte Chemie International Edition* 41 (2002), Nr. 5, S. 688–714
- [64] GADOMSKA, K. M. ; LECHNER, S. J. ; SPATZ, J. P.: Gold-Nanoparticle-Decorated Glass Microspheres. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 30 (2013), Nr. 11, S. 940–944
- [65] GATES, B. : Supported metal clusters: synthesis, structure, and catalysis. In: *Chemical reviews* 95 (1995), Nr. 3, S. 511–522
- [66] GHETTA, V. ; CHATAIN, D. : Morphologies Adopted by Al₂O₃ Single-Crystal Surfaces in Contact with Cu Droplets. In: *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002), Nr. 4, S. 961–964
- [67] GLASS, R. ; ARNOLD, M. ; BLUEMMEL, J. ; KUELLER, A. ; MOELLER, M. ; SPATZ, J. P.: Micro-Nanostructured Interfaces Fabricated by the Use of Inorganic Block Copolymer Micellar Monolayers as Negative Resist for Electron-Beam Lithography. In: *Advanced Functional Materials* 13 (2003), Nr. 7, S. 569–575
- [68] GLASS, R. ; ARNOLD, M. ; CAVALCANTI-ADAM, E. A. ; HAFERKEMPER, C. ; DODD, C. ; SPATZ, J. P. u. a.: Block copolymer micelle nanolithography on non-conductive substrates. In: *New Journal of Physics* 6 (2004), Nr. 1, S. 101
- [69] GLASS, R. ; MÖLLER, M. ; SPATZ, J. P.: Block copolymer micelle nanolithography. In: *Nanotechnology* 14 (2003), Nr. 10, S. 1153
- [70] GOESMANN, H. ; FELDMANN, C. : Nanopartikuläre Funktionsmaterialien. In: *Angewandte Chemie* 122 (2010), Nr. 8, S. 1402–1437
- [71] GORODETSKII, V. ; SAMETOVA, A. ; MATVEEV, A. ; BULGAKOV, N. : Elucidation of the nature of active oxygen in the reaction of low-temperature oxidation of CO on single crystal surfaces platinum and palladium. In: *Russian Journal of Physical Chemistry B* 1 (2007), Nr. 2, S. 130–137

- [72] GORZOLNIK, B. ; MELA, P. ; MOELLER, M. : Nano-structured micropatterns by combination of block copolymer self-assembly and UV photolithography. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 19, S. 5027
- [73] GRANQVIST, C. ; BUHRMAN, R. : Ultrafine metal particles. In: *Journal of Applied Physics* 47 (1976), Nr. 5, S. 2200–2219
- [74] GRIGORESCU, A. ; HAGEN, C. : Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art. In: *Nanotechnology* 20 (2009), Nr. 29, S. 292001
- [75] GRUBER, E. : Calculated size distributions for gas bubble migration and coalescence in solids. In: *Journal of Applied Physics* 38 (1967), Nr. 1, S. 243–250
- [76] HÄKKINEN, H. ; ABBET, S. ; SANCHEZ, A. ; HEIZ, U. ; LANDMAN, U. : Structural, electronic, and impurity-doping effects in nanoscale chemistry: supported gold nanoclusters. In: *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003), Nr. 11, S. 1297–1300
- [77] HAMNETT, A. : Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. In: *Catalysis Today* 38 (1997), Nr. 4, S. 445–457
- [78] HANARP, P. ; SUTHERLAND, D. S. ; GOLD, J. ; KASEMO, B. : Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 214 (2003), Nr. 1, S. 23–36
- [79] HANSEN, T. W. ; DELARIVA, A. T. ; CHALLA, S. R. ; DATYE, A. K.: Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or ostwald ripening? In: *Accounts of chemical research* 46 (2013), Nr. 8, S. 1720–1730
- [80] HARRIS, P. : Growth and structure of supported metal catalyst particles. In: *International materials reviews* 40 (1995), Nr. 3, S. 97–115
- [81] HARUTA, M. : Nanoparticulate gold catalysts for low-temperature CO oxidation. In: *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 7 (2004), Nr. 3, S. 163–172
- [82] HARUTA, M. : Size-and support-dependency in the catalysis of gold. In: *Catalysis Today* 36 (1997), Nr. 1, S. 153–166
- [83] HARUTA, M. : Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. In: *Cattech* 6 (2002), Nr. 3, S. 102–115

- [84] HARUTA, M. ; TSUBOTA, S. ; KOBAYASHI, T. ; KAGEYAMA, H. ; GENET, M. J. ; DELMON, B. : Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄. In: *Journal of Catalysis* 144 (1993), Nr. 1, S. 175–192
- [85] HARUTA, M. ; YAMADA, N. ; KOBAYASHI, T. ; IJIMA, S. : Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. In: *Journal of Catalysis* 115 (1989), Nr. 2, S. 301–309
- [86] HE, H. ; ZHANG, X. ; WU, Q. ; ZHANG, C. ; YU, Y. : Review of Ag/Al₂O₃-Reductant System in the Selective Catalytic Reduction of NO_x. In: *Catalysis Surveys from Asia* 12 (2008), Nr. 1, S. 38–55
- [87] HECK, R. M. ; FARRAUTO, R. J.: *Catalytic air pollution control: commercial technology*. John Wiley & Sons, 2009
- [88] HEIZ, U. ; SANCHEZ, A. ; ABBET, S. ; SCHNEIDER, W.-D. : Catalytic oxidation of carbon monoxide on monodispersed platinum clusters: each atom counts. In: *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999), Nr. 13, S. 3214–3217
- [89] HEIZ, U. ; LANDMAN, U. : *Nanocatalysis. Nanoscience and Technology*. Springer, 2007
- [90] HELMS, C. R. ; DEAL, B. E.: *The physics and chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ interface*. Plenum Pub Corp, 1988
- [91] HENGLEIN, A. : Preparation and optical absorption spectra of Au@Pt shell and Pt@Au shell colloidal nanoparticles in aqueous solution. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 10, S. 2201–2203
- [92] HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, P. ; ROJAS, S. ; OCON, P. ; FUENTE, J. Gómez de la ; SAN FABIÁN, J. ; SANZA, J. ; PENA, M. ; GARCÍA-GARCÍA, F. ; TERREROS, P. ; FIERRO, J. : Influence of the preparation route of bimetallic Pt-Au nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 7, S. 2913–2923
- [93] HOWARD, R. ; JACKEL, L. ; SKOCPOL, W. : Nanostructures: fabrication and applications. In: *Microelectronic Engineering* 3 (1985), Nr. 1, S. 3–16
- [94] HU, Y. ; ZHANG, H. ; WU, P. ; ZHANG, H. ; ZHOU, B. ; CAI, C. : Bimetallic Pt–Au nanocatalysts electrochemically deposited on graphene and their electrocatalytic characteristics towards oxygen reduction and methanol oxidation. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), Nr. 9, S. 4083–4094

- [95] HUNKLINGER, S. : *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2009
- [96] IMBIHL, R. ; ERTL, G. : Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. In: *Chemical Reviews* 95 (1995), Nr. 3, S. 697–733
- [97] 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. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 5, S. 2192–2199
- [98] IZZO, D. ; MARQUES, C. : Formation of micelles of diblock and triblock copolymers in a selective solvent. In: *Macromolecules* 26 (1993), Nr. 26, S. 7189–7194
- [99] JAK, M. ; KONSTAPEL, C. ; VAN KREUNINGEN, A. ; VERHOEVEN, J. ; FRENKEN, J. : Scanning tunnelling microscopy study of the growth of small palladium particles on TiO₂ (110). In: *Surface science* 457 (2000), Nr. 3, S. 295–310
- [100] JARAMILLO, T. F. ; BAECK, S.-H. ; CUENYA, B. R. ; MCFARLAND, E. W.: Catalytic activity of supported Au nanoparticles deposited from block copolymer micelles. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), Nr. 24, S. 7148–7149
- [101] JULIES, B. ; ADAMS, D. ; MAYER, J. : The effect of Au thickness and annealing conditions on SiO₂ formation in the Au/Si system. In: *Thin solid films* 469 (2004), S. 282–289
- [102] JUNG, N. ; CHO, Y.-H. ; AHN, M. ; LIM, J. W. ; KANG, Y. S. ; CHUNG, D. Y. ; KIM, J. ; CHO, Y.-H. ; SUNG, Y.-E. : Methanol-tolerant cathode electrode structure composed of heterogeneous composites to overcome methanol crossover effects for direct methanol fuel cell. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), Nr. 24, S. 15731–15738
- [103] KAPLAN, W. D. ; CHATAIN, D. ; WYNBLATT, P. ; CARTER, W. C.: A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting. In: *Journal of Materials Science* 48 (2013), Nr. 17, S. 5681–5717
- [104] KARAKOUZ, T. ; TESLER, A. B. ; SANNOMIYA, T. ; FELDMAN, Y. ; VASKEVICH, A. ; RUBINSTEIN, I. : Mechanism of morphology transformation during annealing of nanostructured gold films on glass. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013), Nr. 13, S. 4656–4665

- [105] KAŠPAR, J. ; FORNASIERO, P. ; HICKEY, N. : Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. In: *Catalysis Today* 77 (2003), Nr. 4, S. 419–449
- [106] KIM, S. H. ; JUNG, C.-H. ; SAHU, N. ; PARK, D. ; YUN, J. Y. ; HA, H. ; PARK, J. Y.: Catalytic activity of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂ nanocatalysts prepared with arc plasma deposition under CO oxidation. In: *Applied Catalysis A: General* 454 (2013), S. 53–58
- [107] KOLLI, T. ; HUUHTANEN, M. ; HALLIKAINEN, A. ; KALLINEN, K. ; KEISKI, R. : The effect of sulphur on the activity of Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂ and Pd/ZrO₂ diesel exhaust gas catalysts. In: *Catalysis Letters* 127 (2009), Nr. 1-2, S. 49–54
- [108] KOŁODZIEJCZYK, M. ; COLEN, R. E. ; BERDAU, M. ; DELMON, B. ; BLOCK, J. H.: CO oxidation on a copper-modified Pt (111) surface. In: *Surface science* 375 (1997), Nr. 2, S. 235–249
- [109] KOMIYAMA, M. ; SHIMAGUCHI, T. : Partial reduction of Si (IV) in SiO₂ thin film by deposited metal particles: an XPS study. In: *Surface and interface analysis* 32 (2001), Nr. 1, S. 189–192
- [110] KRALCHEVSKY, P. ; DENKOV, N. ; PAUNOV, V. ; VELEV, O. ; IVANOV, I. ; YOSHIMURA, H. ; NAGAYAMA, K. : Formation of two-dimensional colloid crystals in liquid films under the action of capillary forces. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (1994), Nr. 23A, S. A395
- [111] KRONHOLZ, S. : *Integration von Nanostrukturen durch alternative Methoden: Mizellen-Deposition, Template-Wachstum und Nanogaps*. Bd. 15. Forschungszentrum Jülich, 2007
- [112] KULKARNI, S. K.: *Nanotechnology: principles and practices*. Springer, 2015
- [113] LANG, H. ; MALDONADO, S. ; STEVENSON, K. J. ; CHANDLER, B. D.: Synthesis and characterization of dendrimer templated supported bimetallic Pt-Au nanoparticles. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 40, S. 12949–12956
- [114] LECHNER, S. J.: Entwicklung von Modellkatalysatoren auf Basis der Blockcopolymeranolithographie. (2013)

- [115] LEMIRE, C. ; MEYER, R. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.-J. : Do quantum size effects control CO adsorption on gold nanoparticles? In: *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004), Nr. 1, S. 118–121
- [116] LEVINSON, H. u. a.: SPIE Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication. In: *The Society for Photo-optical Instrumentation Engineers, United States of America* (1997)
- [117] LIFSHITZ, I. M. ; SLYOZOV, V. V.: The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19 (1961), Nr. 1, S. 35–50
- [118] LIGENZA, J. ; SPITZER, W. : The mechanisms for silicon oxidation in steam and oxygen. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 14 (1960), S. 131–136
- [119] LIU, H. ; KOZLOV, A. I. ; KOZLOVA, A. P. ; SHIDO, T. ; ASAKURA, K. ; IWASAWA, Y. : Active oxygen species and mechanism for low-temperature CO oxidation reaction on a TiO₂-supported Au catalyst prepared from Au (PPh₃)₃(NO₃)₃ and As-precipitated titanium hydroxide. In: *Journal of Catalysis* 185 (1999), Nr. 2, S. 252–264
- [120] LIU, P. ; DING, J. : Fabrication of Micro- Nano Hybrid Patterns on a Solid Surface. In: *Langmuir* 26 (2009), Nr. 1, S. 492–497
- [121] LIU, X. ; LIU, M.-H. ; LUO, Y.-C. ; MOU, C.-Y. ; LIN, S. D. ; CHENG, H. ; CHEN, J.-M. ; LEE, J.-F. ; LIN, T.-S. : Strong metal–support interactions between gold nanoparticles and ZnO nanorods in CO oxidation. In: *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012), Nr. 24, S. 10251–10258
- [122] LOHMUELLER, T. ; BOCK, E. ; SPATZ, J. P.: Synthesis of Quasi-Hexagonal Ordered Arrays of Metallic Nanoparticles with Tuneable Particle Size. In: *Advanced Materials* 20 (2008), Nr. 12, S. 2297–2302
- [123] LOHMÜLLER, T. ; AYDIN, D. ; SCHWIEDER, M. ; MORHARD, C. ; LOUBAN, I. ; PACHOLSKI, C. ; SPATZ, J. P.: Nanopatterning by block copolymer micelle nanolithography and bioinspired applications. In: *Biointerphases* 6 (2011), Nr. 1, S. MR1–MR12
- [124] LORA-TAMAYO, A. ; DOMINGUEZ, E. ; LORA-TAMAYO, E. ; LLABRES, J. : A New model of the thermal growth of a silicon dioxide layer. In: *Applied physics* 17 (1978), Nr. 1, S. 79–84

- [125] LOU, Y. ; MAYE, M. M. ; HAN, L. ; LUO, J. ; ZHONG, C.-J. : Gold–platinum alloy nanoparticle assembly as catalyst for methanol electrooxidation. In: *Chemical Communications* (2001), Nr. 5, S. 473–474
- [126] LU, W. ; LIEBER, C. M.: Nanoelectronics from the bottom up. In: *Nature materials* 6 (2007), Nr. 11, S. 841–850
- [127] LU, Z. ; SHAM, T. ; NORTON, P. : Interaction of Au on Si (100) studied by core level binding energy shifts. In: *Solid state communications* 85 (1993), Nr. 11, S. 957–959
- [128] LUO, J. ; MAYE, M. M. ; PETKOV, V. ; KARIUKI, N. N. ; WANG, L. ; NJOKI, P. ; MOTT, D. ; LIN, Y. ; ZHONG, C.-J. : Phase properties of carbon-supported Gold-Platinum nanoparticles with different bimetallic compositions. In: *Chemistry of materials* 17 (2005), Nr. 12, S. 3086–3091
- [129] LUO, J. ; WANG, L. ; MOTT, D. ; NJOKI, P. N. ; LIN, Y. ; HE, T. ; XU, Z. ; WANJANA, B. N. ; LIM, I. ; IM, S. u. a.: Core/shell nanoparticles as electrocatalysts for fuel cell reactions. In: *Advanced Materials* 20 (2008), Nr. 22, S. 4342–4347
- [130] LUO, Y. ; SEO, H. O. ; KIM, K.-D. ; KIM, M. J. ; TAI, W. S. ; BURKHART, M. ; KIM, Y. D.: CO oxidation of Au–Pt nanostructures: enhancement of catalytic activity of Pt nanoparticles by Au. In: *Catalysis letters* 134 (2010), Nr. 1-2, S. 45–50
- [131] MALIS, O. ; BYARD, C. ; MOTT, D. ; WANJALA, B. ; LOUKRAKPAM, R. ; LUO, J. ; ZHONG, C. : Low-temperature phase and morphology transformations in noble metal nanocatalysts. In: *Nanotechnology* 22 (2011), Nr. 2, S. 025701
- [132] MALIS, O. ; RADU, M. ; MOTT, D. ; WANJALA, B. ; LUO, J. ; ZHONG, C. : An in situ real-time x-ray diffraction study of phase segregation in Au–Pt nanoparticles. In: *Nanotechnology* 20 (2009), Nr. 24, S. 245708
- [133] MANFRINATO, V. R. ; ZHANG, L. ; SU, D. ; DUAN, H. ; HOBBS, R. G. ; STACH, E. A. ; BERGGREN, K. K.: Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale. In: *Nano letters* 13 (2013), Nr. 4, S. 1555–1558
- [134] MARISCAL, M. M. ; OVIEDO, O. A. ; LEIVA, E. P. M.: *Metal Clusters and Nanoalloys: From Modeling to Applications*. Springer Science & Business Media, 2012

- [135] MARZKE, R. : Quantum Size Effects in Small Metallic Particles. In: *Catalysis Reviews Science and Engineering* 19 (1979), Nr. 1, S. 43–65
- [136] MBENKUM, B. N. ; SCHNEIDER, A. S. ; SCHUTZ, G. ; XU, C. ; RICHTER, G. ; AKEN, P. A. ; MAJER, G. ; SPATZ, J. P.: Low-temperature growth of silicon nanotubes and nanowires on amorphous substrates. In: *ACS nano* 4 (2010), Nr. 4, S. 1805–1812
- [137] MCBRAYER, J. D. ; SWANSON, R. ; SIGMON, T. : Diffusion of metals in silicon dioxide. In: *Journal of The Electrochemical Society* 133 (1986), Nr. 6, S. 1242–1246
- [138] MELA, P. ; GORZOLNIK, B. ; BÜCKINS, M. ; MOURRAN, A. ; MAYER, J. ; MÖLLER, M. : Low-Ion-Dose FIB Modification of Monomicellar Layers for the Creation of Highly Ordered Metal Nanodot Arrays. In: *Small* 3 (2007), Nr. 8, S. 1368–1373
- [139] MELNGAILIS, J. : Focused ion beam lithography. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 80 (1993), S. 1271–1280
- [140] METHFESSEL, M. ; HENNIG, D. ; SCHEFFLER, M. : Calculated surface energies of the 4d transition metals: A study of bond-cutting models. In: *Applied Physics A* 55 (1992), Nr. 5, S. 442–448
- [141] METIN, Ö. ; ÖZKAR, S. ; SUN, S. : Monodisperse nickel nanoparticles supported on SiO₂ as an effective catalyst for the hydrolysis of ammonia-borane. In: *Nano Research* 3 (2010), Nr. 9, S. 676–684
- [142] MEYER, R. ; LEMIRE, C. ; SHAIKHUTDINOV, S. K. ; FREUND, H.-J. : Surface chemistry of catalysis by gold. In: *Gold Bulletin* 37 (2004), Nr. 1-2, S. 72–124
- [143] MOLODTSOV, S. ; LAUBSCHAT, C. ; KAINDL, G. ; SHIKIN, A. ; ADAMCHUK, V. : Formation and chemical structure of the Au/Si (111) interface. In: *Physical Review B* 44 (1991), Nr. 16, S. 8850
- [144] MOREAU, W. M.: *Semiconductor lithography*. Springer, 1988
- [145] MORROW, B. H. ; STRIOLO, A. : Supported bimetallic Pt-Au nanoparticles: Structural features predicted by molecular dynamics simulations. In: *Physical Review B* 81 (2010), Nr. 15, S. 155437
- [146] MOSHFEGH, A. : Nanoparticle catalysts. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (2009), Nr. 23, S. 233001

- [147] MÖSSMER, S. ; SPATZ, J. P. ; MÖLLER, M. ; ABERLE, T. ; SCHMIDT, J. ; BURCHARD, W. : Solution behavior of poly (styrene)-Block-poly (2-vinylpyridine) micelles containing gold nanoparticles. In: *Macromolecules* 33 (2000), Nr. 13, S. 4791–4798
- [148] MOULDER, J. F. ; CHASTAIN, J. ; KING, R. C.: *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Perkin-Elmer Eden Prairie, MN, 1992
- [149] NARAYANAN, R. ; EL-SAYED, M. A.: Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. In: *Nano letters* 4 (2004), Nr. 7, S. 1343–1348
- [150] NARKHEDE, V. V. ; DE TONI, A. ; NARKHEDE, V. S. ; REICHINGER, M. ; BIRKNER, A. ; NIEMANTSVERDRIET, J. H. ; GRÜNERT, W. ; GIES, H. : Pt nanoparticles inside the mesopores of TiO₂-MCM-48: synthesis, characterization and catalytic activity for CO oxidation. In: *Journal of materials science* 44 (2009), Nr. 24, S. 6701–6709
- [151] NIEUWENHUYS, B. : Adsorption and reactions of CO, NO, H₂ and O₂ on group VIII metal surfaces. In: *Surface Science* 126 (1983), Nr. 1, S. 307–336
- [152] NÖLTE, J. : *Fehlerfrei durch die ICP Emissionsspektrometrie*. Wiley Online Library, 2012
- [153] NØRSKOV, J. K. ; BLIGAARD, T. ; HVOLBÆK, B. ; ABILD-PEDERSEN, F. ; CHORKENDORFF, I. ; CHRISTENSEN, C. H.: The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), Nr. 10, S. 2163–2171
- [154] OKAMOTO, H. ; MASSALSKI, T. : The Au- Si (Gold-Silicon) system. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 (1983), Nr. 2, S. 190–198
- [155] OKAMOTO, H. ; MASSALSKI, T. : The Au- Pd (Gold-Palladium) system. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 6 (1985), Nr. 3, S. 229–235
- [156] OKAMOTO, H. ; MASSALSKI, T. : The Au- Pt (Gold-Platinum) system. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 6 (1985), Nr. 1, S. 46–56
- [157] OXFORD, S. ; HENAO, J. ; YANG, J. ; KUNG, M. ; KUNG, H. : Understanding the effect of halide poisoning in CO oxidation over Au/TiO₂. In: *Applied Catalysis A: General* 339 (2008), Nr. 2, S. 180–186

- [158] PARK, J. Y.: *Current Trends of Surface Science and Catalysis*. Springer, 2014
- [159] PARK, J. B. ; CONNER, S. ; CHEN, D. : Bimetallic Pt-Au clusters on TiO₂ (110): Growth, surface composition, and metal-support interactions. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 14, S. 5490–5500
- [160] PARKER, S. C. ; CAMPBELL, C. T.: Kinetic model for sintering of supported metal particles with improved size-dependent energetics and applications to Au on TiO₂ (110). In: *Physical Review B* 75 (2007), Nr. 3, S. 035430
- [161] PEASE, R. : Electron beam lithography. In: *Contemporary Physics* 22 (1981), Nr. 3, S. 265–290
- [162] PESTY, F. ; STEINRÜCK, H.-P. ; MADEY, T. E.: Thermal stability of Pt films on TiO₂ (110): evidence for encapsulation. In: *Surface science* 339 (1995), Nr. 1, S. 83–95
- [163] PICCOLO, L. ; HENRY, C. R.: NO–CO reaction kinetics on Pd/MgO model catalysts: morphology and support effects. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 167 (2001), Nr. 1, S. 181–190
- [164] QI, W. ; WANG, M. : Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles. In: *Materials chemistry and physics* 88 (2004), Nr. 2, S. 280–284
- [165] QIN, Z.-H. ; LEWANDOWSKI, M. ; SUN, Y.-N. ; SHAIKHUTDINOV, S. ; FREUND, H.-J. : Encapsulation of Pt Nanoparticles as a Result of Strong Metal- Support Interaction with Fe₃O₄ (111). In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 27, S. 10209–10213
- [166] QUEISSER, H. ; VAN LOON, P. : Growth of Lattice Defects in Silicon during Oxidation. In: *Journal of Applied Physics* 35 (1964), Nr. 10, S. 3066–3067
- [167] RAO, C. R. ; KULKARNI, G. U. ; THOMAS, P. J. ; EDWARDS, P. P.: Metal nanoparticles and their assemblies. In: *Chemical Society Reviews* 29 (2000), Nr. 1, S. 27–35
- [168] RASHKEEV, S. N. ; LUPINI, A. R. ; OVERBURY, S. H. ; PENNYCOOK, S. J. ; PANTELIDES, S. T.: Role of the nanoscale in catalytic CO oxidation by supported Au and Pt nanostructures. In: *Physical Review B* 76 (2007), Nr. 3, S. 035438

- [169] REETZ, M. T. ; WINTER, M. ; DUMPICH, G. ; LOHAU, J. ; FRIEDRICHOWSKI, S. : Fabrication of metallic and bimetallic nanostructures by electron beam induced metallization of surfactant stabilized Pd and Pd/Pt clusters. In: *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), Nr. 19, S. 4539–4540
- [170] RHODERICK, E. H. ; WILLIAMS, R. : *Metal-semiconductor contacts*. Bd. 2. Clarendon Press Oxford, 1988
- [171] RIESS, G. : Micellization of block copolymers. In: *Progress in Polymer Science* 28 (2003), Nr. 7, S. 1107–1170
- [172] RODRIGUEZ, J. A. ; LIU, P. ; HRBEK, J. ; EVANS, J. ; PÉREZ, M. : Water Gas Shift Reaction on Cu and Au Nanoparticles Supported on CeO₂ (111) and ZnO (0001): Intrinsic Activity and Importance of Support Interactions. In: *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007), Nr. 8, S. 1329–1332
- [173] RODUNER, E. : Size matters: why nanomaterials are different. In: *Chemical Society Reviews* 35 (2006), Nr. 7, S. 583–592
- [174] ROSSI, G. ; RAPALLO, A. ; MOTTET, C. ; FORTUNELLI, A. ; BALETTO, F. ; FERRANDO, R. : Magic polyicosahedral core-shell clusters. In: *Physical review letters* 93 (2004), Nr. 10, S. 105503
- [175] ROYER, S. ; DUPREZ, D. : Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. In: *ChemCatChem* 3 (2011), Nr. 1, S. 24–65
- [176] RUBAHN, H.-G. : *Nanophysik und nanotechnologie*. Springer, 2002
- [177] RUCKENSTEIN, E. ; PULVERMACHER, B. : Growth kinetics and the size distributions of supported metal crystallites. In: *Journal of Catalysis* 29 (1973), Nr. 2, S. 224–245
- [178] RUCKENSTEIN, E. ; PULVERMACHER, B. : Kinetics of crystallite sintering during heat treatment of supported metal catalysts. In: *AIChE Journal* 19 (1973), Nr. 2, S. 356–364
- [179] SAIZ, E. ; CANNON, R. M. ; TOMSIA, A. P.: Reactive spreading in ceramic/metal systems. In: *Oil & Gas Science and Technology* 56 (2001), Nr. 1, S. 89–96
- [180] SAYLOR, D. M. ; ROHRER, G. S.: Measuring the Influence of Grain-Boundary Misorientation on Thermal Groove Geometry in Ceramic Polycrystals. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), Nr. 6, S. 1529–1536

- [181] SCHLÖGL, R. ; ABD HAMID, S. B.: Nanokatalyse: alter Wein in neuen Schläuchen oder etwas wirklich Neues? In: *Angewandte Chemie* 116 (2004), Nr. 13, S. 1656–1667
- [182] SCHUBERT, M. M. ; HACKENBERG, S. ; VAN VEEN, A. C. ; MUHLER, M. ; PLZAK, V. ; BEHM, R. J.: CO oxidation over supported gold catalysts—“Inert” and “Active” support materials and their role for the oxygen supply during reaction. In: *Journal of Catalysis* 197 (2001), Nr. 1, S. 113–122
- [183] SCHÜTH, F. : Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie. In: *Chemie in unserer Zeit* 40 (2006), Nr. 2, S. 92–103
- [184] SERP, P. ; CORRIAS, M. ; KALCK, P. : Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. In: *Applied Catalysis A: General* 253 (2003), Nr. 2, S. 337–358
- [185] SMITH, D. J. ; WHITE, D. ; BAIRD, T. ; FRYER, J. : The characterisation of a model platinum/alumina catalyst by high-resolution electron microscopy. In: *Journal of Catalysis* 81 (1983), Nr. 1, S. 107–118
- [186] SMOLUCHOWSKI, M. : *Towards a mathematical theory of the coagulation kinetics of colloidal solutions*. 1918
- [187] SOMORJAI, G. A. ; BLAKELY, D. : Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces. In: *Nature* 258 (1975), Nr. 5536, S. 580–583
- [188] SOMORJAI, G. A. ; LI, Y. : *Introduction to surface chemistry and catalysis*. John Wiley & Sons, 2010
- [189] SPATZ, J. P. ; MÖSSMER, S. ; HARTMANN, C. ; MÖLLER, M. ; HERZOG, T. ; KRIEGER, M. ; BOYEN, H.-G. ; ZIEMANN, P. ; KABUS, B. : Ordered deposition of inorganic clusters from micellar block copolymer films. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 2, S. 407–415
- [190] SPATZ, J. P. ; MÖSSMER, S. ; MÖLLER, M. : Mineralization of gold nanoparticles in a block copolymer microemulsion. In: *Chemistry-A European Journal* 2 (1996), Nr. 12, S. 1552–1555
- [191] SPATZ, J. P. ; ROESCHER, A. ; SHEIKO, S. ; KRAUSCH, G. ; MÖLLER, M. : Noble metal loaded block copolymers: micelle organization, adsorption of free chains and formation of thin films**. In: *Advanced Materials* 7 (1995), Nr. 8, S. 731–735

- [192] SPATZ, J. P. ; SHEIKO, S. ; MÖLLER, M. : Ion-stabilized block copolymer micelles: film formation and intermicellar interaction. In: *Macromolecules* 29 (1996), Nr. 9, S. 3220–3226
- [193] SUN, H. ; PAN, X. ; GRAHAM, G. W. ; JEN, H.-W. ; MCCABE, R. W. ; THEVUTHASAN, S. ; PEDEN, C. H.: Partial encapsulation of Pd particles by reduced ceria-zirconia. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 20, S. 201915
- [194] SUNDARAVEL, B. ; SEKAR, K. ; KURI, G. ; SATYAM, P. ; DEV, B. ; BERA, S. ; NARASIMHAN, S. ; CHAKRABORTY, P. ; CACCAVALE, F. : XPS and SIMS analysis of gold silicide grown on a bromine passivated Si (111) substrate. In: *Applied surface science* 137 (1999), Nr. 1, S. 103–112
- [195] SUNG, Y.-E. ; CHRZANOWSKI, W. ; ZOLFAGHARI, A. ; JERKIEWICZ, G. ; WIECKOWSKI, A. : Structure of chemisorbed sulfur on a Pt (111) electrode. In: *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), Nr. 1, S. 194–200
- [196] TANG, W. ; JAYARAMAN, S. ; JARAMILLO, T. F. ; STUCKY, G. D. ; MCFARLAND, E. W.: Electrocatalytic Activity of Gold- Platinum Clusters for Low Temperature Fuel Cell Applications. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 12, S. 5014–5024
- [197] TANNER, L. ; OKAMOTO, H. : The Pt-Si (platinum-silicon) system. In: *Journal of phase equilibria* 12 (1991), Nr. 5, S. 571–574
- [198] TARNOWSKI, D. J. ; KORZENIEWSKI, C. : Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Nr. 2, S. 253–258
- [199] TAUSTER, S. ; FUNG, S. ; BAKER, R. ; HORSLEY, J. : Strong interactions in supported-metal catalysts. In: *Science* 211 (1981), Nr. 4487, S. 1121–1125
- [200] TAUSTER, S. ; FUNG, S. ; GARTEN, R. : Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. In: *Journal of the American Chemical Society* 100 (1978), Nr. 1, S. 170–175
- [201] TAYLOR, H. E.: *Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques*. Academic Press, 2001
- [202] TIAN, N. ; ZHOU, Z.-Y. ; SUN, S.-G. ; DING, Y. ; WANG, Z. L.: Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. In: *science* 316 (2007), Nr. 5825, S. 732–735

- [203] TOSHIMA, N. ; YONEZAWA, T. : Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. In: *New Journal of Chemistry* 22 (1998), Nr. 11, S. 1179–1201
- [204] TSONG, T. ; NG, Y. S. ; MCLANE JR, S. : Surface segregation of a Pt–Au alloy: An atom-probe field ion microscope investigation. In: *The Journal of Chemical Physics* 73 (1980), Nr. 3, S. 1464–1468
- [205] VIEU, C. ; CARCENAC, F. ; PEPIN, A. ; CHEN, Y. ; MEJIAS, M. ; LEBIB, A. ; MANIN-FERLAZZO, L. ; COURAUD, L. ; LAUNOIS, H. : Electron beam lithography: resolution limits and applications. In: *Applied Surface Science* 164 (2000), Nr. 1, S. 111–117
- [206] VON OERTZEN, A. ; ROTERMUND, H. ; NETTESHEIM, S. : Diffusion of carbon monoxide and oxygen on Pt (110): experiments performed with the PEEM. In: *Surface science* 311 (1994), Nr. 3, S. 322–330
- [207] VREEDE, L. J.: Nanopore Fabrication by Heating Au particles on Ceramic Substrates. In: *Nano letters* (2014)
- [208] WAGNER, C. : Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). In: *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 65 (1961), Nr. 7-8, S. 581–591
- [209] WANG, S. ; KRISTIAN, N. ; JIANG, S. ; WANG, X. : Controlled synthesis of dendritic Au@ Pt core–shell nanomaterials for use as an effective fuel cell electrocatalyst. In: *Nanotechnology* 20 (2009), Nr. 2, S. 025605
- [210] WANG, W. ; WANG, S. ; MA, X. ; GONG, J. : Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. In: *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011), Nr. 7, S. 3703–3727
- [211] WANG, Y. ; HOU, M. : Ordering of bimetallic nanoalloys predicted from bulk alloy phase diagrams. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), Nr. 19, S. 10814–10818
- [212] WANJALA, B. N. ; LUO, J. ; LOUKRAKAM, R. ; FANG, B. ; MOTT, D. ; NJOKI, P. N. ; ENGELHARD, M. ; NASLUND, H. R. ; WU, J. K. ; WANG, L. u. a.: Nanoscale Alloying, Phase-Segregation, and Core- Shell Evolution of Gold- Platinum Nanoparticles and Their Electrocatalytic Effect on Oxygen Reduction Reaction. In: *Chemistry of Materials* 22 (2010), Nr. 14, S. 4282–4294

- [213] WANJALA, B. N. ; LUO, J. ; FANG, B. ; MOTT, D. ; ZHONG, C.-J. : Gold-platinum nanoparticles: alloying and phase segregation. In: *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011), Nr. 12, S. 4012–4020
- [214] WATSON, R. ; DAVENPORT, J. ; WEINERT, M. : Linear augmented Slater-type-orbital study of Au–5d-transition-metal alloying. In: *Physical Review B* 35 (1987), Nr. 2, S. 508
- [215] WEN, T. ; KRISHNAN, K. M.: Thermal stability and morphological transformations of Au-core- Coshell nanocrucibles. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), Nr. 35, S. 14838–14842
- [216] WILLIAMS, D. B. ; CARTER, C. B.: *The transmission electron microscope*. Springer, 1996
- [217] WINANS, R. E. ; VAJDA, S. ; LEE, B. ; RILEY, S. J. ; SEIFERT, S. ; TIKHONOV, G. Y. ; TOMCZYK, N. A.: Thermal stability of supported platinum clusters studied by in situ GISAXS. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 47, S. 18105–18107
- [218] WOLF, S. ; TAUBER, R. N.: Silicon Processing for the VLSI Era, vol. 1: Process Technology. In: *and* 526 (1986), S. 388
- [219] WU, Y. ; LI, Y. : New understanding of phase segregation of bimetallic nanoalloys. In: *Science China Materials* (2015), S. 1–2
- [220] WYNBLATT, P. : Particle growth in model supported metal catalysts—II. Comparison of experiment with theory. In: *Acta Metallurgica* 24 (1976), Nr. 12, S. 1175–1182
- [221] WYNBLATT, P. ; GJOSTEIN, N. : Supported metal crystallites. In: *Progress in solid state chemistry* 9 (1975), S. 21–58
- [222] WYNBLATT, P. ; GJOSTEIN, N. : Particle growth in model supported metal catalysts—I. Theory. In: *Acta Metallurgica* 24 (1976), Nr. 12, S. 1165–1174
- [223] XIAO, S. ; HU, W. ; LUO, W. ; WU, Y. ; LI, X. ; DENG, H. : Size effect on alloying ability and phase stability of immiscible bimetallic nanoparticles. In: *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* 54 (2006), Nr. 4, S. 479–484

- [224] YAMAMOTO, T. A. ; NAKAGAWA, T. ; SEINO, S. ; NITANI, H. : Bimetallic nanoparticles of PtM (M= Au, Cu, Ni) supported on iron oxide: radiolytic synthesis and CO oxidation catalysis. In: *Applied Catalysis A: General* 387 (2010), Nr. 1, S. 195–202
- [225] YAN, W. ; CHEN, B. ; MAHURIN, S. ; SCHWARTZ, V. ; MULLINS, D. ; LUPINI, A. R. ; PENNYCOOK, S. ; DAI, S. ; OVERBURY, S. : Preparation and comparison of supported gold nanocatalysts on anatase, brookite, rutile, and P25 polymorphs of TiO₂ for catalytic oxidation of CO. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 21, S. 10676–10685
- [226] YEH, J.-J. ; HWANG, J. ; BERTNESS, K. ; FRIEDMAN, D. ; CAO, R. ; LINDAU, I. : Growth of the room temperature Au/Si (111)-7×7 interface. In: *Physical review letters* 70 (1993), Nr. 24, S. 3768
- [227] YEO, Y. ; VATTUONE, L. ; KING, D. : Calorimetric heats for CO and oxygen adsorption and for the catalytic CO oxidation reaction on Pt {111}. In: *The Journal of chemical physics* 106 (1997), Nr. 1, S. 392–401
- [228] YEUNG, C. M. ; YU, K. M. K. ; FU, Q. J. ; THOMPSETT, D. ; PETCH, M. I. ; TSANG, S. C.: Engineering Pt in ceria for a maximum metal-support interaction in catalysis. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Nr. 51, S. 18010–18011
- [229] YOON, B. ; HÄKKINEN, H. ; LANDMAN, U. ; WÖRZ, A. S. ; ANTONIETTI, J.-M. ; ABBET, S. ; JUDAI, K. ; HEIZ, U. : Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au₈ clusters on MgO. In: *Science* 307 (2005), Nr. 5708, S. 403–407
- [230] YU, R. ; SONG, H. ; ZHANG, X.-F. ; YANG, P. : Thermal wetting of platinum nanocrystals on silica surface. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), Nr. 15, S. 6940–6943
- [231] YUN, S.-H. ; SOHN, B.-H. ; JUNG, J. C. ; ZIN, W.-C. ; REE, M. ; PARK, J. W.: Micropatterning of a single layer of nanoparticles by lithographical methods with diblock copolymer micelles. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 2, S. 450
- [232] ZAILER, I. ; FROST, J. ; CHABASSEUR-MOLYNEUX, V. ; FORD, C. ; PEPPER, M. : Crosslinked PMMA as a high-resolution negative resist for electron beam lithography and applications for physics of low-dimensional structures. In: *Semiconductor science and technology* 11 (1996), Nr. 8, S. 1235

- [233] ZHANG, L. ; ANDERSON, R. M. ; CROOKS, R. M. ; HENKELMAN, G. : Correlating Structure and Function of Metal Nanoparticles for Catalysis. In: *Surface Science* (2015)
- [234] ZHANG, Y. ; CATTRALL, R. W. ; MCKELVIE, I. D. ; KOLEV, S. D.: Gold, an alternative to platinum group metals in automobile catalytic converters. In: *Gold Bulletin* 44 (2011), Nr. 3, S. 145–153
- [235] ZHOU, S. ; JACKSON, G. S. ; EICHHORN, B. : AuPt Alloy Nanoparticles for CO-Tolerant Hydrogen Activation: Architectural Effects in Au-Pt Bimetallic Nanocatalysts. In: *Advanced Functional Materials* 17 (2007), Nr. 16, S. 3099–3104
- [236] ZHOU, T. ; LI, L. ; CHENG, J. ; HAO, Z. : Preparation of binary washcoat deposited on cordierite substrate for catalytic applications. In: *Ceramics International* 36 (2010), Nr. 2, S. 529–534
- [237] ZINKE-ALLMANG, M. ; FELDMAN, L. C. ; GRABOW, M. H.: Clustering on surfaces. In: *Surface Science Reports* 16 (1992), Nr. 8, S. 377–463

Abkürzungen und Symbole

Akronyme und Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscopy)
BCML	Block-Copolymer Nanolithographie
BSE	Rückstreuelektronen
bzw.	beziehungsweise
CMC	kritische Mizellenkonzentration
D	Durchmesser
d	Tag
DF	Dunkelfeld
EBL	Elektronenstrahlolithographie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
et al.	Et alii (lat.) - und andere
HAAD	High angle annular dark field
HR	Hochauflösung (räumlich)
HF	Hellfeld
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	Infrarot
kfz	kubisch flächenzentriert
L	Beladung

MO	Metalloxid
M_s	Metallsubstrat
NP	Nanopartikel
OR	Ostwaldreifung
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
PGV	Partikelgrößenverteilung
PMK	Partikelmigration/Koaleszenz
ppm	parts per million
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskop
RP	Ruckenstein-Pulvermacher
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SMSI	Strong Metal Support Interaction
STEM	Scanning Transmissionselektronenmikroskop
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T_G	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T₅₀	Maß der Aktivität eines Katalysators
u.a.	unter anderem
WG	Wynblatt-Gjostein
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung

Symbole und Einheiten

a	Atomdurchmesser/Abstand
α	Konvergenzwinkel
α_s	Strukturfaktor
A	Oberfläche
A_D	diffusionskontrollierte Transportkonstante
Å	Angström (10^{-10} m)
<i>Aspez.</i>	spezifische Oberfläche
At.%	Atomprozent
A_V	grenzflächenkontrollierte Transportkonstante
b_{ij}	Kollisionsrate
c	Konzentration
c_s	Monomerkonzentration
χ_{AB}	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
Δ	Differenz
$D_{i/j}$	Diffusivität
E	Energie
E_β	Bindungsenergie
E_F	Fermienergie
E_{kin}	kinetische Energie
eV	Elektronenvolt
E_{Vak}	Vakuumniveau
ε	Phasenwinkel

g	Facettendurchmesser
γ	Oberflächenenergie
Gew.%	Gewichtsprozent
ΔG	Gibbs-Energie (Freie Enthalpie)
h	Stunde
H	Enthalpie
$\hbar\omega$	Energie elektromagnetischer Strahlung
$H_s m$	Migrationsenergie
J	Joul
K	Kelvin
k_B	Boltzmann Konstante
K_{ij}	Ratenkonstante
kW	Kilowatt
l	atomare Sprungweite
λ	Wellenlänge
m^2	Quadratmeter
mg	Milligramm
min	Minuten
ML	Monolage
μ	chemisches Potential
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
∇	Gradient
n_i	Ebenennormale

nm	Nanometer (10^{-9} m)
Nml	Massenstrom
V	Volumen
ν	Vibrationsfrequenz
n_p	Partikelanzahl
OF_P	Partikeloberfläche
Ω	atomares Volumen
P	Partialdruck
pm	Pikometer (10^{-12} m)
Φ	Austrittsarbeit
R	Partikelradius
R*	kritischer Partikelradius (OR)
r_A	Atomradius
R_c	kritischer Partikelradius (PMK)
rpm	rounds per minute
r_{th}	theoretische Auflösung
sec	Sekunde
T	Temperatur
t	Zeit
\vec{t}_i	Ebenenvektor
τ	Relaxationszeit
ϑ	Kontaktwinkel
θ	Beugungswinkel
v	Geschwindigkeit

V_P Partikelvolumen

W Watt

X_P Migrationsdistanz

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Übersicht der Forschungsbereiche in der Nanokatalyse nach An [7].	9
2.1.	Schematische Darstellung der Synthese von metallischen NP mittels BCML. . .	14
2.2.	Schematische Darstellung der Prozesskombination aus BCML und EBL zur Erzeugung von nanostrukturierten Mikrofeldern.	17
2.3.	Wechselwirkung von Primärelektronen mit einem Festkörper und daraus resultierenden Messsignale zur Charakterisierung mittels Elektronenmikroskopie. . .	19
2.4.	a) Vergleich zweier Abbildungsmodi in einem TEM: Hellfeld (HF) und zentriertes Dunkelfeld (DF) (links nach rechts) [216]. b) Schematische Transferfunktion eines 300 kV HR-TEMs im optimalen Defokus (Scherzer Defokus) [6].	20
2.5.	Ionisationsprozess eines Atomes durch inelastische Elektronenstreuung eines hochenergetischen Elektrons mit einem Elektron der K-Schale. Das entstandene Loch in der K-Schale wird durch ein Elektron von der L-Schale aufgefüllt, wobei die charakteristische K_α Röntgenstrahlung emittiert wird [95].	22
2.6.	a) Atomares Modell des Photoeffektes: Ein Röntgenquant mit $E = \hbar\omega$ trifft auf ein kernnahes Elektron, welches dadurch in ein freien Zustand oberhalb des Vakuumniveaus E_{Vak} angehoben wird. Für das emittierte Elektron gilt die Energiebilanz $\hbar\omega = \Phi + E_{kin} + E_b$. b) Darstellung der elektronischen Zustandsdichte von zwei getrennten Bändern und der Energiebilanz bei der Photoemissionsspektroskopie. Die blauen Bereiche der Zustandsdichte kennzeichnen Elektronen aus besetzten Zuständen [95].	23
2.7.	Schematische Darstellung a) eines ICP-OES Aufbaues und b) der Zonen einer Plasmaflamme [152].	25
2.8.	Schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops (AFM) [112]. . . .	25
2.9.	Schematische Darstellung der Synthese von bimetallicen NP mittels BCML. .	28
2.10.	Schematische Darstellung der Nanostrukturierung von 3D Substraten in Anlehnung an [64, 114].	30

3.1. Mögliche Strukturen bimetallischer NP: a) Heterodimer- (Janus-ähnlich), b) Kern-Schale- ("core-shell"), c) geordnete "Alloy"- und d) ungeordnete "Alloy"-Struktur [58].	38
3.2. Phasendiagramm Au-Pt im makroskopischen Festkörper mit der für das Systems charakteristischen Mischungslücke [156].	40
3.3. REM-Aufnahme (Inlens) von a) Au-, b) Pt- und c) Pd Nanopartikeln auf SiO ₂ /Si (100), unter Verwendung des PS(400)-b-P2VP(64) Diblock-Copolymers (3 mg/mL, L _z = 0.4).	42
3.4. Partikelgrößenverteilung durch die Bildanalyse von TEM (HF)-Aufnahmen (175 - 220 kx) von a) Au-, b) Pt- und c) Pd Nanopartikeln auf einer SiO _x -Membran. Synthesegrundlage: PS(400)-b-P2VP(64) Diblock-Copolymers, Konzentration 3 mg/mL und Beladung L _z = 0.4).	43
3.5. Partikelgrößenverteilung durch die Bildanalyse von TEM (HF)-Aufnahmen (175 - 220 kx) von a) Au und b) Pt Nanopartikeln auf einer SiO _x -Membran. Synthesegrundlage: PS(227)-b-P2VP(99) Diblock-Copolymers, Konzentration 3 mg/mL und Beladung L _z = 0.4).	43
3.6. TEM (HF)-Aufnahmen (220 kx) von a) Au _{0.1} Pt _{0.9} , b) Au _{0.2} Pt _{0.8} , c) Au _{0.3} Pt _{0.7} , d) Au _{0.5} Pt _{0.5} und e) Au _{0.8} Pt _{0.2} Nanopartikeln auf einer SiO _x -Membran. Synthesegrundlage: PS(227)-b-P2VP(99) Diblock-Copolymers, Konzentration 3 mg/mL und Beladung L _z = 0.4).	44
3.7. Größenbestimmung von a) Au _{0.1} Pt _{0.9} , b) Au _{0.2} Pt _{0.8} , c) Au _{0.3} Pt _{0.7} , d) Au _{0.5} Pt _{0.5} und e) Au _{0.8} Pt _{0.2} . Synthesegrundlage: PS(227)-b-P2VP(99) Diblock-Copolymers, Konzentration 3 mg/mL und Beladung L _z = 0.4).	45
3.8. Au _{0.5} Pt _{0.5} NP auf Y:ZrO ₂ (100): a) HAADF Abbildung (200 kV) und EDX Mapping von b) Au(L) und c) Pt(L). Au und Pt sind statistisch über den gesamten NP verteilt und bilden eine "Alloy"-Struktur.	46
3.9. a) REM (BSE)-, b) TEM (HF)- and c) TEM (DF)-Aufnahme von Au _{0.5} Pt _{0.5} NP immobilisiert auf Silica-Pulver (Synthesegrundlage: PS(227)-b-P2VP(99), 3 mg/mL, L _x = 0.4). Die hohe Dispersion der NP auf dem Substrat ist deutlich sichtbar.	47
4.1. Mögliche Resonanzstrukturen des CO Moleküls [175].	51
4.2. Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation mittels einem auf TiO ₂ immobilisierten Au NP [81].	54
4.3. Temperaturprogrammierte CO-Oxidation (25 bis 400°C): Erster Zyklus des Modellkatalysators a) 0.23%Au/SiO ₂ und b) 0.15%Pt/SiO ₂	57

4.4.	Temperaturprogrammierte CO-Oxidation (25 bis 400°C): Verlauf des CO ₂ -Signals der fünf Zyklen des Modellkatalysators a) 0.23%Au/SiO ₂ , b) 0.15%Pt/SiO ₂ und c) der Vergleichsprobe Au/TiO ₂	58
4.5.	Temperaturprogrammierte CO-Oxidation (25 bis 400°C): a) Übersicht der gemessenen Ionenströme für 0.2%Au _{0.5} Pt _{0.5} /SiO ₂ sowie der Verlauf des CO ₂ -Signals der fünf Zyklen des Modellkatalysators b) 0.2%Au _{0.5} Pt _{0.5} /SiO ₂ , c) 0.17% Au _{0.3} Pt _{0.7} /SiO ₂ und d) 0.18%Au _{0.1} Pt _{0.9} /SiO ₂	59
4.6.	HAADF Abbildung von Au _{0.5} Pt _{0.5} NPs immobilisiert auf Y:ZrO ₂ (100) nach thermischer Alterung für 22 h, 400°C unter a) atmosphärischen Bedingungen und b) CO ₂ . Die EDX-Linescans, c) Probe war unter atmosphärischen Bedingungen und d) CO ₂ gealtert, zeigen keine Phasensegregation von Au und Pt Atomen.	61
4.7.	Temperaturprogrammierte CO-Oxidation (25 bis 400°C) der künstlich gealterten Modellkatalysatoren (7 h, 750°C unter atmosphärischen Bedingungen: a) 0.15%Pt/SiO ₂ , b) 0.18%Au _{0.1} Pt _{0.9} /SiO ₂ und c) 0.17%Au _{0.3} Pt _{0.7} /SiO ₂	62
4.8.	REM-Abbildungen der Modellkatalysatoren vor a) 0.15%Pt/SiO ₂ , b) 0.18% Au _{0.1} Pt _{0.9} /SiO ₂ , c) 0.17%Au _{0.3} Pt _{0.7} /SiO ₂ d) 0.2%Au _{0.5} Pt _{0.5} /SiO ₂ und nach der künstlichen Alterung (7 h, 750°C) e) 0.15%Pt/SiO ₂ , f) 0.18%Au _{0.1} Pt _{0.9} /SiO ₂ , g) 0.17%Au _{0.3} Pt _{0.7} /SiO ₂ und h) 0.2%Au _{0.5} Pt _{0.5} /SiO ₂	63
4.9.	TEM-DF Ausnahmen des künstlich gealterten Au _{0.5} Pt _{0.5} /SiO ₂ Modellkatalysators: Bildausschnitt der in Tabelle 4.4 zusammengestellten EDX-Spektren a) 1 - 7 (rechts nach links) und b) 8 - 9 (linkes nach rechts).	64
5.1.	Schematische Darstellung möglicher Sintermechanismen: Ostwald Reifung (OR) und Partikel Migration/Koaleszenz (PMK) [79].	68
5.2.	Schematische Darstellung des Metallinsel-(Metallpartikel)-Modells: $R\sin(\vartheta)$ ist der Radius einer sphärischen Metallinsel/Substrat-Grenzfläche, wobei ϑ der Kontaktwinkel zwischen Metallinsel und Substrat darstellt [79].	70
5.3.	Schematische Darstellung der Konzentrationen von Monomer auf der Substratoberfläche sowie die energetische Betrachtung der Monomere auf der Oberfläche der Metallinsel und des Substrates. E_{ad}^m stellt hierbei die Sublimationsenergie ΔH_{sub} des Festkörpers und E_{ad}^s die Adsorptionsenergie eines Metallatoms auf dem Substrat dar [79, 222].	71
5.4.	Pt NP in der Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer SiO ₂ (0001) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).	78

5.5. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.	79
5.6. PGV der Pt NP (~ 7 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.	80
5.7. Pt NP (~ 7 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) AFM-Aufnahme (Höhenprofil) vor der Temperaturbehandlung, REM-Aufnahme (ESB-Detektor) nach b) 2 h, c) 4 h, d) 7 h und e) 10 h.	81
5.8. Pd NP in der Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer SiO ₂ (0001) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).	82
5.9. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.	82
5.10. PGV der Pd NP (~ 6 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.	83
5.11. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.	84
5.12. PGV der Pd NP (~ 6 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2, c) 4, d) 7 und e) 10 h.	85
5.13. Pd NP (~ 6 nm) auf SiO ₂ (0001): a) AFM-Aufnahme (Höhenprofil) vor der Temperaturbehandlung und b) REM-Aufnahme (ESB-Detektor) nach 2 h bei 900°C.	86
5.14. Pt NP in Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer Al ₂ O ₃ (1 $\bar{1}$ 02) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).	87
5.15. Pd NP in Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer Al ₂ O ₃ (1 $\bar{1}$ 02) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).	88
5.16. Pt NP in Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer Y:ZrO ₂ (100) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).	89
5.17. Pd NP in Wulff-Konstruktion bestehend aus 6091 Atomen (ca. 5 nm) auf einer Y:ZrO ₂ (100) Oberfläche ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten (M. Rieger, BASF).	90

5.18. Schematischer Vergleich der PGV: a) OR und b) PMK [45].	91
5.19. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 5, c) 10, d) 15, e) 30, f) 45, g) 60 und h) 90 min.	93
5.20. PGV von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO ₂ (0001): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 5, c) 10, d) 15, e) 30, f) 45, g) 60 und h) 90 min.	95
5.21. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von kleinen und großen Pt NP auf Al ₂ O ₃ (1 $\bar{1}$ 02): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 10, c) 20, d) 30, e) 45, f) 60, g) 90 und h) 120 min.	96
5.22. PGV der kleinen und großen Pt NP auf Al ₂ O ₃ (1 $\bar{1}$ 02): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 10, c) 20, d) 30, e) 45, f) 60, g) 90 und h) 120 min.	98
5.23. REM-Aufnahme (Inlens): Arbeitskreislogo aus Au NP (~ 10 nm). Synthesegrundlage: PS(1056)-b-P2VP(495), 5 mg/mL und $L_z = 0.4$	99
5.24. REM-Aufnahme (Inlens): Übersichtsbild der mit Pt NP (~ 8 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 500 nm, Abstand: 1 μ m).	101
5.25. REM-Aufnahme (Inlens): Sinterversuch der mit Pt NP (~ 8 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 500 nm, Abstand: 1 μ m) bei 750°C, Darstellung des beobachteten Quadrates jeweils vor (links) und nach (rechts) der entsprechenden Sinterzeit.	102
5.26. REM-Aufnahme (Inlens): Übersichtsbild der mit Pt NP (~ 8 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 500 nm, Abstand: 1 μ m) nach 10 min bei 750°C.	103
5.27. REM-Aufnahme (Inlens): Übersichtsbild der mit Pt NP (~ 7 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 200 nm, Abstand: 500 nm).	103
5.28. REM-Aufnahme (Inlens): Sinterversuch der mit Pt NP (~ 7 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 200 nm, Abstand: 500 nm) bei 650°C. Darstellung des beobachteten Quadrates jeweils vor (links) und nach (rechts) der entsprechenden Sinterzeit.	104
5.29. REM-Aufnahme (Inlens): Übersichtsbild der mit Pt NP (~ 7 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 200 nm, Abstand: 500 nm) nach 18 min bei 650°C.	105
5.30. REM-Aufnahme (Inlens-Detektor): Sinterversuch der mit Au _{0.05} Pt _{0.95} NP (~ 6 nm) strukturierten Quadrate (Kantenlänge: 500 nm, Abstand: 1 μ m) bei 750°C. Darstellung des beobachteten Quadrates jeweils vor (links) und nach (rechts) der entsprechenden Sinterzeit.	107

5.31. REM-Aufnahmen von Pt NP (~ 7 nm) auf SiO ₂ /Si (100): Vergleich der Sinterneigung bei 750°C nach 10 h unter a) Vakuum, b) atmosphärischen Bedingungen (Luft), c) O ₂ , d) Ar, e) N ₂ und f) H ₂	110
5.32. REM-Aufnahmen von Pt NP (~ 7 nm) auf α -Quarz: Vergleich der Sinterneigung a) unbehandelt und unter Vakuum, 1 h bei b) 1000, c) 1050, d) 1100, e) 1150 und f) 1200°C.	111
5.33. REM-Aufnahmen von Pt NP (~ 6 nm) auf SiO ₂ /Si (100) in reiner O ₂ -Atmosphäre: Kurzzeittest bei 750°C für a) 0, b) 5, c) 15 und d) 25 min.	112
5.34. REM-Aufnahmen von Au NP (~ 7 nm) auf SiO ₂ /Si (100) in reiner O ₂ -Atmosphäre: Kurzzeittest bei 750°C für a) 0, b) 5, c) 15 und d) 25 min.	113
5.35. REM-Aufnahmen von Au NP (~ 7 nm) auf α -Quarz (0001) in reiner O ₂ -Atmosphäre: Kurzzeittest bei 750°C für a) 0, b) 5, c) 15 und d) 25 min.	114
6.1. Mögliche Strukturentwicklung bimetallischer NP durch thermisch bedingte Phase-segregation: "Alloy"- (l. o.), Kern-Schalen- (r.o.) und heterodimerer Struktur (u.). Abbildungen der Strukturen in Anlehnung an Abbildung 3.1 [58].	119
6.2. Schematische Querschnittsdarstellung der Phasengrenzen zwischen Atmosphäre, Metall und Substrat, wobei n_i die Normale in Richtung $\partial\gamma_i/\partial\vec{t}_i$ darstellt [103, 180].	121
6.3. Schematische Darstellung der thermischen Oxidation von Silizium [218].	122
6.4. Schematische Darstellung des Einsinkmechanismus von Au NP in SiO ₂ unter kontinuierlicher Au-Verdampfung nach Vreede [207].	124
6.5. REM-Aufnahmen vor der künstlichen Alterung von a) Au und c) Au _{0.5} Pt _{0.5} NP (~ 6 nm) sowie nach 7 h bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) b) Au und d) Au _{0.5} Pt _{0.5} NP auf SiO ₂ /Si (100).	126
6.6. TEM-Aufnahmen (HF) von Probenquerschnitten Au _{0.5} Pt _{0.5} NP (~ 6 nm) auf SiO ₂ /Si (100) a) vor, b) nach 7 h bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) sowie c) HR-TEM (HF)-Aufnahme der gealterten Probe.	127
6.7. STEM-Aufnahmen (DF) von Probenquerschnitten Au _{0.5} Pt _{0.5} NP (~ 10 nm) auf SiO ₂ /Si (100) a) nach 7 h bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) und die entsprechenden EDX Messungen der NP in Bild b) anhand des c) Au(L) und d) Pt(L) Signals.	128
6.8. XPS Messung an Au _{0.5} Pt _{0.5} NP (~ 6 nm) auf SiO ₂ /Si (100): Au(4f) und Pt(4f) Spektren vor und nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).	129
6.9. REM-Aufnahmen (Inlens-Detektor) von Au _{0.5} Pt _{0.5} NP (~ 6 nm) auf TiO ₂ (100): a) vor der künstlichen Alterung b) nach 7 h bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).	131

6.10. XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf TiO_2 (100): Au(4f) und Pt(4f) Spektren vor und nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).	132
6.11. REM-Aufnahmen (Inlens-Detektor) von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) nach der künstlichen Alterung für 7h bei : a) 300, b) 400, c) 500 und d) 600°C (unter atmosphärischen Bedingungen).	133
6.12. XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100): Au(4f)- und Pt(4f)- Spektren nach 300, 400, und 600° (unter atmosphärischen Bedingungen). 134	
6.13. a) HADDF-Aufnahmen und b) EDX-Linescan von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) nach 7 h bei 550°C (unter atmosphärischen Bedingungen).	135
6.14. TEM-Aufnahmen (HF) von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) nach 7 h bei a) 500 und b) 600°C (unter atmosphärischen Bedingungen).	136
6.15. REM-Aufnahmen (Inlens) von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) auf: a) $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100), b) SiO_2 (0001), c) SiC (6H), d) Al_2O_3 ($1\bar{1}02$) und e) Y:ZrO_2 (100).	137
6.16. TEM (HF)-Aufnahmen von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen) auf: a) $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100), b) SiO_2 (0001), c) SiC (6H) und d) Y:ZrO_2 (100).	139
6.17. Schematische Darstellung der Mehrschichtprobe: $\text{Au}_x\text{Pt}_{1-x}$ NP auf SiO_2/Si (100) und bedeckt mit SiO_x -Schicht (100nm).	140
6.18. TEM (HF)-Aufnahmen von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) und bedeckt mit 100 nm SiO_x nach 7 h, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen): Übersichtsbild an einer a) dicken und b) dünne Probenstelle.	140
6.19. REM-Aufnahmen (Inlens) von Au NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) a) vor und b) nach sowie auf $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) c) vor und d) nach 70 Tagen, 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).	142
6.20. TEM- und HRTEM-Aufnahmen (HF) von Au NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100): a) TEM und b) HRTEM sowie auf $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (100) c) TEM und d) HRTEM, nach 70 Tagen bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).	143
6.21. a) REM-Aufnahme (Inlens) und b) TEM (HF)-Aufnahmen von Au NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) für 7 h, 750°C unter H_2 -Atmosphäre.	144
6.22. a) REM-Aufnahme (Inlens) und b) TEM-Aufnahmen (HF) von Au NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) für 7 h, 750°C unter N_2 -Atmosphäre.	146
6.23. a) REM-Aufnahme (Inlens) und b) TEM-Aufnahmen (HF) von Au NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) für 70 d, 750°C unter Vakuum.	147

A.1. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2 h, c) 4 h, d) 7 h und e) 10 h.	203
A.2. Partikelgrößenverteilungen der Pt NP (~ 7 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2 h, c) 4 h, d) 7 h und e) 10 h.	204
A.3. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): a) vor der Temperaturbehandlung und nach 2 h bei b) 750°C sowie c) 900°C	204
A.4. Partikelgrößenverteilung der Pt NP (~ 7 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): a) vor der Temperaturbehandlung und nach 2 h bei b) 750°C sowie c) 900°C	205
A.5. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h 750°C	205
A.6. Partikelgrößenverteilungen der Pd NP (~ 6 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.	205
A.7. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.	206
A.8. Partikelgrößenverteilungen der Pd NP (~ 6 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.	206
A.9. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 900°C a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.	206
A.10. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.	207
A.11. Partikelgrößenverteilung von Pt NP (~ 7 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.	207
A.12. AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.	208
A.13. Partikelgrößenverteilung von Pt NP (~ 7 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.	208

A.14.AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.	208
A.15.Partikelgrößenverteilung von Pd NP (~ 6 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.	209
A.16.AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.	209
A.17.Partikelgrößenverteilung von Pd NP (~ 6 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.	209
A.18.Größenbestimmung der Pt NP von a) ca. 4 nm und b) ca. 8 nm anhand von TEM-HF Aufnahmen. Synthesegrundlage: a) PS(720)-b-P2VP(194), 3 mg/ml, $L_z = 0.2$ und b) PS(5348)-b-P2VP(713), 2 mg/ml, $L_z = 0.2$	210
A.19.Größenbestimmung der $\text{Au}_{0.05}\text{Pt}_{0.95}$ NP. Synthesegrundlage: PS(731)-b-PVP(44), 3 mg/ml, $L_z = 0.4$	210
A.20.Größenbestimmung der $\text{Au}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ NP. Synthesegrundlage: PS(1056)-b-PVP(495), 3 mg/ml, $L_z = 0.4$	211
A.21.EDX Messung von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 10 nm) auf SiO_2 Membran a) DF-Aufnahme, b) Au(L)- und c) Pt(L)-Signal. Mittelwert aus Einzelspektren der NP: $\text{Au}_{0.49}\text{Pt}_{0.51} \pm 14,1$ [At%].	211
A.22.REM-Aufnahmen vor der künstlichen Alterung von a) Au und c) $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 10 nm) sowie nach 7 h bei 750°C b) Au und d) $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP auf SiO_2/Si (100).	212
A.23.XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100): a) Si(2p)- und b) O(1s)-Spektrum.	213
A.24.XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) nach 7 h bei 750°C (Atmosphäre): a) Si(2p)- und b) O(1s)-Spektrum.	213
A.25.XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf TiO_2 (100): a) Ti(2p)- und b) O(1s)-Spektrum.	213
A.26.XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf TiO_2 (100) nach 7 h, 750°C (Atmosphäre): a) Ti(2p)- und b) O(1s)-Spektrum.	214
A.27.XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100): Si(2p)-Spektrum nach 7h bei 300 , 400 und 600° (Atmosphäre).	214
A.28.Makroskopisches Phasendiagramm Au-Si nach [154].	215
A.29.Makroskopisches Phasendiagramm Pt-Si nach [197].	215

- A.30.EDX-Linescans von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiC (6H) nach 7 h, 750°C
(Atmosphäre): a) bimetallischer und b) völlig phasensegregierter NP. 216
- A.31.HR-TEM Aufnahme (DF) der Probenausschnitts von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ ~ 6 nm auf
 SiO_2/Si (100) und bedeckt mit SiO_x (100 nm) nach 7 h, 750°C (Atmosphäre),
welcher für die EDX-Messung verwendet wurde. Hierzu wurde von jedem NP
ein Spektrum, von oben nach unten, gemessen. 217
- A.32.TEM-Aufnahmen (HF) von ursprünglich $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si
(100): a) Übersichtsbild und b) drei benachbarte NP unterschiedlicher Größe
und Eindringtiefe, nach 70 d bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen). 217

Tabellenverzeichnis

3.1.	Theoretische Schmelzpunkte für Au, Pt und Pd NP (6 nm) nach [164].	35
3.2.	EDX Analyse of Au _x Pt _{1-x} NPs.	45
3.3.	EDX und ICP-OES Messungen der Au _x Pt _{1-x} NP.	48
3.4.	ICP-OES Messungen: Bestimmung der Beladung an Edelmetall.	48
4.1.	T ₅₀ -Temperaturen der monometallischen Modellkatalysatoren.	58
4.2.	Übersicht der katalytischen Aktivität basierend auf der T ₅₀ -Temperatur nach der Aktivierung des Modellkatalysators.	60
4.3.	Übersicht der katalytischen Aktivität der künstlich gealterten Modellkatalysatoren basierend auf der T ₅₀ -Temperatur nach der Aktivierung.	62
4.4.	EDX-Messungen an künstlich gealtertem Au _{0.5} Pt _{0.5} /SiO ₂ Modellkatalysator.	64
6.1.	EDX Messungen an Au _{0.5} Pt _{0.5} ~ 10 nm (7 h, 750°C).	127
6.2.	EDX Messungen an Au _{0.5} Pt _{0.5} ~ 6 nm auf SiO ₂ /Si (7 h).	134
6.3.	EDX Messungen (Einzelspektren) von Au _{0.5} Pt _{0.5} ~ 6 nm auf SiO ₂ /Si (100) nach 7 h, 750°C unter H ₂ -Atmosphäre.	145
6.4.	EDX Messungen (Einzelspektren) von Au _{0.5} Pt _{0.5} ~ 6 nm auf SiO ₂ /Si (100) nach 7 h, 750°C unter N ₂ -Atmosphäre.	146
6.5.	EDX Messungen (Einzelspektren) von Au _{0.5} Pt _{0.5} ~ 6 nm auf SiO ₂ /Si (100) nach 70 d, 750°C unter Vakuum.	147
A.1.	Chemikalienliste	199
A.2.	Übersicht der verwendeten PS(n)-b-P2VP(m) Diblock-Copolymere. Die gemittelte Anzahl der PS- bzw. VP-Monomereinheiten werden durch (n) und (m) beschrieben. M _n ist die mittlere Molmasse in [g/mol].	199
A.3.	Übersicht der verwendeten Übergangsmetallkomplexe (Metalsalze)	200
A.4.	Übersicht der Wafer	200
A.5.	Übersicht der 3D-Substrate	200
A.6.	Träger zur TEM Charakterisierung (TEM-Grid)	200

A.7. Zur Synthese benötigte Geräte und Anlagen.	201
A.8. Zur Charakterisierung benötigte Geräte und Anlagen.	202
A.9. EDX-Messungen von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5} \sim 6$ nm auf SiO_2/Si (100) und bedeckt mit SiO_x (100 nm) nach 7 h, 750°C (Atmosphäre).	216

A. Anhang

A.1. Material & Experimentelle Methoden

A.1.1. Material

Tabelle A.1.: Chemikalienliste

Chemikalie	Hersteller/Lieferant
Aceton	Roth
Ethanol, $\geq 99,8$ %, Rotipuran	Roth
Milli-Q-Wasser	GenPure UV-Anlage
Schwefelsäure, 95- 98 %, Rotipuran	Roth
Toluol $\geq 99,5$ %, Rotipuran	Roth
Wasserstoffperoxid 30%	Merck

Tabelle A.2.: Übersicht der verwendeten PS(n)-b-P2VP(m) Diblock-Copolymere. Die gemittelte Anzahl der PS- bzw. VP-Monomereinheiten werden durch (n) und (m) beschrieben. M_n ist die mittlere Molmasse in [g/mol].

PS(n)-b-P2VP(m)	M_n (PS)	M_n (P2VP)	Hersteller/Lieferant
PS(227)-b-P2VP(99)	23600	10400	Polymer Source Inc.
PS(400)-b-P2VP(64)	41600	6700	DWI Aachen
PS(720)-b-P2VP(194)	75000	20400	DWI Aachen
PS(731)-b-P2VP(144)	76100	15100	DWI Aachen
PS(1056)-b-P2VP(495)	110000	5200	Polymer Source Inc.
PS(5348)-b-P2VP(713)	557000	75000	Polymer Source Inc.

Tabelle A.3.: Übersicht der verwendeten Übergangsmetallkomplexe (Metalsalze)

Metalsalz	Metallgehalt	M [g/mol]	Hersteller/Lieferant
Gold(III)chloride trihydrate (HAuCl ₄ · 3 H ₂ O)	48,5- 50,24 %	393,83	Aldrich
Hexachloroplatinic(IV) acid hexahydrate (H ₂ PtCl ₆ · 6 H ₂ O)	40 %	517,94	Merck
Palladium (II) acetate (Pd(OAc) ₂)	99,9%	224,51	Aldrich

Tabelle A.4.: Übersicht der Wafer

Wafer	Spezifikation	Hersteller/Lieferant
Quarkristall (0001)	10 x 10 x 0,5 mm einseitig poliert	CrysTec GmbH
Rutil (100)	10 x 10 x 0,5 mm einseitig poliert	Crystec GmbH
Saphir R (1-102)	10 x 10 x 0,53 mm einseitig poliert	Crystec GmbH
Silizium (100)	p/B dotiert, Dicke: 525 μm einseitig poliert	Siegert Wafer GmbH
Siliziumkarbid (6H)	11 x 13 x 0,5 mm einseitig poliert	SITUS Technicals GmbH
SiN _x /Silizium (100)	p/B dotiert, Dicke: 525 μm ± 20 μm einseitig poliert	Crystec GmbH
Zirconia (100)	YSZ, 10 x 10 x 0,5 mm einseitig poliert	Crystec GmbH

Tabelle A.5.: Übersicht der 3D-Substrate

Wafer	Spezifikation	Hersteller/Lieferant
SiO ₂ Sprühpulver (D11-10) Katalysatorvorprodukt	Schüttdichte: 330-400 g/L spez. OF: 141,1 m ² /g	BASF

Tabelle A.6.: Träger zur TEM Charakterisierung (TEM-Grid)

TEM-Grid	Spezifikation	Hersteller/Lieferant
Kohle-Lochfilm	Cu-Netz: 400 mesh	Plano GmbH
Querschnittpräparate	PIPS, Mikrotom	StEM Gruppe, MPI IS
SiO ₂ -Membran	20 nm, Cu-Netz: 300 mesh	Plano GmbH

A.1.2. Experimentelle Methoden

Tabelle A.7.: Zur Synthese benötigte Geräte und Anlagen.

Gerätename	Spezifikation und Anwendung	Hersteller
ELPHY Plus	Ebeam lithographie	Raith
Femto B Mikrowellenplasma	300 W, 99,999 % H ₂ or Ar % Plasmabehandlung 3D Substrate	Diener electronic GmbH & Co
FMK Sputteranlage	Basisdruck 5×10^{-7} mbar	Eigenbauanlage
Heraeus ROK F7	Rohrofen	Heraeus
LAPmaster SP Glovebox	N ₂ -Atmosphäre (H ₂ O und O ₂ < 1 ppm) Metallsalzlagerung	MBRAUN
MED020	Hochvakuumbeschichtung	BalTec (Leica Mi- crosystems)
N11/HR	Kammerofen, 5,5 kW	Nabertherm
PS 210 Mikrowellenplasma	500 W, W10 (90 % Ar, 10 % H ₂) Plasmabehandlung Wafer, SiO ₂ -Grids	PVA TePla AG
Vacutherm VT6025 Vakuumentrockenschrank	Probentrocknung (3D-Substrate)	Heraeus

Tabelle A.8.: Zur Charakterisierung benötigte Geräte und Anlagen.

Gerätename	Spezifikation und Anwendung	Hersteller
ARM Joel CF HR-TEM	200 kV, HAADF-Aufnahmen, EDX	JOEL GmbH
BELCAT B Apparatur zur Messung transienter Kinetik	Reaktor, Gasregler und Massen- spektrometer zur Untersuchung der CO-Oxidation	BEL corp Japan
BET	BET-Messung: Bestimmung der spez. Oberfläche (OF)	
CM 200 TEM	200 kV, LaB ₆ -Kathode, CCD- Kamera (GATAN GmbH)	Philips
MED 020 Hochvakuumsbeschichtung	Substrat- und Probenbeschich- tung mit C oder Au	BalTec (Leica Microsystems)
MultiMode-8-AFM Nanoscope V Controller	Tapping mode (1 Hz), NanoScope 8.15, NanoScope Analysis 1.40	Bruker
PPP-NCHR-Messnadel AFM-Cantilever	125 x 30 x 4 μm , Kaftkonst.: 42 N, Res. Freq.: 330 kHz, Tip Radius: < 7 nm	NANOSENSORS TM
SESAM (Sub-Elektronenvolt-Sub- Å-TEM)	200 kV, HAADF-Aufnahme, EDX (EDAX Sahlire Si(Li)- Detektor)	Zeiss
Ultra 55 REM	2- 5 kV, Inles-, BSE-, SE2- Detek- tor	Zeiss

A.2. Sinterverhalten von Au, Pt, Pd und AuPt NP

A.2.1. Sinterstudie A

Al_2O_3 ($1\bar{1}02$)

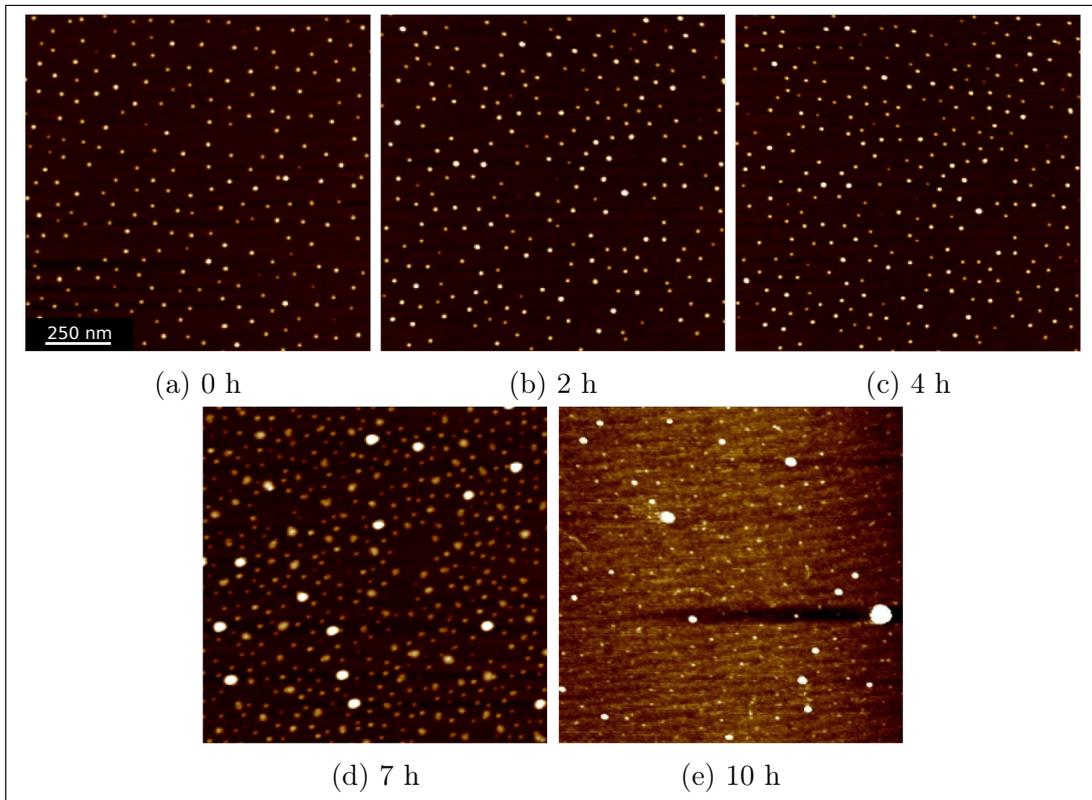


Abbildung A.1.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2 h, c) 4 h, d) 7 h und e) 10 h.

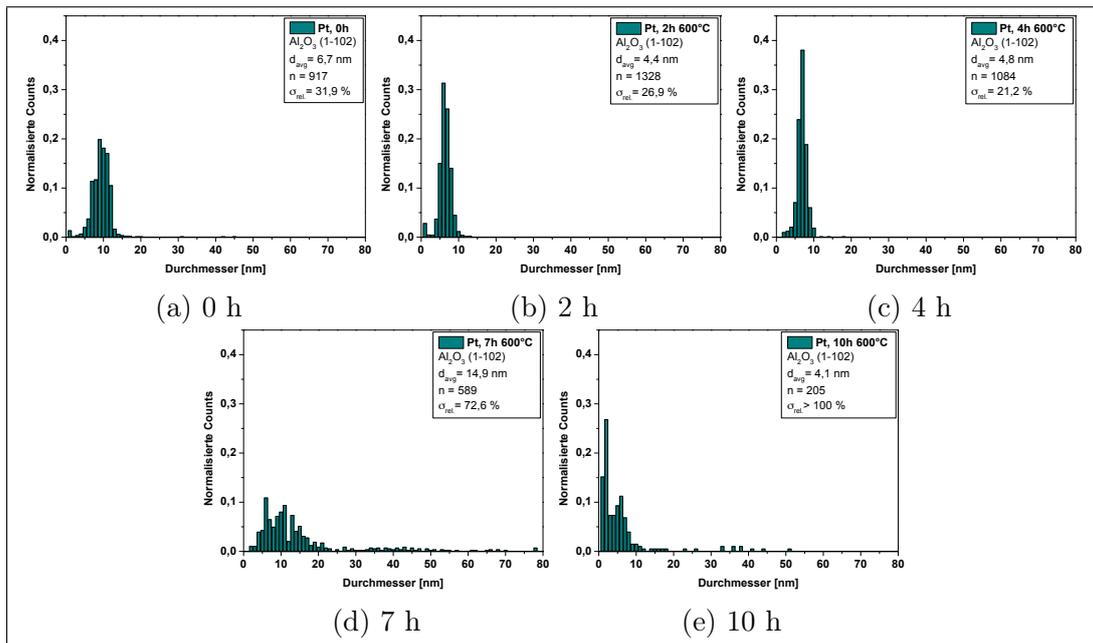


Abbildung A.2.: Partikelgrößenverteilungen der Pt NP (~ 7 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 2 h, c) 4 h, d) 7 h und e) 10 h.

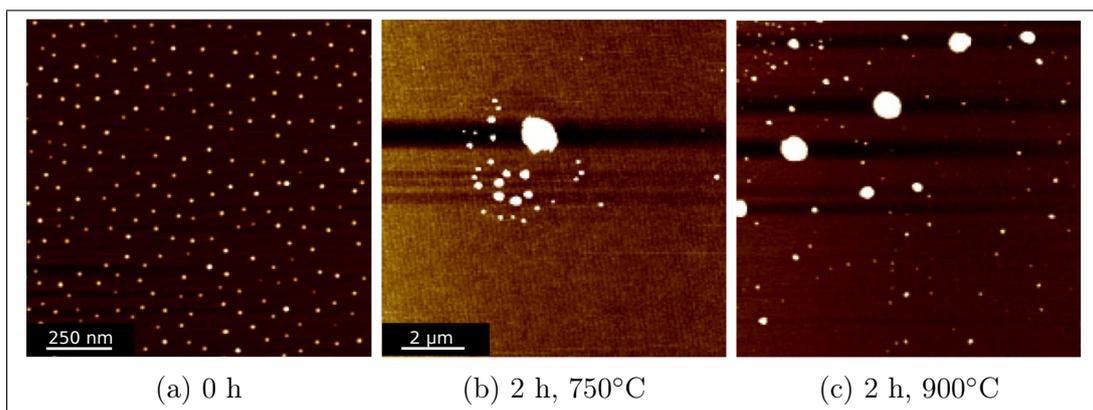


Abbildung A.3.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf Al_2O_3 ($1\bar{1}02$): a) vor der Temperaturbehandlung und nach 2 h bei b) 750°C sowie c) 900°C.

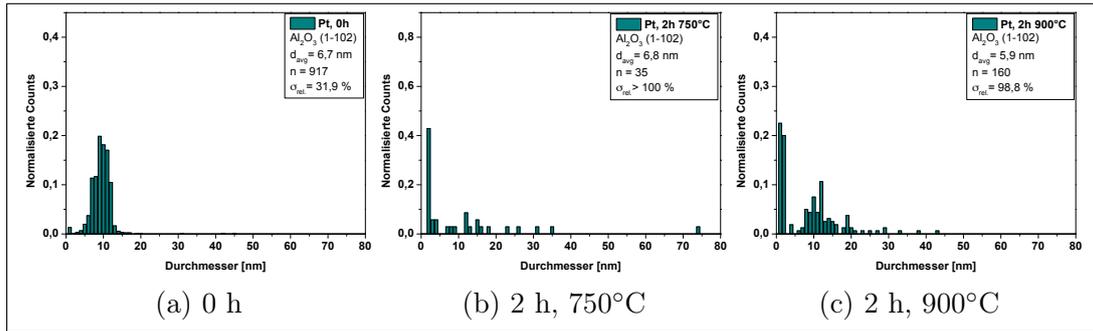


Abbildung A.4.: Partikelgrößenverteilung der Pt NP (~ 7 nm) auf Al₂O₃ ($1\bar{1}02$): a) vor der Temperaturbehandlung und nach 2 h bei b) 750°C sowie c) 900°C.

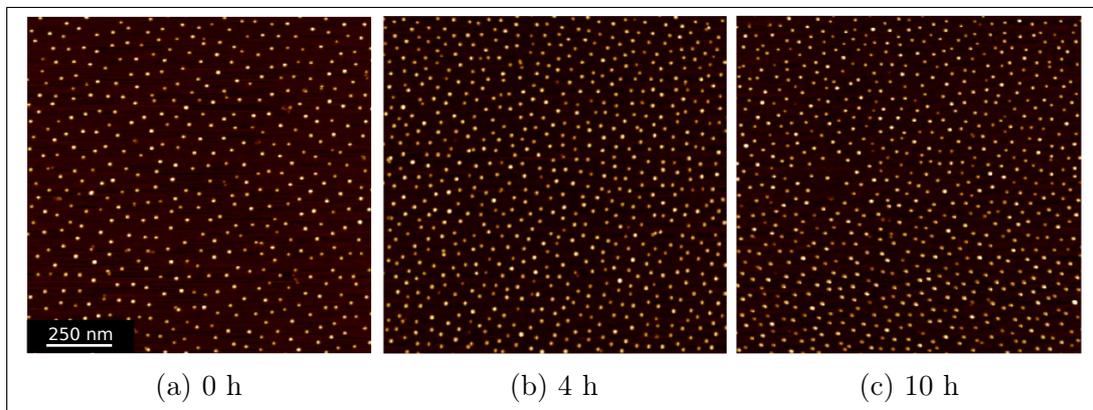


Abbildung A.5.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf Al₂O₃ ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h 750°C.

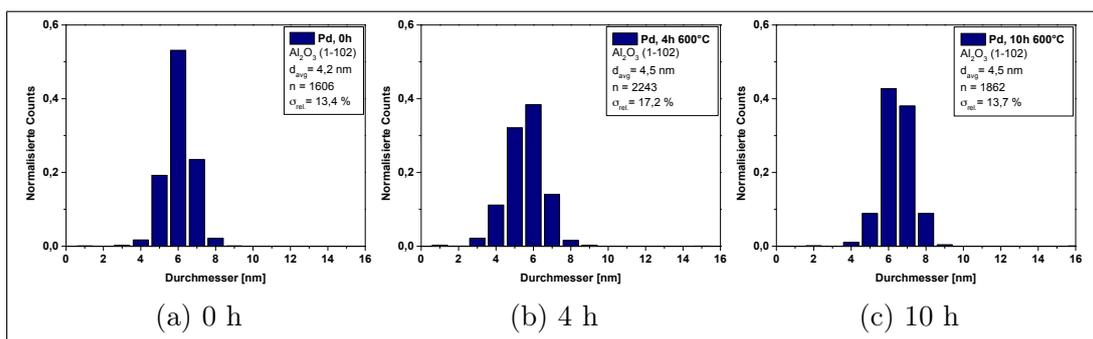


Abbildung A.6.: Partikelgrößenverteilungen der Pd NP (~ 6 nm) auf Al₂O₃ ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.

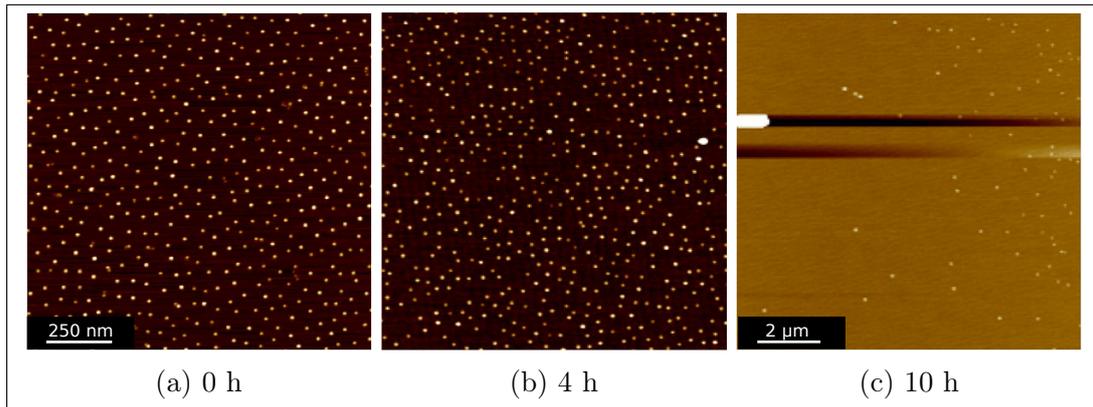


Abbildung A.7.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf Al₂O₃ ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.

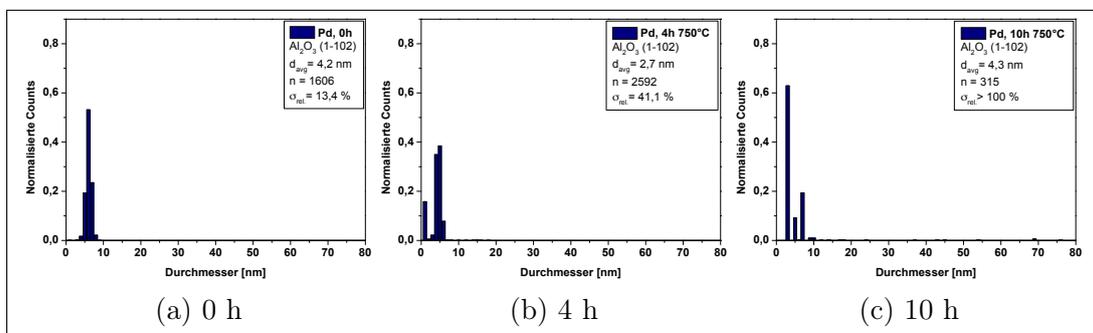


Abbildung A.8.: Partikelgrößenverteilungen der Pd NP (~ 6 nm) auf Al₂O₃ ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.

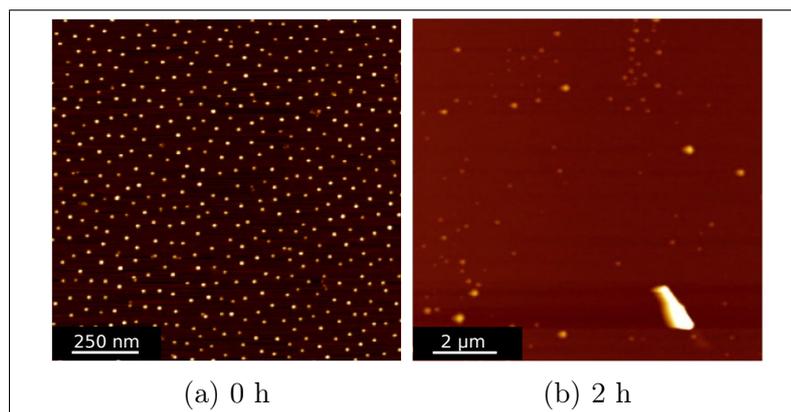


Abbildung A.9.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf Al₂O₃ ($1\bar{1}02$): Verlauf der Sinterstudie bei 900°C a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.

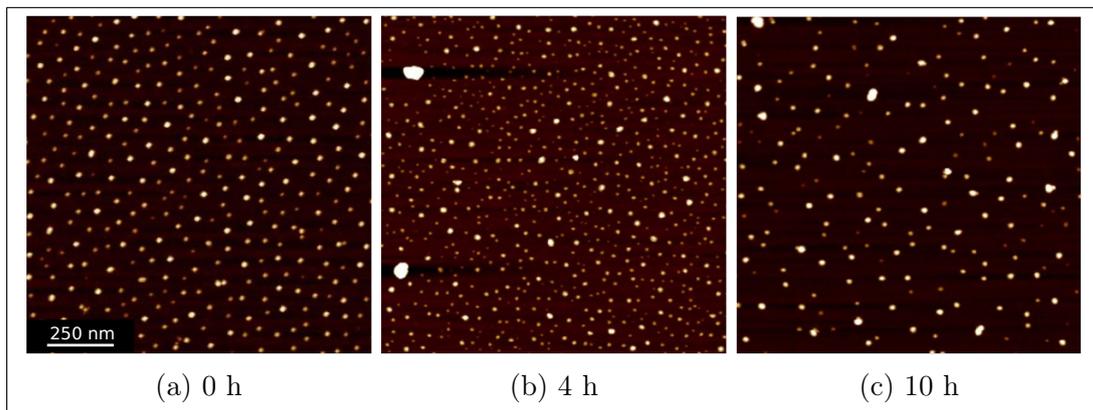
Y:ZrO₂ (100)

Abbildung A.10.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf ZrO₂ (100): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.

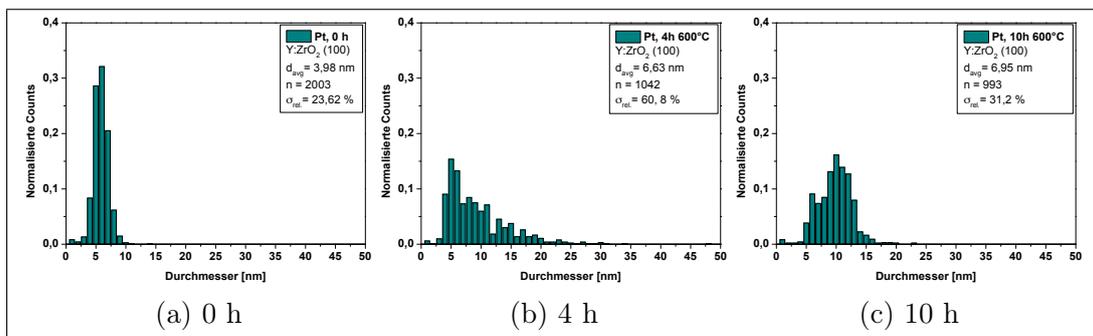


Abbildung A.11.: Partikelgrößenverteilung von Pt NP (~ 7 nm) auf ZrO₂ (100): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.

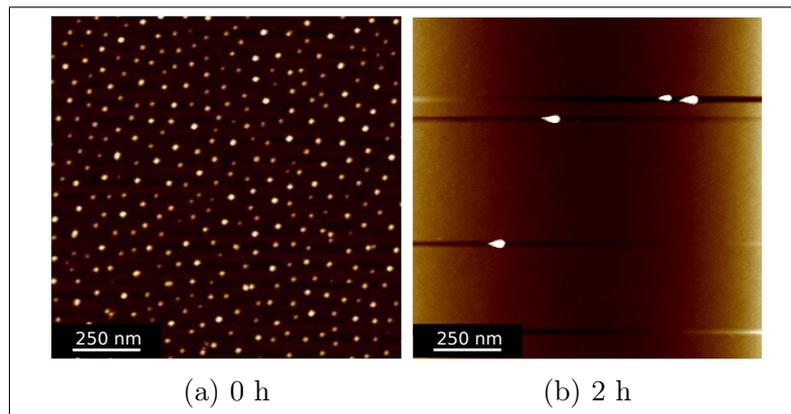


Abbildung A.12.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pt NP (~ 7 nm) auf ZrO₂ (100): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.

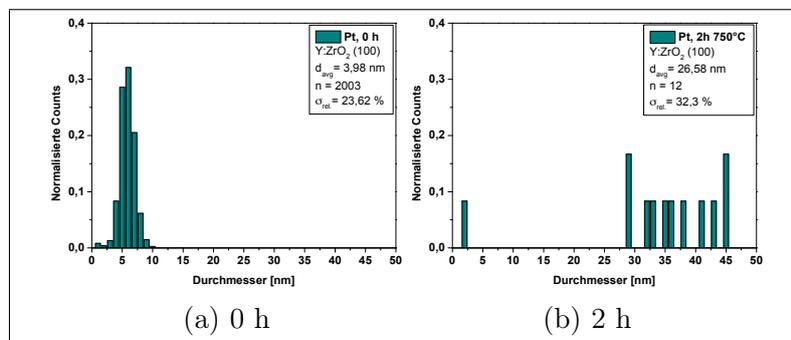


Abbildung A.13.: Partikelgrößenverteilung von Pt NP (~ 7 nm) auf ZrO₂ (100): Verlauf der Sinterstudie bei 750°C a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.

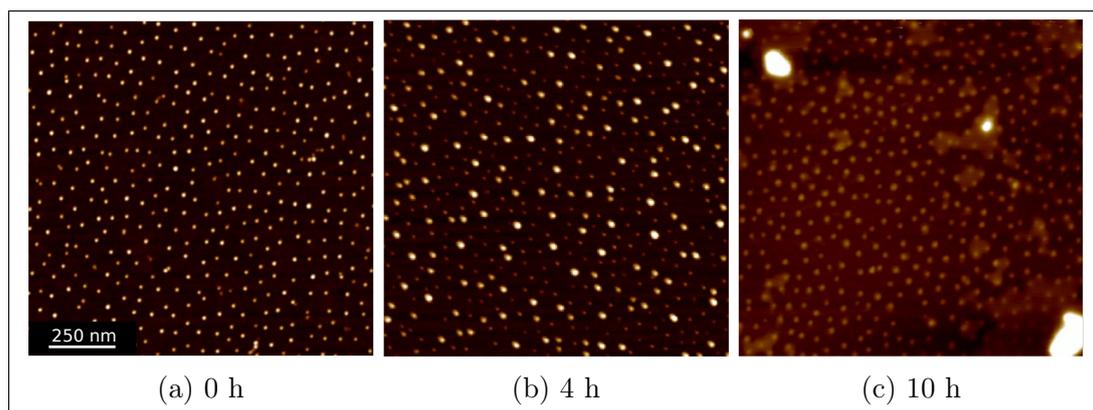


Abbildung A.14.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf ZrO₂ (100): Verlauf der Sinterstudie bei 600°C a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.

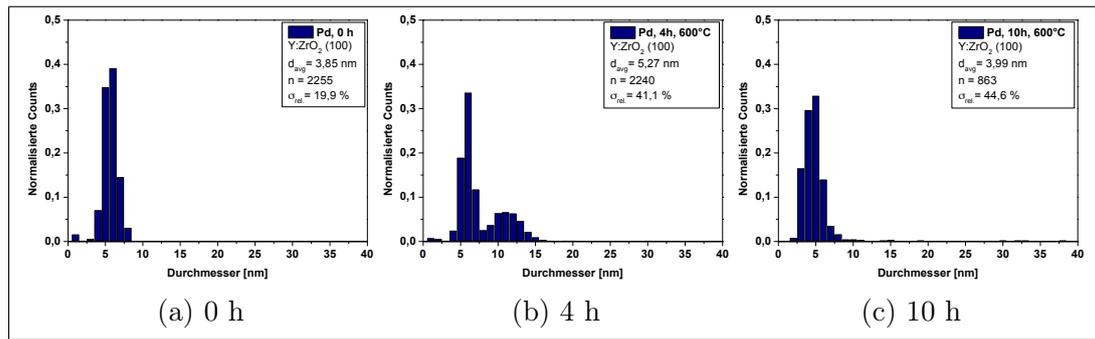


Abbildung A.15.: Partikelgrößenverteilung von Pd NP (~ 6 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei $600^\circ C$ a) vor der Temperaturbehandlung, nach b) 4 h und c) 10 h.

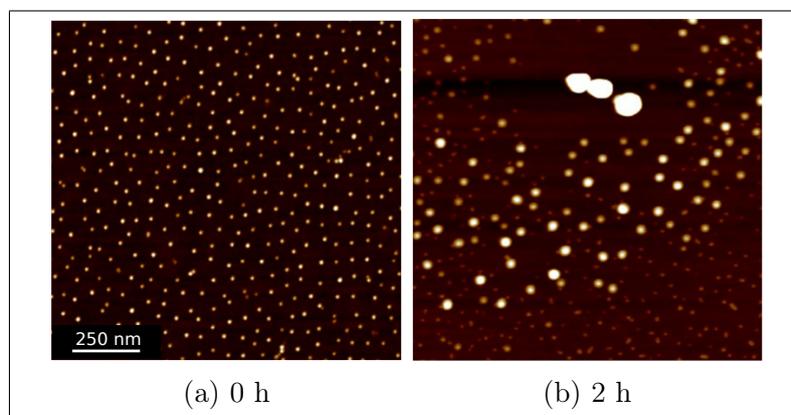


Abbildung A.16.: AFM-Aufnahmen (Höhenprofil) von Pd NP (~ 6 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei $750^\circ C$ a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.

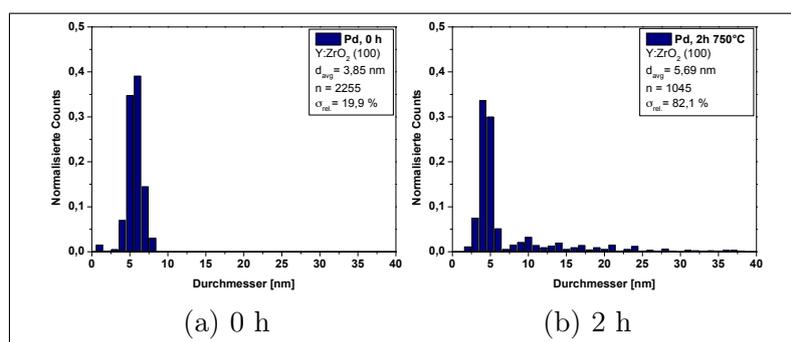


Abbildung A.17.: Partikelgrößenverteilung von Pd NP (~ 6 nm) auf ZrO_2 (100): Verlauf der Sinterstudie bei $750^\circ C$ a) vor der Temperaturbehandlung und nach b) 2 h.

A.2.2. Sinterstudie B

Größenbestimmungen

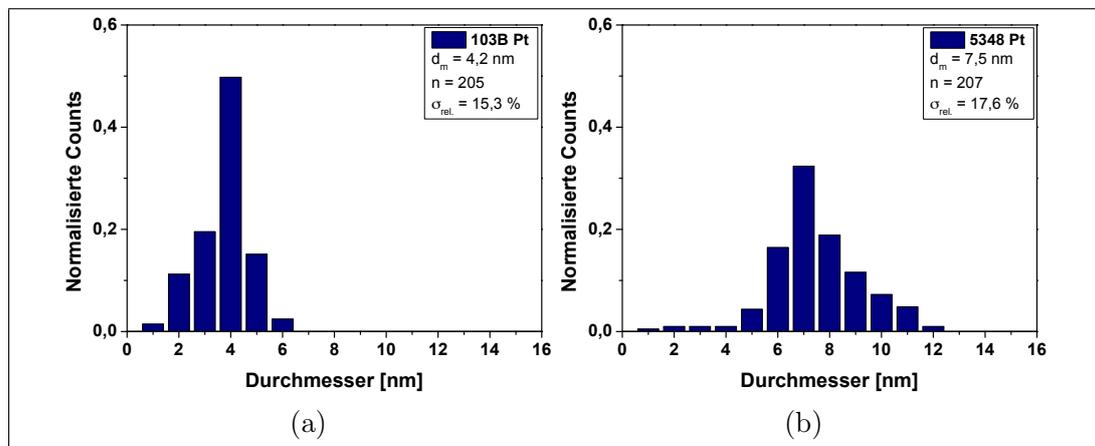


Abbildung A.18.: Größenbestimmung der Pt NP von a) ca. 4 nm und b) ca. 8 nm anhand von TEM-HF Aufnahmen. Synthesegrundlage: a) PS(720)-b-P2VP(194), 3 mg/ml, $L_z = 0.2$ und b) PS(5348)-b-P2VP(713), 2 mg/ml, $L_z = 0.2$.

A.2.3. Sinterstudie C

Größenbestimmungen

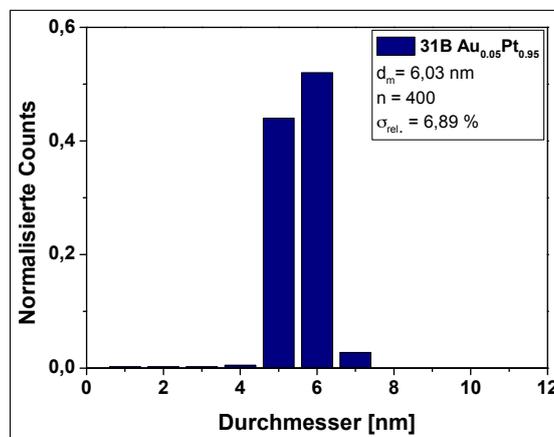


Abbildung A.19.: Größenbestimmung der $\text{Au}_{0.05}\text{Pt}_{0.95}$ NP. Synthesegrundlage: PS(731)-b-PVP(44), 3 mg/ml, $L_z = 0.4$.

A.3. Phasensegregation und Substratinteraktion von AuPt NP

Größenbestimmung: (1056) $\text{Au}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$

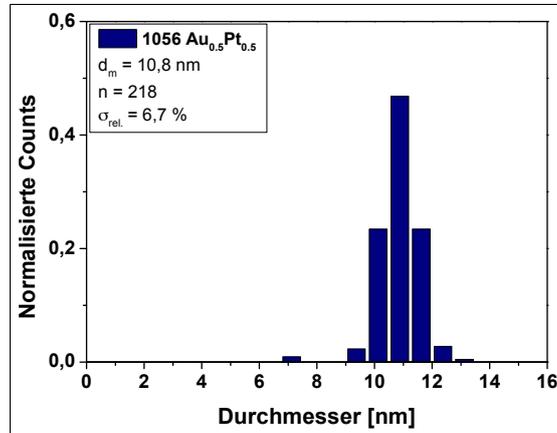


Abbildung A.20.: Größenbestimmung der $\text{Au}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ NP. Synthesegrundlage: PS(1056)-b-PVP(495), 3 mg/ml, $L_z = 0.4$.

EDX-Messung: (1056) $\text{Au}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$

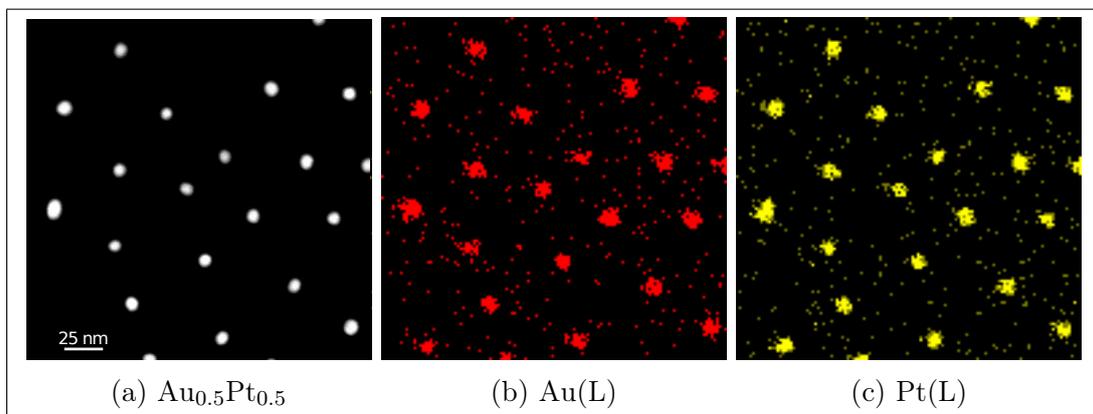


Abbildung A.21.: EDX Messung von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 10 nm) auf SiO_2 Membran a) DF-Aufnahme, b) Au(L)- und c) Pt(L)-Signal. Mittelwert aus Einzelspektren der NP: $\text{Au}_{0.49}\text{Pt}_{0.51} \pm 14,1$ [At%].

Generelle Beobachtungen

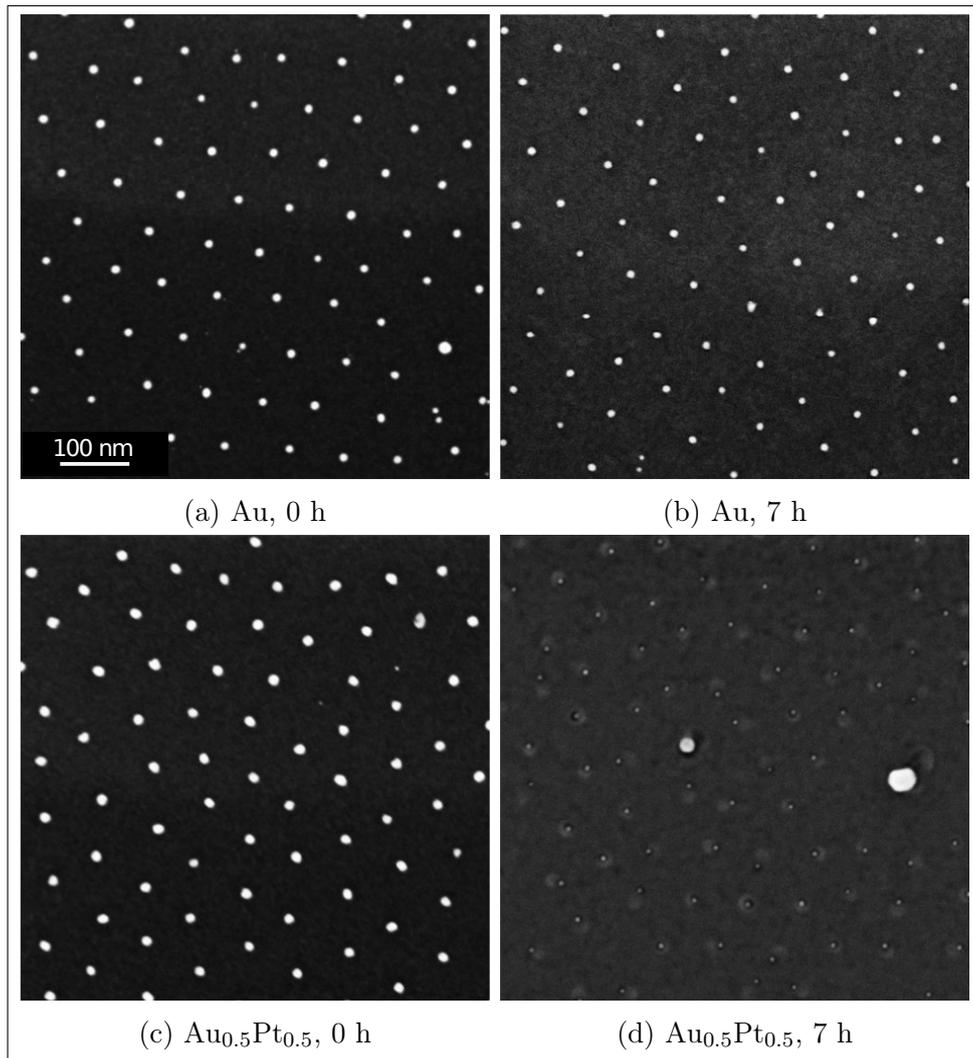


Abbildung A.22.: REM-Aufnahmen vor der künstlichen Alterung von a) Au und c) Au_{0.5}Pt_{0.5} NP (~ 10 nm) sowie nach 7 h bei 750°C b) Au und d) Au_{0.5}Pt_{0.5} NP auf SiO₂/Si (100).

A.3.1. Phasensegregation

XPS-Spektren

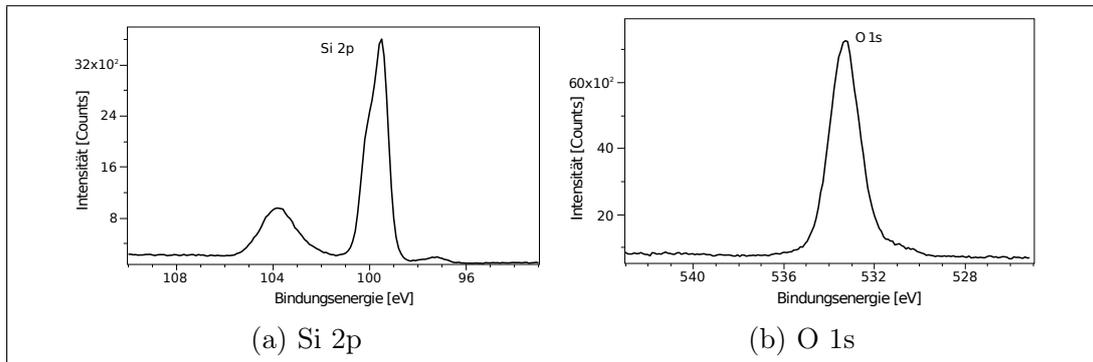


Abbildung A.23.: XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100): a) Si(2p)- und b) O(1s)-Spektrum.

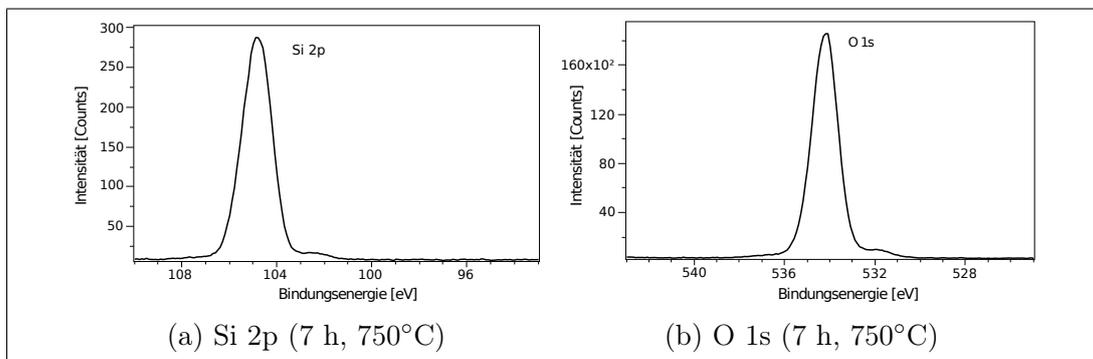


Abbildung A.24.: XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100) nach 7 h bei 750°C (Atmosphäre): a) Si(2p)- und b) O(1s)-Spektrum.

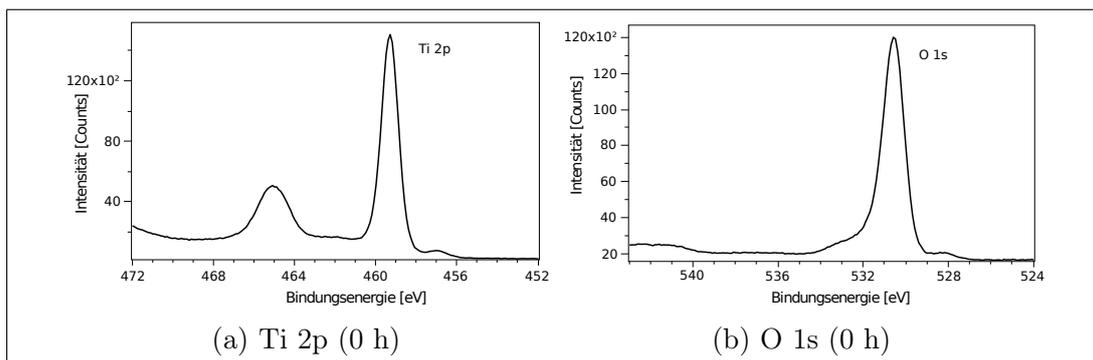


Abbildung A.25.: XPS Messung an $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf TiO_2 (100): a) Ti(2p)- und b) O(1s)-Spektrum.

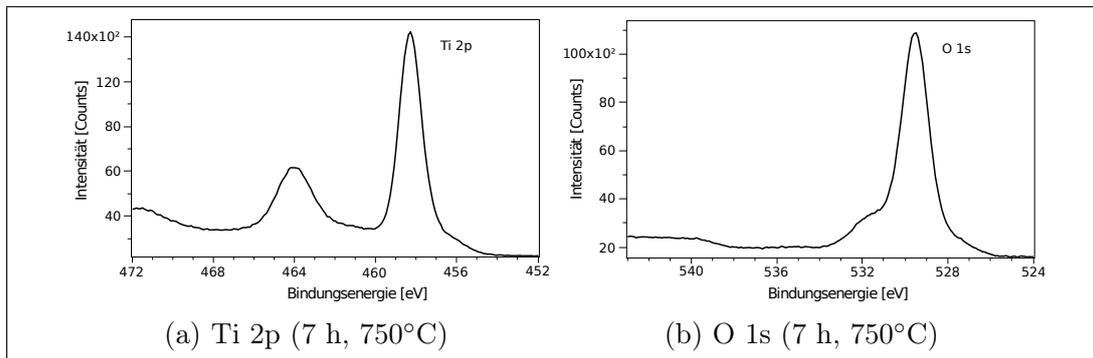


Abbildung A.26.: XPS Messung an Au_{0.5}Pt_{0.5} NP (~ 6 nm) auf TiO₂ (100) nach 7 h, 750°C (Atmosphäre): a) Ti(2p)- und b) O(1s)-Spektrum.

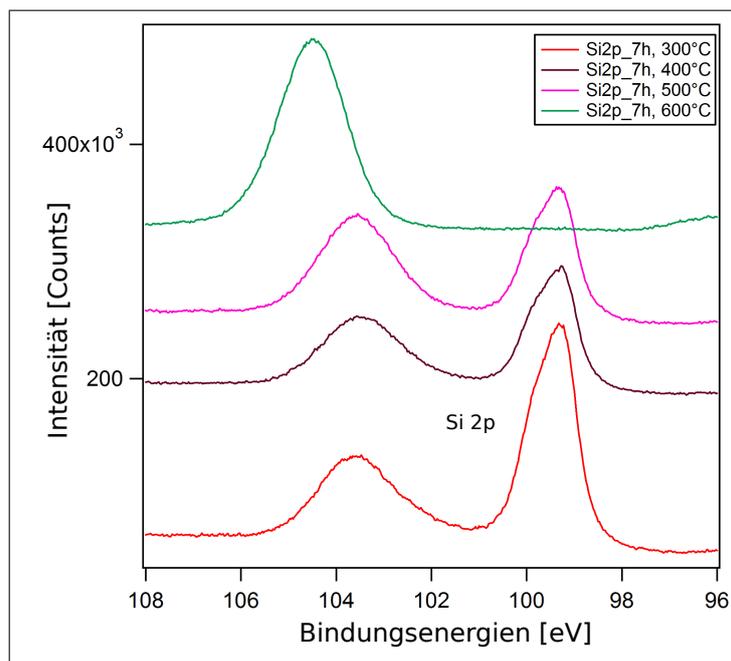


Abbildung A.27.: XPS Messung an Au_{0.5}Pt_{0.5} NP (~ 6 nm) auf SiO₂/Si (100): Si(2p)-Spektrum nach 7h bei 300, 400 und 600° (Atmosphäre).

Phasendiagramme

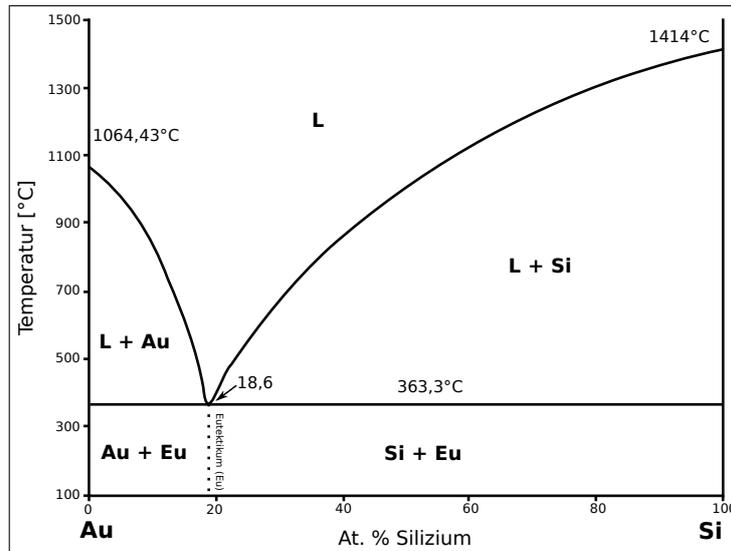


Abbildung A.28.: Makroskopisches Phasendiagramm Au-Si nach [154].

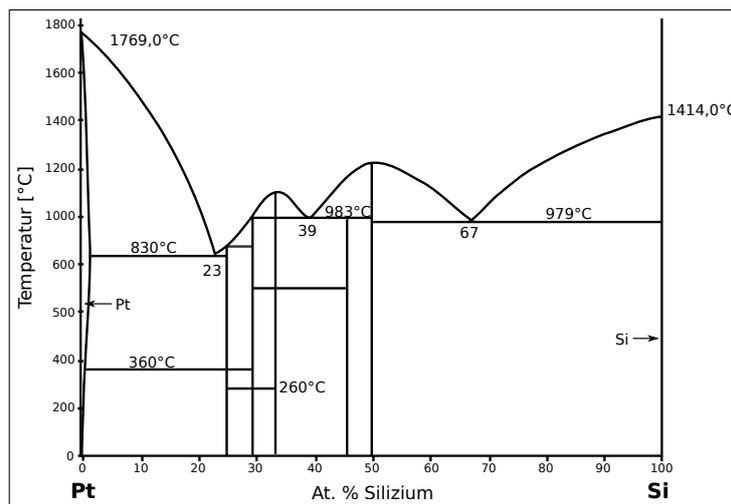


Abbildung A.29.: Makroskopisches Phasendiagramm Pt-Si nach [197].

A.3.2. Substratinteraktion

Unterschiedliche Substrate

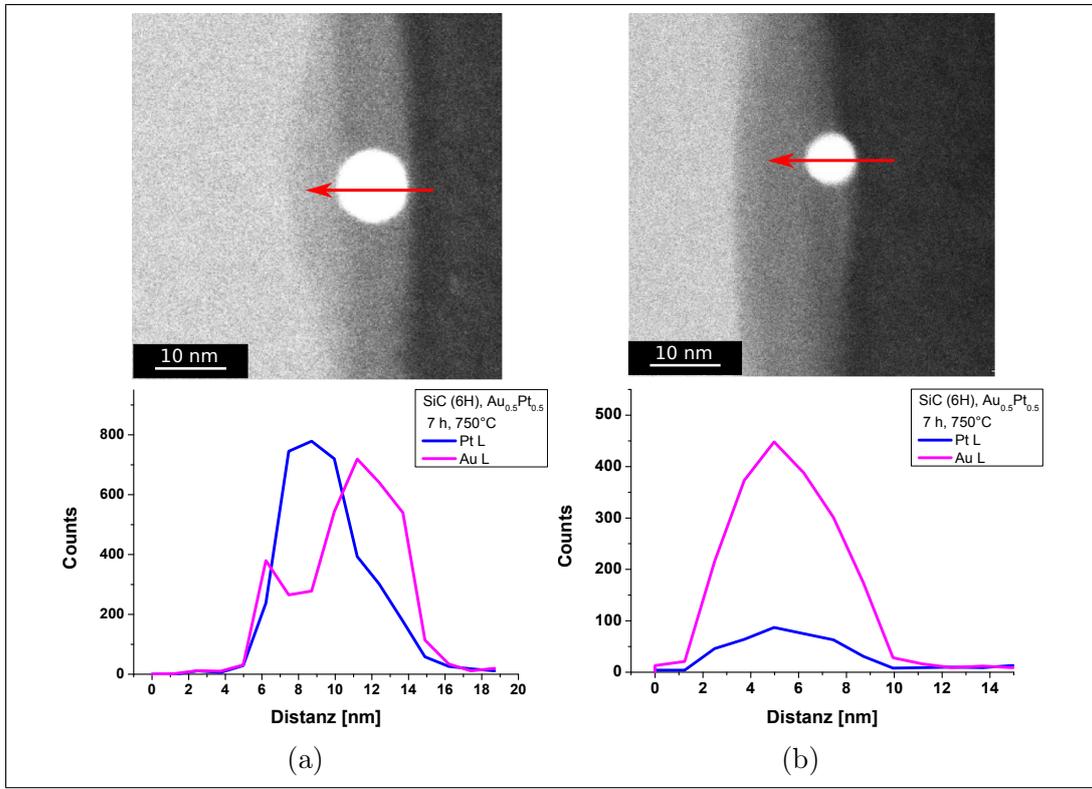


Abbildung A.30.: EDX-Linescans von Au_{0.5}Pt_{0.5} NP (~ 6 nm) auf SiC (6H) nach 7 h, 750°C (Atmosphäre): a) bimetallic und b) völlig phasensegregierter NP.

Mehrschichtsystem

Tabelle A.9.: EDX-Messungen von Au_{0.5}Pt_{0.5} ~ 6 nm auf SiO₂/Si (100) und bedeckt mit SiO_x (100 nm) nach 7 h, 750°C (Atmosphäre).

Nummer	Au L [At.%]	Pt L [At.%]	Fehler [At.%]
1	59	41	13,8
2	48	52	21,4
3	100	-	36,1
4	54	46	14,7
5	38	62	27,8

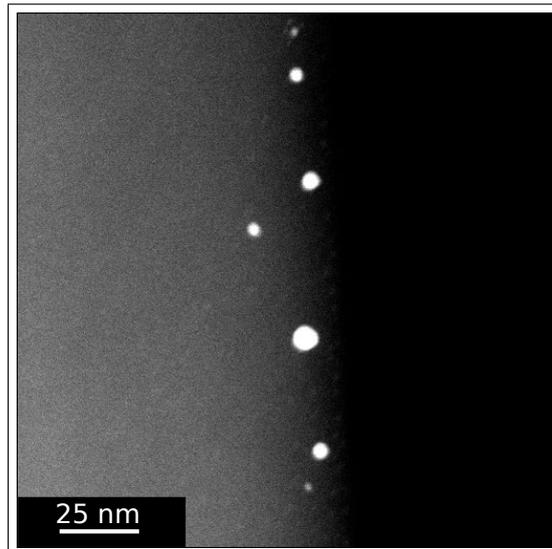


Abbildung A.31.: HR-TEM Aufnahme (DF) der Probenausschnitts von $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5} \sim 6$ nm auf SiO_2/Si (100) und bedeckt mit SiO_x (100 nm) nach 7 h, 750°C (Atmosphäre), welcher für die EDX-Messung verwendet wurde. Hierzu wurde von jedem NP ein Spektrum, von oben nach unten, gemessen.

Langzeitexperiment

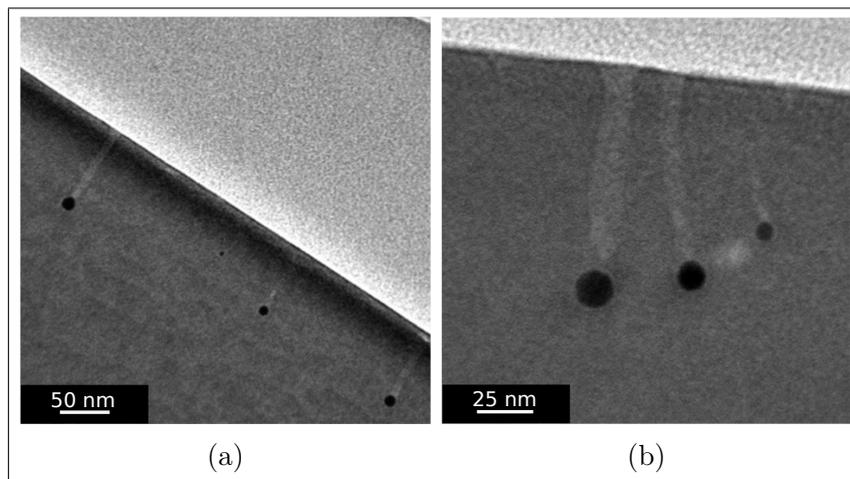


Abbildung A.32.: TEM-Aufnahmen (HF) von ursprünglich $\text{Au}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ NP (~ 6 nm) auf SiO_2/Si (100): a) Übersichtsbild und b) drei benachbarte NP unterschiedlicher Größe und Eindringtiefe, nach 70 d bei 750°C (unter atmosphärischen Bedingungen).

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei vielen Menschen bedanken, ohne die das alles nicht möglich gewesen wäre.

In erster Linie gilt mein Dank Prof. Joachim P. Spatz für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Für die große Freiheit, das Thema nach meinen Vorstellungen zu bearbeiten, das in mich gesetzte Vertrauen, die Offenheit für neue Ideen und die vielfältige Bereitschaft neue Möglichkeiten zu schaffen sowie die anregenden Diskussionen möchte ich mich herzlich bedanken.

Prof. Dr. Reiner Dahint möchte ich für die Zusage als Zweitgutachter und der damit verbundene Arbeit und Mühe danken.

Für die konstruktiven Verbesserungsvorschläge, Diskussionen und Entwirrungen fachlicher und sprachlicher Art bedanke ich mich bei Dr. Sebastian Scheeler, Dr. Volker Haagen, Dr. Michael Rieger, Dr. Gunter Richter, Dr. Jeniffer Young und Daniela Kümpelel.

Außerdem danke ich Priv.-Doz. Dr. Günter Majer und Dr. Gunter Richter für die stets offene Tür für fachliche Diskussionen und das Interesse an meiner Arbeit.

Für all die technische Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, gilt mein Dank: Maria Sycha, für die Präparation unzähliger TEM-Proben und der dafür nötigen Geduld und Hingabe. Ioanis Grigoriadis für jegliche technische Unterstützung, das Engagement bei Problemfindungen und Einblicke in die griechische Philosophie.

Mein großer Dank gilt dem Stuttgarter Zentrum für Elektronenmikroskopie (StEM) unter der Leitung von Prof. Peter A. van Aken für die Hilfsbereitschaft und unbeschränkte Nutzung ihrer Möglichkeiten. Besonderen Dank gilt an dieser Stelle Marion Kelsch für die grenzenlose Geduld, die Hilfsbereitschaft und das Engagement rund um die Arbeiten am TEM sowie Dr. Wilfried Sigle für das große wissenschaftliche Interesse und Rat und Tat bei EDX und HRTEM Fragen. Ebenfalls bedanke ich mich für weitere Probenprä-

parationen bei Birgit Bussmann und Ute Salzberger.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Mitsuharu Konuma und Dr. Gunter Richter für XPS, Gerhard Werner und Samir Hammoud für die ICP-OES und Anette Fuchs für die BET Messungen bedanken.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Prof. Martin Möller und Dr. Hélène Freichels (DWI – Leibniz-Institut für Interaktive Materialien e.V., Aachen) für anregende Diskussionen sowie die Synthese und Bereitstellung spezieller Diblock-Copolymere.

Mein Dank gilt zudem Dr. Volker Hagen (RuBoKat, Bochum) für die katalytischen Messungen und der großen Bereitschaft zur fachlichen Diskussion der Ergebnisse.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Kooperationspartnern der BASF bedanken. Hierbei gilt mein besonderer Dank Dr. Michael Bender, der durch sein Engagement und Interesse bezüglich bestimmter Fragestellungen meine Arbeit den Werdegang dieser positiv beeinflusst hat. Darüber hinaus gilt mein Dank Dr. Michael Rieger, Dr. Ansgar Schäfer und Dr. Simeon Sauer für eine stets offene und motivierende Zusammenarbeit.

Mein großer Dank geht an Elisabeth Pfeilmeier und Jutta Hess für die stete Unterstützung bei der Lösung bürokratischer Fragen.

Ohne die Unterstützung im täglichen Chaos durch meine Kollegen und Freunde wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Hierbei gilt mein besonderer Dank: Christoph, Jennifer, WenWen, Diego, Michael, Markus, Andrew, Yvonne, Sebastian, Simon und Adria. Für eine schöne Zeit und gute Zusammenarbeit danke ich ebenfalls der gesamten Arbeitsgruppe Spatz und den Angestellten am Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme.

Zum Schluss danke ich von ganzem Herzen meiner Familie, Freunden und Florian fern ab vom Institut, die mich über all die Jahre unterstützt haben und auch in stressigen Zeiten für mich da waren.

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

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema "**Thermisches Verhalten mono- und bimetallischer Nanopartikel für die Katalyse**" 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 Auslandes als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung 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 erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift