

# **Untersuchungen zur Herstellung geträgerter mono- und bimetallischer Nanopartikel mithilfe von überkritischem CO<sub>2</sub>**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURSWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
des Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Sabrina Alexandra Müller

aus Mengen (BW)

Referent: Prof. Dr.-Ing. Michael Türk

Korreferentin: Prof. Dr. Bettina Kraushaar-Czarnetzki

Tag des Kolloquiums: 7.10.2015



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

# Danksagung

Im Rahmen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) war es mir möglich die vorliegende Dissertationsschrift, ohne Zuhilfenahme von anderen, nicht angegebenen Literaturstellen und Programmen, anzufertigen.

In erster Linie möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Türk für das angebotene Thema, die Unterstützung, die hilfreichen Diskussionen und sein offenes Ohr bedanken.

Großer Dank geht an Frau Dr.-Ing. Heike Störmer (LEM, KIT) für die Anfertigung von unzähligen TEM-Aufnahmen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ebenso möchte ich Herrn Dr. Popescu (LEM, KIT) für die Strukturaufklärungen und interessanten Fachgespräche danken.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Thermodynamik und Kältetechnik, insbesondere Frau Marlene Crone und den Mitarbeitern der Werkstatt möchte ich für die stets sehr gute Zusammenarbeit bedanken.

Ebenso gilt mein Dank drei Diplomanden, die ihre Abschlussarbeit unter meiner Betreuung angefertigt haben: Moritz Knuplesch, Daniel Markthaler und Andreas Güldenpfennig. Ebenso bedanke ich mich bei Benjamin Pfeiffer, der im Rahmen seiner hilfswissenschaftlichen Tätigkeit eine große Hilfe war.

Mein besonderer Dank geht an alle aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen, die über die letzten Jahre auch zu Freunden geworden sind und durch die das Arbeitsklima am Institut äußerst positiv wurde. Ich danke euch für all die unvergesslichen, feucht-fröhlichen Sommerfeste, die WaWos und für den Après-Ski!

Vielen Dank meinen Eltern für die stete Unterstützung in jedweder Hinsicht. Auch meinen Brüdern Mathias, Ralf und Frederick, meiner Schwägerin Rafaela und (fast) Schwägerin Jenny möchte ich für die unbeschwerten gemeinsamen Abende und meiner Nichte für die kurzen Ablenkungen danken.

Karlsruhe, im Dezember 2015

Sabrina Müller



# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Trägergebundene metallische Nanopartikel . . . . .	5
2.2 Stand des Wissens . . . . .	5
2.3 Überkritische Fluide . . . . .	9
2.3.1 Reine überkritische Fluide . . . . .	9
2.3.2 Asymmetrische Mischungen . . . . .	10
2.4 Verfahren der überkritischen Reaktivabscheidung (SFRD) . . . . .	12
2.4.1 Löslichkeit von Feststoffen in überkritischen Fluiden . . . . .	13
2.4.2 Adsorption im SFRD-Prozess . . . . .	15
2.4.3 Adsorptionskapazität der Substrate . . . . .	15
2.4.4 Reduktion trägergebundener metallorganischer Komplexe . . . . .	16
2.5 Bildung und Wachstum metallischer Nanopartikel an festen Trägeroberflächen .	17
2.5.1 Keimbildungsphase . . . . .	17
2.5.2 Wachstum und Reifung . . . . .	18
2.5.3 Ansätze zur Beschreibung des Partikelwachstums auf festen Träger- oberflächen . . . . .	21
2.6 Magnetische Nanopartikel . . . . .	23
2.7 Präferentielle Oxidation von Kohlenmonoxid (PROX) . . . . .	24
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>25</b>
3.1 Eingesetzte Substanzen . . . . .	25
3.1.1 Trägermaterialien . . . . .	25
3.1.2 Organische Metallkomplexe . . . . .	28
3.1.3 Gase . . . . .	30
3.2 Aufbau der SFRD-Anlage . . . . .	31
3.3 Bestimmung der Partikelgröße und -struktur . . . . .	33
3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	33
3.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) . . . . .	35
3.3.3 UV/Vis-Spektroskopie . . . . .	35
3.4 Bestimmung des Metallgehalts der Produkte . . . . .	36
3.4.1 Optische Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plas- ma (ICP-OES) . . . . .	36

3.5	Analyse der magnetischen Eigenschaften . . . . .	37
3.5.1	Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung mittels eines Alternating Gradient Magnetometer (AGM) . . . . .	37
3.6	Katalytische Aktivität der hergestellten Nanomaterialien . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Herstellung und Charakterisierung trägergebundener Metallnanopartikel</b>	<b>39</b>
4.1	Monometallische Abscheidung . . . . .	39
4.1.1	Abscheidung von Pt-Partikeln . . . . .	40
4.1.2	Abscheidung von Ag-Partikeln . . . . .	49
4.1.3	Abscheidung von Au-Partikeln . . . . .	52
4.1.4	Vergleich der Trägermaterialien . . . . .	58
4.1.5	Einfluss der vorgelegten Trägeroberfläche . . . . .	60
4.1.6	Einfluss der Substrateigenschaften . . . . .	62
4.2	Zusammenfassung der Ergebnisse monometallischer Abscheidungen . . . . .	69
4.2.1	Temperaturabhängigkeit . . . . .	69
4.2.2	Konzentrationsabhängigkeit . . . . .	70
4.2.3	Einfluss des Trägermaterials . . . . .	70
4.3	Simultane Abscheidung von Au und Ag . . . . .	72
4.3.1	Ergebnisse der ICP-OES-Analysen . . . . .	73
4.3.2	Struktur der bimetallischen Nanopartikel . . . . .	76
4.4	Konsequente Abscheidung von Au und Ag . . . . .	78
4.4.1	Ergebnisse der UV/Vis-Analyse . . . . .	82
4.5	Abscheidung von Au und Fe . . . . .	86
4.5.1	Messung der magnetischen Eigenschaften . . . . .	89
4.6	Ergebnisse der Oxidation von CO zu CO <sub>2</sub> . . . . .	90
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse bimetallischer Abscheidungen . . . . .	94
<b>5</b>	<b>Modell der Partikelbildung im SFRD-Prozess</b>	<b>97</b>
5.1	Parameterstudie . . . . .	97
5.2	Einfluss der Koagulationsparameter . . . . .	98
5.3	Einfluss des Bedeckungsgrads . . . . .	99
5.3.1	Schlussfolgerungen . . . . .	100
5.4	Anpassung an experimentelle Verteilungen . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>Summary and outlook</b>	<b>107</b>

<b>A</b>	<b>Löslichkeitsdaten, Adsorptionsverhalten und Partikelwachstum</b>	<b>113</b>
A.1	Löslichkeit der verwendeten Metallkomplexe in scCO <sub>2</sub> . . . . .	113
A.2	S <sub>2</sub> LG-Linie von Pt(cod)Me <sub>2</sub> . . . . .	113
A.3	Anordnung der Metallkomplexe und Flächennutzung . . . . .	114
A.4	Wachstum von Au-Partikeln auf amorphen Kohlenstoffoberflächen . . . . .	115
<b>B</b>	<b>Magnetisierung und Hysterese von Festkörpern</b>	<b>117</b>
<b>C</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>119</b>
C.1	Auflistung der SFRD-Versuche . . . . .	119
C.2	Abscheidung von Pt . . . . .	124
C.3	Abscheidung von Ag . . . . .	125
C.4	Abscheidung von Fe . . . . .	126
C.5	Abscheidung von Au und Ag . . . . .	128
C.5.1	Einfluss des Drucks . . . . .	128
C.5.2	TEM-Bild des Systems AuAg/SiO <sub>2</sub> . . . . .	129
C.5.3	EDXS-Linescans der simultanen Abscheidung von Au und Ag . . . . .	130
C.5.4	PGV der konsekutiven Abscheidung von Au und Ag auf $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	131
C.6	Abscheidung von Au und Fe mit Fe(thd) <sub>3</sub> . . . . .	131
C.6.1	EDX-Spektrum der Abscheidung von Au und Fe auf $\beta$ -CD . . . . .	134
<b>D</b>	<b>Methoden, Berechnungen und Langzeitstabilität</b>	<b>135</b>
D.1	ICP-OES Probenpräparation . . . . .	135
D.1.1	Metallgehalte der ICP-OES Analysen . . . . .	136
D.2	Messung der Magnetisierung . . . . .	137
D.3	Oxidation von CO zu CO <sub>2</sub> . . . . .	139
D.3.1	Vorbereitung der Katalysatoren . . . . .	139
D.3.2	Ergebnisse der Katalysatortests . . . . .	140
D.4	Funktionalisierung der MWCNT . . . . .	140
D.5	Struktur von SiO <sub>2</sub> (MCM-41) und $\beta$ -CD . . . . .	141
D.6	Befüllen des Wägekondensators . . . . .	141
D.7	Auszählverfahren . . . . .	142
D.7.1	Berechnung von PGV . . . . .	142
D.8	Langzeitstabilität der SFRD-Produkte . . . . .	144
D.9	Wiederholbarkeit von SFRD-Versuchen . . . . .	146
<b>E</b>	<b>Kalibrierdaten</b>	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>148</b>





# Nomenklatur

## Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$A$	$\text{\AA}^2$	abgeschätzter Platzbedarf eines Moleküls in dichtester Anordnung
$a, b, C, m, z$	-	Anpassungsparameter
$c$	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Adsorbatkonzentration
$c_{0s}$	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Adsorptivkonzentration im Gleichgewichtszustand
$c_1$	$1 \cdot \text{m}^{-2}$	flächenspezifische Anfangskonzentration von Adatomen
$c_{at}$	at. %	Elementkonzentration
$c_P$	$\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$	Precursorkonzentration im $\text{scCO}_2$
$D$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$D_0$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Oberflächendiffusionskoeffizient eines Adatoms
$D_0^*$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Frequenzfaktor
$d$	nm	Partikeldurchmesser
$\bar{d}$	nm	mittlerer Partikeldurchmesser
$d^*$	nm	kritischer Keimdurchmesser
$d_0$	nm	Adatomdurchmesser
$d_c$	nm	Clusterdurchmesser
$d_I$	nm	Dicke der intermetallischen Schicht
$E$	%	Abscheideeffizienz
$E_A$	eV	Aktivierungsenergie der Diffusion
$\Delta G_{des}$	J	Aktivierungsenergie der Desorption
$i, j$	-	Zahl der Monomere pro Partikel
$K_{ij}$	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Koagulationskoeffizient
$L$	-	Partikel
$\bar{M}$	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	molare Masse
$M_S$	$\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	Sättigungsmagnetisierung
$m_0$	mg	Adatommasse
$m_P$	mg	Einwaage des Precursors
$m_S$	mg	Einwaage des Trägermaterials
$n$	mol	Stoffmenge
$p$	Pa	Druck
$p_c$	Pa	kritischer Druck
$p_R$	-	reduzierter Druck ( $p \cdot p_c^{-1}$ )
$p_s$	Pa	Dampfdruck
$q$	$\text{mol}_{\text{me}} \cdot \text{g}^{-1}$	Trägerbeladung

$R$	%	Reflexionsgrad
$S$	-	Sättigungsgrad
$S_b$	$m^2$	vorgelegte Oberfläche
$S_{BET}$	$m^2 \cdot g^{-1}$	spezifische Oberfläche, ermittelt mit der Brunauer-Emmet-Teller-Theorie (BET)
$S_P$	$m^2$	von Komplex-Molekülen eingenommene Fläche in mml-csp
$T$	K	Temperatur
$T_{50}$	K	Temperatur bei 50 % Umsatz
$T_c$	K	kritische Temperatur
$T_m$	K	Schmelztemperatur
$T_R$	-	reduzierte Temperatur
$t$	s	Zeit
$\dot{V}$	$mL \cdot Min^{-1}$	Volumenstrom
$v_0$	$m^3$	Volumen eines Adatoms
$X$	Gew.-%	Metallgehalt
$X_{me}$	Gew.-%	Metallgehalt der Probe, ermittelt durch ICP-OES-Analysen (teilweise in $mg \cdot kg^{-1}$ angegeben)
$X_{me}^a$	Gew.-%	Metallgehalt der Probe, gravimetrisch ermittelt
$x$	nm	Partikelgröße
$x_P$	nm	Porengröße
$x_{q,r}$	nm	Partikelgröße der Mengenart $r$ , die $\leq q$ % aller Partikel ist
$y_2$	$mol \cdot mol^{-1}$	Löslichkeit der festen Komponente 2 im überkritischen Fluid

## Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\gamma$	$N \cdot m^{-1}$	Grenzflächenspannung
$\Delta$	-	Verteilungsbreite
$\eta$	$Pa \cdot s$	dynamische Viskosität
$\theta$	-	Bedeckungsgrad
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\rho$	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
$\rho_c$	$kg \cdot m^{-3}$	kritische Dichte
$\rho_R$	-	reduzierte Dichte
$\sigma$	Gew.-%	Abweichung
$\phi$	Å	mittlerer Moleküldurchmesser
$\omega_0$	Hz	Schwingungsfrequenz eines Adatoms

**Indizes**

<b>Symbol</b>	<b>Bedeutung</b>
1,2	Laufzahl
c	kritisch
exp	experimentell
ges	gesamt
max	maximal
me	Metall
Pr	Probe
theo	theoretisch

**Abkürzungen**

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
AGM	Alternating Gradient Magnetometer
CFD	Chemical Fluid Deposition
CP	Kritischer Punkt
const.	konstant
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BP2000	BlackPearls®2000
$\beta$ -CD	$\beta$ -Cyclodextrin
CVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy
EBI	Engler-Bunte-Institut
EDXS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
Einw.Ver.	Einwaageverhältnis
FSM-16	Folded Sheets Mesoporous Materials No. 16
G	gasförmig
HAADF	High Angle Annular Dark Field
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
IFG	Institut für Funktionelle Grenzflächen
Imp.	Imprägnierung
ITCP	Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
ITTK	Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik
iK	innerer Kern
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
k.M.	keine Messung

---

kon.	konsekutiv
konst.	konstant
L	flüssig
LCEP	Lower Critical End Point
LEM	Laboratorium für Elektronenmikroskopie
MAB	Molekulare Aufarbeitung von Bioprodukten
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
Mol.Ver.	molares Verhältnis
MW	Mittelwert
MWCNT	Multi-Walled-Carbon-Nanotube
mml-csp	monomolecular layer in closest sphere packing
n.b.	nicht bestimmt
oS	oberste Schicht
PGV	Partikelgrößenverteilung
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PEEK	Polyetheretherketon
PROX	Präferentielle Oxidation
PTFE	Polytetrafluorethylen
ppm	parts per million
Red.	Reduktion
S	fest
SCF	Supercritical Fluid
SFRD	Supercritical Fluid Reactive Deposition
S <sub>2</sub> LG	Solid Liquid Gas
Spü.	Spülen
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
sc	überkritisch
sim.	simultan
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TP	Tripelpunkt
UCEP	Upper Critical End Point
UV/Vis	ultraviolet visible
u.a.	und andere
V1...V5	Ventil 1...Ventil 5
V.-Nr.	Versuchsnummer
VdW	Van-der-Waals
v.l.n.r.	von links nach rechts

WK1

Wägekondensator 1

**Chemische Formeln**

<b>Symbol</b>	<b>Substanz</b>
acac	Acetylacetonat
Ag	Silber
Ag(cod)(hfac)	Hexafluoracetylacetonat-Silber(I)
AgNO <sub>3</sub>	Silbernitrat
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Aluminiumoxid
Au	Gold
Au(acac)Me <sub>2</sub>	Dimethylacetylacetonat-Gold(III)
HAuCl <sub>4</sub>	Tetrachlorido-Gold(III)-Säure
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
Fe	Eisen
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Eisen(II)oxid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisen(III)oxid
Fe(thd) <sub>3</sub>	Tritetramethylheptandionat-Eisen(III)
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
Ni	Nickel
N <sub>2</sub>	Stickstoff
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
Pt	Platin
Pt(cod)Me <sub>2</sub>	Dimethylcyclooctadien-Platin(II)
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
thd	Tetramethylheptyl
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl

**Konstanten**

<b>Symbol</b>	<b>Größe</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bedeutung</b>
$k$	$1,381 \cdot 10^{-23}$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
$N_A$	$6,022 \cdot 10^{23}$	$1 \cdot \text{mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
$\pi$	3,142	-	Kreiszahl

# 1 Einleitung

In der chemischen Industrie ist der Einsatz von Katalysatoren zur Verbesserung von Reaktionen unabdingbar geworden. 85-90 % der chemisch hergestellten Produkte kommen im Laufe ihres Herstellungsprozesses mit Katalysatoren in Kontakt (Schüth, 2006). Die Anforderungen an chemische Katalysatoren sind relativ hoch. Sie müssen in hoher Reinheit vorliegen, bei den Reaktionsbedingungen der Katalyse lange stabil und aktiv bleiben und gegebenenfalls leicht von der Reaktionsmischung abtrennbar sein.

Bei den katalytisch aktiven Stoffen handelt es sich oft um funktionalisierte Nanomaterialien. Diese bestehen aus einem inerten Trägermaterial, welches mit katalytisch aktiven Nanopartikeln versehen ist. Während der chemischen Katalyse binden die Reaktionspartner an die Oberfläche der geträgerten Nanopartikel, wo sie über einen alternativen, energieärmeren Reaktionsmechanismus miteinander zum gewünschten Produkt reagieren (Schüth, 2006).

Katalytisch äußerst aktive Nanopartikel sind zwischen 1 und 10 nm groß und zeichnen sich durch ein sehr großes Oberflächen-zu-Volumenverhältnis mit einhergehender hoher Oberflächenenergie aus. Aus diesem Grund tendieren sie zu Agglomeration, was zu einer Verkleinerung der aktiven Oberfläche und so zur Abnahme der katalytischen Aktivität der Partikel führt (Erkey, 2011). Bei der Herstellung heterogener Katalysatoren ist es daher üblich, die Nanopartikel zum Schutz vor Agglomeration und Oxidation auf geeignete Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche abzuscheiden (Ehrburger, 1984).

Das katalytische Verhalten der funktionalisierten Materialien steht in direkter Relation zu den Produkteigenschaften und zu der Art der Partikelbindung an die Substratoberfläche und so in direktem Zusammenhang mit dem Herstellungsprozess (Bamwenda et al., 1997). Für gewöhnlich werden heterogene Katalysatoren in nasschemischen Verfahren oder durch die Gasphasenabscheidung von Metallkomplexen an feste Trägermaterialien hergestellt (Erkey, 2011).

In den nasschemischen Verfahren liegt das Produkt in Form einer Suspension vor und muss vor Gebrauch gewaschen und gereinigt werden. Oft müssen mehrere Waschzyklen angewandt werden, um die Nanomaterialien von herstellungsbedingten Verunreinigungen zu befreien, wobei erhebliche Mengen wässriger Salzlösungen entstehen, die entsorgt werden müssen (Schüle et al., 2007). Die Trocknungs- und Kalzinierungsphasen benötigen Energie, weshalb die Produktionskosten mitunter hoch sein können (Erkey, 2011).

Die Gasphasenabscheidung ermöglicht die Beschichtung feinsten Oberflächenstrukturen mit sehr kleinen Metallnanopartikeln in einheitlicher Größe. Jedoch können nur geringe Produktmengen hergestellt werden, da die Diffusion der verdampften Moleküle in die Materialschüttung limitiert ist. Die Wahl der Substrate und Vorläufermoleküle (Precursor) ist außerdem eingeschränkt, da keine temperaturlabilen Substanzen verwendet werden können. Letztere würden sich im Prozess zersetzen (Puddephatt, 1994).

Als einfache Alternative zur Beschichtung fester, pulverförmiger Trägermaterialien bieten sich überkritische Herstellungsmethoden an. Hierbei werden die guten Lösungsseigenschaften von überkritischen Fluiden (SCF) ausgenutzt, um einen geeigneten organischen Metallkomplex aufzulösen und auf einem Substrat mit großer spezifischer Oberfläche abzuscheiden. Die SCF fungieren hier als Lösungsmittel und Reaktionsmedium. Ein sehr großer Vorteil der SCF ist deren verschwindend geringe Grenzflächenspannung, welche es ermöglicht selbst die sensibelsten Stützstrukturen mit geringem Porendurchmesser zu durchdringen und vollständig zu benetzen. Carbon Aerogels beispielsweise halten dem Druck eines herkömmlichen Lösungsmittels nicht stand und brechen zusammen (Erkey, 2011). Überkritisches CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) ist hier das wohl am häufigsten verwendete überkritische Fluid, das bei moderaten Temperaturen und Drücken eingesetzt werden kann. Die abgeschiedenen organischen Metallkomplexe werden im Anschluss chemisch oder thermisch zum elementaren Metall reduziert.

Edelmetallnanopartikel aus der Platin (Pt)- und Gold (Au)-Gruppe zeigen erhöhte katalytische Aktivität in einer Reihe chemischer Reaktionen (Haji et al., 2010), (Lang et al., 2012), (Mallik et al., 2001), (Chatterjee et al., 2006), (Ishida et al., 2008), (Lin et al., 2013). Sie wurden bereits auf den unterschiedlichsten Trägermaterialien mittels scCO<sub>2</sub> abgeschieden. Bei den Trägermaterialien handelt es sich um feste Substanzen, die sich sehr in ihrer chemischen Struktur und ihren Oberflächeneigenschaften unterscheiden können. Pulverförmige Substrate, wie beispielsweise Carbon Blacks, Carbon Nanotubes und verschiedene Metalloxide, aber auch Polymermembrane, keramische Schwammstrukturen, Textilien oder Carbon Aerogels stellen mögliche Adsorbentien in der Metallnanopartikelherstellung mithilfe überkritischer Fluide dar.

Überkritische Abscheideverfahren mit CO<sub>2</sub> wurden seit der ersten Anwendung im Jahr 1995 (Watkins und McCarthy, 1995) von den Arbeitsgruppen um Erkey<sup>1</sup>, Howdle<sup>2</sup>, Türk<sup>3</sup>, Watkins<sup>4</sup> und einigen anderen<sup>5</sup>, sowie in einer eigenen Arbeit<sup>6</sup> erfolgreich zur Beschichtung von festen Oberflächen mit Edelmetallnanostrukturen verwendet. Drei umfangreiche Artikel (Bozbağ und Erkey, 2015), (Erkey, 2009), (Romang und Watkins, 2010) und ein Buch (Erkey, 2011) bieten jeweils eine sehr gute Übersicht über bereits untersuchte Abscheidesysteme. Hierbei haben sich die überkritischen Prozesse als geeignete Herstellungsmethoden von heterogenen Katalysatoren etabliert.

---

<sup>1</sup>(Bayrakçeken et al., 2007), (Bozbağ et al., 2012), (Erkey, 2011), (Sanli et al., 2012), u.a.

<sup>2</sup>(Hasell et al., 2008), (Morley et al., 2002), (Wong et al., 2007), (Yang et al., 2009)

<sup>3</sup>(Aggarwal et al., 2013), (Garrido et al., 2008), (Lang et al., 2012), (Schüle et al., 2007), (Upper, 2009), (Wolff et al., 2014)

<sup>4</sup>(Blackburn et al., 2000), (Cabañas et al., 2004), (Karanikas und Watkins, 2010), (Watkins und McCarthy, 1998), (Watkins et al., 1999)

<sup>5</sup>(Chatterjee et al., 2006), (Gittard et al., 2010), (Nazem et al., 2002), (Puniredd et al., 2008), (Rybaltovskii et al., 2010), (Watanabe et al., 2012), (Xu et al., 2012), (Zhao et al., 2008), u.a.

<sup>6</sup>(Müller und Türk, 2015)



Unter ihnen bietet die überkritische Reaktivabscheidung (**Supercritical Fluid Reactive Deposition (SFRD)**) eine äußerst einfache Methode, feste Trägermaterialien mit metallischen Nanopartikeln zu versehen. Die Zusammenhänge der voreingestellten Prozessparameter mit den Partikeleigenschaften, insbesondere der Partikelgröße, dem Metallgehalt und der katalytischen Aktivität der Produkte wurde bereits intensiv untersucht (Aggarwal et al., 2013), (Erkey, 2011), (Garrido et al., 2008), (Lang et al., 2012), (Patcas et al., 2007), (Wolff et al., 2014). Es konnte bereits gezeigt werden, dass die mittels SFRD hergestellten Katalysatoren mit die höchsten katalytischen Aktivitäten in chemischen Reaktionen aufweisen (Bayrakçeken et al., 2007), (Garrido et al., 2008), (Lang et al., 2012), (Schüle et al., 2007). Als Grund für die erhöhte Reaktivität wurde neben der einheitlich kleinen Partikelgröße auch die Reinheit der Produkte angegeben. Durch die Wahl einer geeigneten Kombination von Precursor und Substrat und der Prozessbedingungen, wie Druck, Temperatur und Einwaagemengen, können die entstehende Partikelgröße und der Metallgehalt der Produkte kontrolliert werden. Jedoch gibt es noch immer unbekannte Faktoren, welche die Partikeleigenschaften und Partikelgrößenverteilung (PGV) beeinflussen und zur Verbesserung der Synthesen erforscht und verstanden werden müssen (Erkey, 2009).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden monometallische Au-, Ag-, Fe- und Pt- sowie erstmals bimetallische Gold-Silber (AuAg)- und Gold-Eisen (AuFe)-Abscheidungen durchgeführt. Um die Einflüsse verschiedener Prozessparameter auf die Partikel- und Produkteigenschaften zu ermitteln wurden in den Versuchen unterschiedliche Bedingungen verwendet. Die Metalle wurden auf sieben verschiedene pulverförmige Trägermaterialien abgeschieden. Als organische Metallkomplexe wurden  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ ,  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ ,  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  und  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$  eingesetzt. Bei den Trägermaterialien handelte es sich um BlackPearls®2000, Vulcan XC72 R, Multi-Walled-Carbon-Nanotubes (20-40 nm),  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mesoporöses  $\text{SiO}_2$  und  $\beta$ -Cyclodextrin. Im Falle der bimetallischen AuAg- und AuFe-Abscheidung wurden die Strukturen und die Magnetisierung eisenhaltiger Nanopartikel ermittelt. Zudem wurde das katalytische Verhalten ausgewählter SFRD-Produkte getestet. Zusätzlich wurde die Partikelbildung während der Reduktionsphase des SFRD-Prozesses theoretisch betrachtet und das Wachstum geträgerter Metallpartikel klassifiziert.



# 2 Grundlagen

## 2.1 Trägergebundene metallische Nanopartikel

Metallische Nanopartikel, welche auf festen Trägermaterialien abgeschieden sind, haben aufgrund ihrer ungewöhnlichen elektronischen und optischen Eigenschaften ein breites Anwendungsspektrum. Neben dem Einsatz als Katalysatoren in chemischen Reaktionen (Garrido et al., 2008), (Haji et al., 2010), (Haruta, 2003), (Lang et al., 2012), (Vu et al., 2006), können sie in der Mikroelektronik (Banerjee et al., 2011), (Cabañas et al., 2004), Biomedizin (Gittard et al., 2010) und Spektroskopie (Casciato et al., 2012) eingesetzt werden.

Das Hauptanwendungsgebiet geträgerter Nanopartikel ist hierbei die heterogene Katalyse. Die Trägermaterialien der Nanopartikel müssen chemisch inert sein und den Prozessbedingungen der Katalyse standhalten. Als geeignete Träger eignen sich poröse, pulverförmige Substrate mit oftmals sehr großer spezifischer Oberfläche, wie z.B. Carbon Blacks ( $S_{BET} < 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), mikro- und mesoporöse Silikate ( $S_{BET} = 700\text{-}1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) oder Carbon Aerogels ( $S_{BET} = 600\text{-}1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Erkey, 2011), (Ehrburger, 1984). Hierbei gehen die Nanopartikel elektronische Wechselwirkungen mit Oberflächenatomen ein, wodurch diese fest an das Trägermaterial gebunden werden. Die katalytische Aktivität von Nanomaterialien kann darüber hinaus durch eine elektronische Wechselwirkung des Trägermaterials mit den darauf abgeschiedenen Metallpartikeln positiv beeinflusst werden (Bond und Thompson, 1999).

## 2.2 Stand des Wissens

In den letzten zwanzig Jahren wurde die überkritische Imprägnierung von verschiedensten Substraten mit metallorganischen Komplexen und die anschließende Reduktion zu Metallnanopartikeln in vielen Arbeiten untersucht.

Die erste dokumentierte Anwendung war die Imprägnierung von Polymeren mit dem Metallkomplex  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$  und anschließender Reduktion zu elementaren Pt-Nanopartikeln, welche von Watkins und McCarthy im Jahr 1995 durchgeführt wurde (Watkins und McCarthy, 1995). Im Jahr 1998 folgte das Patent für diese neue Technologie (Watkins und McCarthy, 1998). Die Prozessbedingungen der Imprägnierung waren hierbei 353 K und 15,5 MPa. Der Precursor wurde mithilfe dreier unterschiedlicher Methoden reduziert:

- (1) nach dem Druckablass der  $\text{CO}_2$ -Phase in reinem  $\text{H}_2$ -Gas bei einer Temperatur von 333 K und einem Druck von 7 MPa für eine Dauer von 24 h,
- (2) in einer Mischung aus  $\text{scCO}_2$  und  $\text{H}_2$  für eine Dauer von 4 h,

(3) in  $\text{scCO}_2$  durch eine Temperaturerhöhung auf 413 K und einem Enddruck von  $\sim 26,5$  MPa.

In Abhängigkeit von der Reduktionsmethode wurden Metallgehalte von 1,8-2,0 Gew.-% bei einer mittleren Pt-Partikelgröße von 50-150 nm erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Prozessbedingungen der Methode (2) als Standardbedingungen bei SFRD-Versuchen übernommen, jedoch mit einer Reduktionsdauer von 2 anstatt von 4 h.

Die Arbeitsgruppe um Erkey führte umfangreiche Studien der Pt-Abscheidung auf Carbon Blacks, Kohlenstoffnanoröhren, Carbon Aerogels, Polymeren, Siliziumdi- und Aluminiumoxid durch (Bayrakçeken et al., 2008), (Bozbağ et al., 2012), (Bozbağ und Erkey, 2015), (Erkey, 2009), (Erkey, 2011), (Sanli et al., 2012), (Saquing et al., 2005), (Zhang und Erkey, 2006). Die adsorbierten Precursor-Moleküle wurden durch unterschiedliche Methoden zum Metall reduziert, wodurch fein verteilte Nanopartikel mit Durchmessern von lediglich 1 nm und mitunter sehr hohe Metallgehalte der Produkte erhalten wurden. Die Reduktion erfolgte hierbei entweder thermisch bei 573 K unter inerter Atmosphäre oder chemisch durch Einleiten von  $\text{H}_2$ -Gas. Die hergestellten Nanomaterialien wurden in einer katalytischen Reaktion der Hydrodesulfurierung von Diesel getestet. Im Vergleich mit kommerziell erwerblichen Katalysatoren schnitten die überkritisch hergestellten in den Punkten Stabilität und katalytische Aktivität ebenso gut ab (Haji et al., 2010).

Aggarwal et al. untersuchten den Einfluss perfluorierter Endgruppen auf die SFRD von Pt-Nanopartikeln auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Aggarwal et al., 2013).  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$  wurde hierbei als Referenzsubstanz herangezogen. Die Partikel wurden auf zwei unterschiedliche Arten auf das Substrat abgeschieden. Die hier verwendete Methode (1) entspricht der Methode (2) von Watkins und McCarthy, jedoch mit verkürzter Reduktionszeit von lediglich 2 h. Bei Methode (2) wurde die überkritische Phase nach erfolgter Imprägnierung abgelassen und der Reaktor anschließend zur Reduktion des Metallkomplexes bei 353 K mit 0,4 MPa reinem  $\text{H}_2$  gefüllt. Die mit Methode (1) hergestellten Partikel, wiesen einen mittleren Durchmesser von 2,8 nm auf; diejenigen, die mit Methode (2) hergestellt wurden, waren durchschnittlich 3,1 nm groß. Es stellte sich heraus, dass ein Austausch der  $\text{CH}_3$ -Liganden durch fluorierte  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ -Endgruppen zwar eine bessere Löslichkeit, jedoch eine Verringerung des Metallgehalts der Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Produkte mit sich bringt. In der Arbeit von Wolff et al. wurde untersucht, inwiefern sich der eingestellte Prozessdruck, die Art des Substrates und die Wahl des Precursors auf die Partikeleigenschaften auf unterschiedlichen pulverförmigen Metalloxiden auswirken (Wolff et al., 2014). Die Imprägnierungen von  $\text{TiO}_2$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$  wurden bei einer Temperatur von 353 K und einem Druck von 15,5 MPa durchgeführt. Die Reduktionen erfolgten anhand derselben Methoden wie bei Aggarwal et al.. Die Pt-Partikel wiesen nach der Reduktion mit Methode (1) mittlere Durchmesser zwischen 2,9 und 5,3 nm mit Verteilungsbreiten von  $\Delta = 0,6 - 1,2$  auf.

Die Pt-Partikel auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waren deutlich kleiner mit Durchmessern zwischen 2,3 und 2,8 nm mit Verteilungsbreiten von  $\Delta = 0,6-1,0$ . Als Erklärung für die Bildung kleinerer Partikel wird die größere zur Verfügung gestellte Oberfläche des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angegeben, auf der weniger Möglichkeiten zur Aggregation und einhergehender Bildung größerer Partikel vorhanden sind.

Die überkritische Abscheidung von Au(acac)Me<sub>2</sub> mittels scCO<sub>2</sub> wurde bisher von zwei Arbeitsgruppen und in einer eigenen Arbeit untersucht. Cabañas et al. beschichteten Polymere, Metalloberflächen und keramische Strukturen bei 333-398 K und 13,8 oder 15 MPa. Als Reduktionsmittel wurde H<sub>2</sub> im Überschuss eingesetzt. Die erhaltenen Au-Filme waren 100-400 nm dick und wiesen Korngrößen von 20-200 nm auf (Cabañas et al., 2004).

Wong et al. nutzen Au(acac)Me<sub>2</sub> zur Beschichtung von Siliziumdioxid, PTFE, Polyamid und Polypropylen mit Au-Partikeln von 3,7 bis 6,6 nm Größe (Wong et al., 2007). Die Imprägnierung der Trägermaterialien fand bei einem CO<sub>2</sub>-Druck von 27,58 MPa und einer Temperatur von 313 K über eine Dauer von 24 h statt. Zur Reduktion wurde der Reaktor auf 353 K geheizt und mit 10,34 MPa H<sub>2</sub> gefüllt. Unter diesen Bedingungen wurde ein kontinuierlicher H<sub>2</sub>-Strom über eine Dauer von 24 h durch den Reaktor geleitet. Anschließend wurde der Reaktor mit scCO<sub>2</sub> bei 27,58 MPa und 313 K für weitere 24 h gespült.

In der eigenen Arbeit wurde der Au(acac)Me<sub>2</sub>-Komplex auf nanoskaligen Kohlenstoffmaterialien, Titandioxid und Aluminiumoxid abgeschieden (Müller und Türk, 2015). Die Ergebnisse finden sich im Abschnitt 4.1.

Die monometallischen Ag-Abscheidungen mit Ag(cod)(hfac) wurden bereits gut untersucht. Casciato et al. erhielten 20-200 nm große Ag-Partikel aus der überkritischen Abscheidung auf Silizium- und Glasoberflächen. Die Imprägnierung und die Reduktion des abgeschiedenen Ag(cod)(hfac) erfolgten chemisch bei Temperaturen von 333-453 K (Casciato et al., 2012). Zunächst wurden 58 MPa H<sub>2</sub> in den Reaktor gefüllt und anschließend scCO<sub>2</sub> bis zu einem Enddruck von 218 MPa zugegeben.

Die Arbeitsgruppe um Hasell verwendete Ag(cod)(hfac) um Polymere mit Ag-Nanopartikeln zur Herstellung von leitfähigen Materialien zu imprägnieren (Hasell et al., 2008). Die ermittelten Partikelgrößen maßen zwischen 2 und 10 nm. Die Prozessbedingungen der Imprägnierung lagen bei 313 K und 9 oder 10,3 MPa über eine Dauer von 1-24 h. Die Reduktion begann nach Druckablass der scCO<sub>2</sub>-Phase mit der Einleitung von 7,4 MPa H<sub>2</sub> und anschließendem Erhitzen des Reaktors auf 353 K. Diese Bedingungen wurden für eine Dauer von 3 h gehalten.

Rybaltovsii et al. beschichteten Matrizen aus synthetischem Opal und VYCOR® mit Ag-Partikeln. Als Lösungsmittel wurde scCO<sub>2</sub> bei einem Druck von 20 MPa und Temperaturen über 323 K eingesetzt. Nach der thermischen Reduktion bei 363 K an Luft wurden Partikel mit mittleren Durchmessern von 4-5 nm gefunden (Rybaltovsii et al., 2010).

Die überkritische Ag-Abscheidung wurde bereits im Bereich der Biomedizintechnik eingesetzt. Die Arbeitsgruppe um Gittard beschichtete Textilien mit Ag-Nanopartikeln, um antibakterielle Stoffe herzustellen (Gittard et al., 2010). Die Imprägnierung der Baumwollstoffe fand bei 313 K und 21 MPa über eine Dauer von 10 bis 15 h statt. Die Reduktion des Ag(cod)(hfac)-Komplexes wurde mittels einer Mischung aus  $\text{scCO}_2$  und  $\text{H}_2$  bei 353 K und 22 MPa durchgeführt. Die Ag-Aggregate waren deutlich auf den Fasern der Stoffe erkennbar.

Nazem et al. nutzen die überkritische Abscheidung eines Ag(cod)(hfac)-Dimers in  $\text{scCO}_2$ , um reflektierende PEEK-Filme herzustellen. Die Reduktion der Komplex-Moleküle fand thermisch statt. Die Größen der Ag-Partikel beliefen sich auf unter 10 nm (Nazem et al., 2002).

Die Arbeitsgruppen um Wakayama (Wakayama und Fukushima, 2009) und Chen (Chen et al., 2009) führten die überkritische Abscheidung von Eisenoxid auf ein festes Trägermaterial durch. In beiden Arbeiten wurde poröses Siliziumdioxid beschichtet. Wakayama und Fukushima beschichteten mikro- und mesoporöses FSM-16 mit Porengrößen von 1,6 bis 3,5 nm mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Als Lösungsmittelgemisch verwendeten sie  $\text{scCO}_2$  und Aceton. Die Reduktion des adsorbierbaren  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  erfolgte bei 673 K in einem  $\text{O}_2$ -Strom. Chen et al. lösten den Precursor  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ebenfalls in einer Mischung aus  $\text{scCO}_2$  und Aceton bei 313 K und 20 MPa auf und beschichteten mesoporöses  $\text{SiO}_2$  mit einer dünnen Schicht  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . Der Komplex wurde schließlich thermisch bei 573 K an Luft zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  umgewandelt. Die entstandenen Produkte zeigten jeweils starke Magnetisierungen.

Bimetallische AuAg- und  $\text{AuFe}_x\text{O}_y$ -Nanopartikel wurden bislang hauptsächlich durch nasschemische Methoden synthetisiert. Hierfür wurden wasserlösliche Au-, Fe- und Ag-Salze, wie beispielsweise  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{HAuCl}_4$  und starke Reduktionsmittel verwendet, um stabile Nanopartikelsuspensionen herzustellen (Bao et al., 2009), (Wang et al., 2005).

Zur Produktion geträgerter bimetallischer Nanopartikel werden die Trägermaterialien vor der Reduktion der Metallsalze zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Anschließend sind mehrere Arbeitsschritte zur Aufreinigung der Nanomaterialien, wie Filtration, Waschen, Trocknen und Kalzinieren nötig (Wang et al., 2005). Suspensionen und Nanomaterialien mit homogen legierten Partikeln, core/shell-Strukturen und Nanorods aus Au und Ag in unterschiedlichen Konzentrationen und mit unterschiedlichen Metallanteilen sind bereits synthetisiert und dokumentiert worden (Ah et al., 2001), (Douglas et al., 2008), (Hubenthal et al., 2005), (Link und El-Sayed, 1999a), (Mallik et al., 2001), (Raveendran et al., 2006), (Rodríguez-González et al., 2005), (Wang et al., 2005).

Magnetische  $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ - und  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel wurden bislang ebenfalls nur in Suspension hergestellt (Bao et al., 2009), (Kahlich et al., 1999), (Lee et al., 2010), (Tamer et al., 2011), (Zhu et al., 2010). Die Partikel wiesen core/shell- oder hantelförmige Strukturen auf (Bao et al., 2009), (Tamer et al., 2011).

Zhu et al. produzierten mittels Hochtemperaturbehandlung Hybridstrukturen, bei denen es sich um  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanorods – beschichtet mit etwa 5-20 nm großen, monometallischen Au-Partikeln – handelte. Die Au/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanorodstrukturen zeigten eine Magnetisierung von  $29,8 \text{ A} \cdot \text{m}^2\text{kg}^{-1}$ . Die Arbeitsgruppe um Kahlich synthetisierte auf  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  abgeschiedene Au-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 6,5 nm. Sie untersuchte die Kinetik der präferentiellen Oxidation von CO (PROX) dieser Au/ $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysatoren und verglich die Ergebnisse mit Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es stellte sich heraus, dass die Aktivierungsenergie zur Oxidation von CO mit dem Au/ $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ -Katalysator um mehr als die Hälfte herabgesetzt war (Kahlich et al., 1999).

Die überkritische Abscheidung von Au und Ag wurde bislang nur in einer eigenen Arbeit dokumentiert (Müller und Türk, 2015). Es wurden bimetallische „core/shell“-Strukturen<sup>1</sup> der Nanopartikel gefunden, die alle einen von einer legierten Schicht umgebenen Goldkern besaßen. Au- und Fe-Komplexe wurden bislang noch nicht gemeinsam überkritisch abgeschieden. Die ersten Ergebnisse werden in dieser Arbeit (s. Abschnitt 4.5) und in der Arbeit von Güldenpfennig (Güldenpfennig, 2014) vorgestellt.

## 2.3 Überkritische Fluide

### 2.3.1 Reine überkritische Fluide

Durch Temperatur- und Druckänderung kann ein thermodynamischer Zustand von fest zu flüssig oder gasförmig bis hin zu überkritisch verändert werden. Um einen Stoff in den überkritischen Zustand zu überführen, müssen dessen kritische Temperatur, Druck und Dichte überschritten werden. Der sogenannte kritische Punkt (Critical Point (CP)) beendet die Dampfdruckkurve und begrenzt das überkritische Zustandsgebiet (s. Abbildung 2.1).

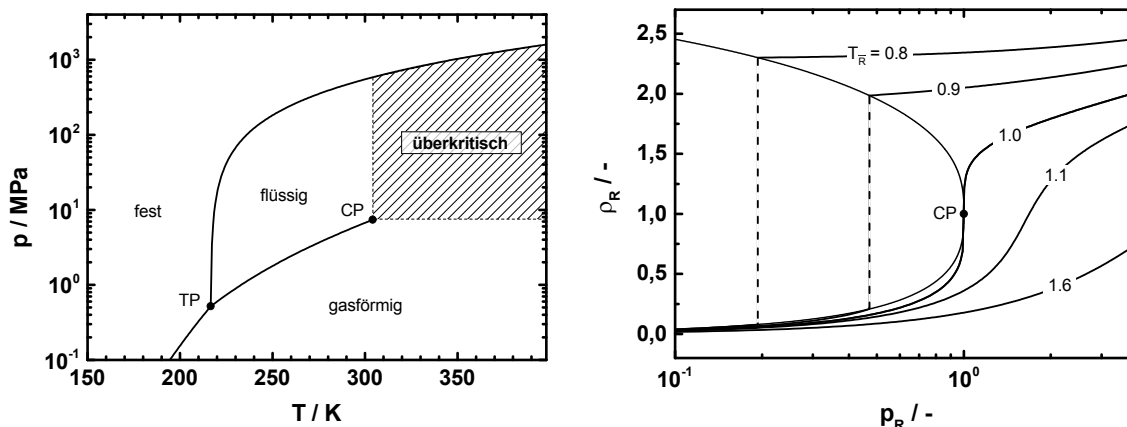
Befindet sich der Stoff im überkritischen Zustand, liegt er in einer homogenen Phase vor. Diese ist gekennzeichnet durch eine flüssigkeitsähnliche Dichte, eine niedrige, gasähnliche Viskosität und hohe Transportkoeffizienten (s. Tabelle 2.1).

Die hohe Kompressibilität der überkritischen Fluide nahe des kritischen Punktes ermöglicht hier durch eine geringe Druck- bzw. Temperaturänderung einen starken Anstieg der Dichte bis hin zu flüssigkeitsähnlichen Dichten. Die Lösungseigenschaften von überkritischen Fluiden können dadurch für zahlreiche organische Substanzen eingestellt werden (s. Abbildung 2.1).

Ist  $T \gg T_c$  muss ein sehr hoher Druck aufgebracht werden, um die flüssigkeitsähnlichen Werte der Dichte nahe des kritischen Punktes zu erreichen. Aus diesem Grund befindet sich das für technische Prozesse interessante Zustandsgebiet im Bereich von  $1 < T_R < 1,2$  und  $1 < p_R < 3$  (Türk, 2001).

---

<sup>1</sup>core/shell-ähnlich



**Abbildung 2.1:**  $p$ - $T$ -Diagramm für reines CO<sub>2</sub> (links),  $\rho_R$ - $p_R$ -Diagramm für reines CO<sub>2</sub> (rechts). Zustandsdaten berechnet mit REFprop9.1.

**Tabelle 2.1:** Vergleich physikalischer Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden nach (Randall, 1982).

	Gas		SCF		Flüssigkeit <sup>a</sup>
$T / K$	288 – 303		$T_c$	$T_c$	288 – 303
$p / MPa$	0,1		$p_c$	$4 \cdot p_c$	0,1
$\rho / kg \cdot m^{-3}$	0,6 – 2,0	200 – 500		400 – 900	600 – 1600
$\eta / Pa \cdot s$	$(1 - 3) \cdot 10^{-5}$	$(1 - 3) \cdot 10^{-5}$		$(3 - 9) \cdot 10^{-5}$	$(0,2 - 3) \cdot 10^{-3}$
$D / cm^2 \cdot s^{-1}$	0,1 – 0,4	$0,7 \cdot 10^{-3}$		$0,2 \cdot 10^{-3}$	$(0,2 - 2) \cdot 10^{-5}$

<sup>a</sup>org. Lösungsmittel, Wasser

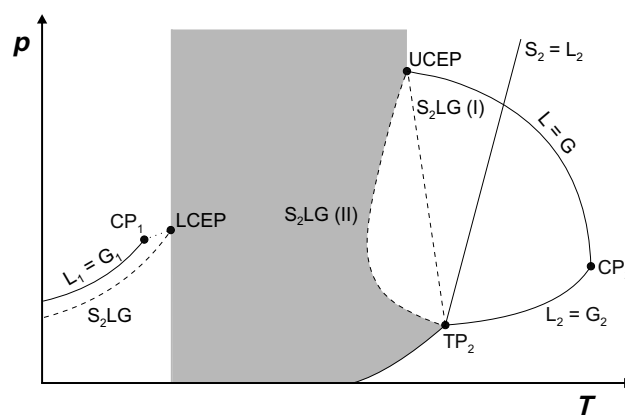
Für CO<sub>2</sub> liegt der kritische Punkt bei moderaten Bedingungen:  $T_c = 304$  K,  $p_c = 7,38$  MPa und  $\rho_c = 10,6$  mol · L<sup>-1</sup>. ScCO<sub>2</sub> besitzt gute Lösungseigenschaften für unpolare bis mäßig polare organische Stoffe, ist ungiftig, kostengünstig und bei Normalbedingungen gasförmig. Wird es als Lösungsmittel eingesetzt, kann es durch Druckabsenkung sehr leicht vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden und hinterlässt keinerlei Rückstände (Beckman, 2004).

### 2.3.2 Asymmetrische Mischungen

Binäre Mischungen aus einem überkritischen Fluid, z.B. scCO<sub>2</sub> und einer schwerflüchtigen, organischen Komponente, z.B. einem organischen Metallkomplex wie Pt(cod)Me<sub>2</sub>, werden als asymmetrische Mischungen bezeichnet (Lemert und Johnston, 1989). Hierbei unterscheiden sich die Komponenten (1 & 2) der Mischung stark in ihrer Molekülgröße und -struktur. Kennzeichnend für eine asymmetrische Mischung ist die niedrigere kritische Temperatur der leichter flüchtigen Komponente 1, die unterhalb der Temperatur der schwerflüchtigen Komponente 2 am Tripelpunkt (TP) liegt. In Abbildung 2.2 ist ein schematisches  $p$ - $T$ -Diagramm einer asym-



metrischen Mischung dargestellt. Im Diagramm sind das Ende der Dampfdruckkurve ( $L_1 = G_1$ ) der reinen Komponente 1 und die Sublimations-, Schmelz ( $S_2 = L_2$ ) und Dampfdruckkurve ( $L_2 = G_2$ ) der reinen Komponente 2 dargestellt (durchgezogene Linien). Für asymmetrische Mischungen ist die unterbrochene Verbindungslinie der kritischen Punkte der Mischung zwischen dem unteren kritischen Punkt LCEP (Lower Critical Endpoint) und dem oberen kritischen Punkt UCEP (Upper Critical Endpoint) charakteristisch. Im UCEP schneiden sich die kritische Linie der Mischung ( $L = G$ ) und die Dreiphasenlinie  $S_2LG$  (Solid-Liquid-Gas). Die  $S_2LG$ -Linie beschreibt das Gleichgewicht der festen Komponente 2 mit der gasförmigen und flüssigen Phase beider Komponenten.



**Abbildung 2.2:** Schematisches  $p$ - $T$ -Diagramm einer asymmetrischen Mischung nach (Lemert und Johnston, 1989).

Für jedes Stoffsystem ergibt sich ein charakteristischer Verlauf der  $S_2LG$ -Linie. Hierbei werden zwei Verlaufstypen unterschieden:

- Typ I ( $S_2LG(I)$ ): stetige Abnahme der Schmelztemperatur der Komponente 2
- Typ II ( $S_2LG(II)$ ): Temperaturminimum im Verlauf der  $S_2LG$ -Linie

Abbildung A.2 im Anhang A.2 zeigt beispielhaft den Verlauf der  $S_2LG$ -Linie von  $Pt(cod)Me_2$  in  $CO_2$ . In Arbeiten unserer Arbeitsgruppe hat sich herausgestellt, dass die Prozessbedingungen links bzw. rechts der  $S_2LG$ -Linie die Morphologie der Metallpartikel stark beeinflussen (Upper, 2009), (Siebel, 2010). Das Vorhandensein von flüssigen Komplex-Tröpfchen auf der Substratoberfläche kann zur Bildung von großen, stark agglomerierten Metallpartikeln führen. Daher wurde postuliert, dass es bei der Abscheidung von Metallnanopartikeln generell wichtig ist, dass sich das System im Zustandsgebiet links der  $S_2LG$ -Linie und oberhalb der kritischen Temperatur von  $CO_2$  ( $CP_1$ ) befindet. Dort ist die reine, feste Komplex-Phase im Gleichgewicht mit der fluiden  $CO_2$ -Phase (Upper, 2009), (Siebel, 2010), (Garrido et al., 2008).

In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass Prozessbedingungen rechts der S<sub>2</sub>LG-Linie nicht notwendigerweise die Bildung großer, agglomerierter Partikel bedingen. Es hat sich vielmehr herausgestellt, dass die vorgelegte Substratoberfläche den bedeutenderen Parameter zur Kontrolle der Partikelgröße und der Verteilung der Partikel auf der Oberfläche des Trägermaterials darstellt (s. Abschnitt 4.1.1).

## 2.4 Verfahren der überkritischen Reaktivabscheidung (SFRD)

Die erste Erwähnung von überkritischen Abscheideverfahren erfolgte im Jahr 1995 von Watkins und McCarthy unter dem Namen Chemical Fluid Deposition (CFD) (Watkins und McCarthy, 1995). Sie führten die CFD als vielversprechende Möglichkeit ein, Polymere mit Metallnanopartikeln zu versehen. Im Jahr 1998 meldeten Watkins und McCarthy das Patent für diese neuartige Methode an, welche es ermöglicht, außer Polymeren auch andere feste Oberflächen mit metallischen Strukturen, wie Nanopartikeln oder dünnen Filmen zu beschichten (Watkins und McCarthy, 1998).

Die Arbeitsgruppe um Erkey griff die Idee der überkritischen Metallabscheidung auf und führte umfangreiche Studien zur Metallabscheidung auf den unterschiedlichsten Materialien unter dem Namen Supercritical Deposition (SCD) durch (Bozbağ et al., 2012), (Erkey, 2011), (Sanli et al., 2012), (Zhang und Erkey, 2006).

In der SFRD wird ein metallorganischer Komplex in einem überkritischen Lösungsmittel, vorrangig scCO<sub>2</sub>, aufgelöst. Die Moleküle adsorbieren an die Oberfläche eines geeigneten festen Trägermaterials und werden dort mithilfe eines Reduktionsmittels zum elementaren Metall reduziert. In Abbildung 2.3 ist der SFRD-Prozess schematisch dargestellt.

Das Lösen und die Adsorption des Komplexes werden als Imprägnierung zusammengefasst. Im Anschluss an die Imprägnierung wird – zur Reduktion des Komplexes – H<sub>2</sub> in die Reaktionsmischung eingeleitet. Die Reduktion kann mit zwei unterschiedlichen Methoden erfolgen:

- (1) Ablass der scCO<sub>2</sub>-Phase mit anschließendem Einleiten von H<sub>2</sub> bei erhöhter Temperatur,
- (2) isobar und isotherm in scCO<sub>2</sub>, durch Einleiten von H<sub>2</sub> und gleichzeitigem Ablassen eines äquivalenten CO<sub>2</sub>-Volumens.

Zum Beenden der Reduktionsphase wird die Mischung aus scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bzw. der gasförmige H<sub>2</sub> abgelassen und der Reaktor anschließend abgekühlt. Man erhält ein mit Metallnanopartikeln beschichtetes Substrat. Die SFRD-Produkte werden schließlich analysiert und die entstandenen Metallpartikel charakterisiert (s. Abschnitt 3.3).

Bei der Analyse der erhaltenen Produkte werden die Partikelgröße, die PGV, der Metallgehalt und im Fall von bimetallic Partikeln auch deren Strukturen ermittelt.

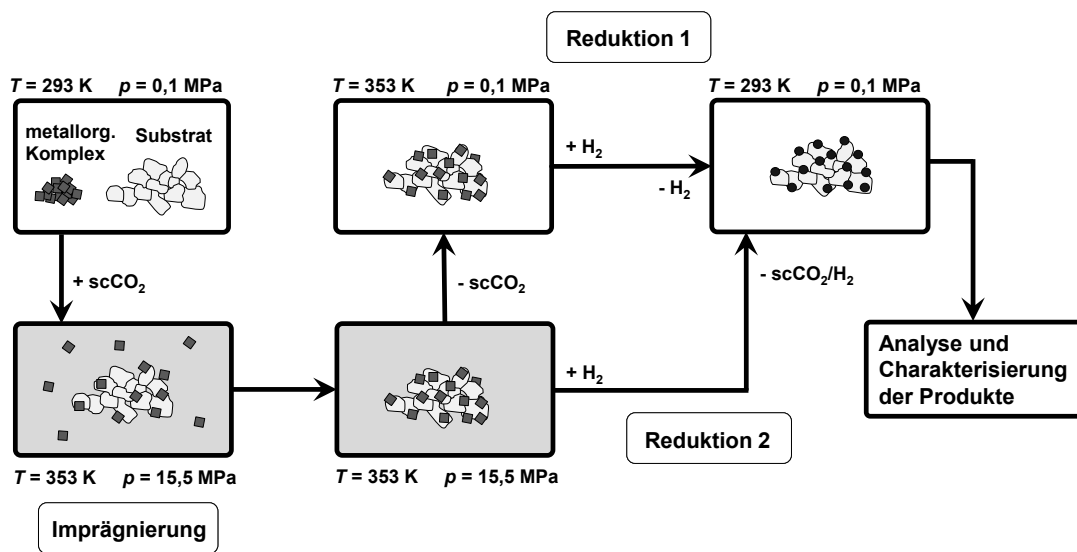


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des SFRD-Prozesses.

### 2.4.1 Löslichkeit von Feststoffen in überkritischen Fluiden

Die Kenntnis der Löslichkeit einer schwerflüchtigen organischen Komponente in einem überkritischen Fluid ist für die Herstellung von Nanopartikeln aus überkritischen Lösungen von großer Bedeutung. Bezüglich des SFRD-Prozesses bestimmt die Löslichkeit des metallorganischen Komplexes die Sättigung der überkritischen Phase (Erkey, 2011). Die vergleichsweise gute Löslichkeit von überkritischen Fluiden für organische Substanzen liegt in ihrer flüssigkeitsähnlichen Dichte begründet. Dichte-basierte Ansätze zur Berechnung der Löslichkeit setzen hier an und korrelieren den Gleichgewichtsmolenbruch des Feststoffs  $y_2$  mit der Dichte des überkritischen Lösungsmittels. Mit steigender Dichte nimmt die Löslichkeit bei konstanter Temperatur zu (Erkey, 2011). Der verallgemeinerte Löslichkeitsansatz von Kumar & Johnston aus Gleichung (2.1) ermöglicht es, mithilfe der Anpassungsparameter  $a$  und  $b$  die Löslichkeit entlang der Isothermen zu anderen Fluidichten zu extrapolieren (Kumar und Johnston, 1988). Der Gültigkeitsbereich der Gleichung liegt bei  $0,5 < \rho_R < 2,0$ .

$$\ln(y_2) = a + b \cdot \ln(\rho_R) \quad \text{für } T = \text{const.} \quad (2.1)$$

Die Löslichkeit von organischen Substanzen und metallorganischen Komplexverbindungen in überkritischen Fluiden wurde bereits von unterschiedlichen Arbeitsgruppen untersucht. Übersichtliche Zusammenfassungen von zahlreichen Löslichkeitsdaten in verschiedenen SCF bieten

Gupta & Shim (Gupta und Shim, 2007) und Smart et al. (Smart et al., 1997). Gupta & Shim behandeln hauptsächlich die Löslichkeit organischer Substanzen, wohingegen Smart et al. ausschließlich metallorganische Verbindungen aufzählen und den Einfluss der Liganden auf die Löslichkeit der Komplexe herausarbeiten. Die Löslichkeiten der hier verwendeten Metallkomplexe in  $\text{scCO}_2$  wurden von unterschiedlichen Arbeitsgruppen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen bestimmt.

Für  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  existieren keine dokumentierten Löslichkeitsdaten. Im Zuge einer Schmelzpunktbestimmung in überkritischer Atmosphäre, bei der sich die  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ -Einwaage von 50 mg bereits bei 313 K und einem Druck von 9,8 MPa vollständig im  $\text{scCO}_2$  löste, wurde die Löslichkeit auf über  $0,0015 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$  abgeschätzt.

**Tabelle 2.2:** Löslichkeit der verwendeten Metallkomplexe in  $\text{scCO}_2$  bei angegebener Temperatur und 15,5 MPa, berechnet unter Verwendung der angegebenen Anpassungsparameter, welche mit Gleichung (2.1) ermittelt wurden.

Precursor	$T$ K	$a$ -	$b$ -	$y_2 \times 10^{-3}$ $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag(cod)(hfac)	313	-9,2962	7,9516	5,871
Fe(acac) <sub>3</sub>	313	-10,576	3,4932	0,159
	333	-9,9024	3,5334	0,138
Fe(thd) <sub>3</sub>	313	-7,0724	3,1134	4,321
	333	-6,2210	4,2793	6,792
Pt(cod)Me <sub>2</sub>	313	-8,7006	3,1368	0,859
	333	-7,7343	3,1195	1,072
	353	-6,7294	2,3429	1,088

Die Löslichkeit der verwendeten Metallkomplexe bei den angegebenen Temperaturen und einem Druck von 15,5 MPa, sowie die Anpassungsparameter in Tabelle 2.2 zur Beschreibung der Isothermen in Abbildung A.1 im Anhang A.1 wurden aus Literaturdaten unter Verwendung des Löslichkeitsansatzes nach Kumar & Johnston berechnet (Kumar und Johnston, 1988). Die Löslichkeitsdaten für Pt(cod)Me<sub>2</sub> stammen hierbei aus der Arbeit von Aschenbrenner (Aschenbrenner, 2008). Tsuruta et al. (2003) lieferten die Daten zur Berechnung der Löslichkeit von Ag(cod)(hfac) (Tsuruta et al., 2003). Die Daten der Arbeitsgruppe um Andersen wurden zur Berechnung der Löslichkeit von Fe(acac)<sub>3</sub> und Fe(thd)<sub>3</sub> in  $\text{scCO}_2$  verwendet (Andersen et al., 2001).

### 2.4.2 Adsorption im SFRD-Prozess

Durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche lagern sich die im  $\text{scCO}_2$  gelösten Komplex-Moleküle an und gehen gegebenenfalls eine chemische Bindung mit selbiger ein. Die Menge des angelagerten Metallkomplexes wird neben den Prozessbedingungen wie Druck, Temperatur und Einwaage auch von den Wechselwirkungen des molekular gelösten Komplexes sowohl mit dem  $\text{scCO}_2$  als auch mit den eingesetzten Trägermaterialien bestimmt (Erkey, 2011), (Bozbağ und Erkey, 2015). Die Beladung mit Metallkomplex hängt unmittelbar von der Precursor-Konzentration in der  $\text{scCO}_2$ -Phase ab. Das Gleichgewicht zwischen den adsorbierten und den gelösten Komplex-Molekülen bei gegebenen Prozessbedingungen kann durch Adsorptionsisothermen beschrieben werden. Ist die Konzentration des eingesetzten Metallkomplexes in  $\text{scCO}_2$  bekannt und wurde die Gleichgewichtsbeladung des Komplexes auf dem eingesetzten Substrat bei unterschiedlichen Konzentrationen im Vorfeld eines Versuchs bei gegebenen Prozessbedingungen bestimmt, so kann die Menge des adsorbierten Metallkomplexes abgeschätzt werden, vorausgesetzt das Adsorptionsgleichgewicht wird erreicht (Bozbağ und Erkey, 2015).

Bisher sind in der Literatur nur wenige Studien zur Adsorption eines im  $\text{scCO}_2$  gelösten Metallkomplexes an festen Trägermaterialien veröffentlicht. Insbesondere fehlen experimentelle und theoretische Untersuchungen zur komplexen Wechselwirkung zwischen Metallkomplex und Trägermaterial in Anwesenheit von  $\text{scCO}_2$ . Die Ergebnisse der bisherigen Studien zur Adsorption von Metallkomplexen aus  $\text{scCO}_2$  sind in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Bozbağ und Erkey zusammengefasst (Bozbağ und Erkey, 2015).

### 2.4.3 Adsorptionskapazität der Substrate

Für eine erste Klassifizierung der Ergebnisse der Metallabscheidungen, wurde die maximale Adsorptionskapazität (Aufnahmefähigkeit) der Substrate aus den spezifischen Oberflächen abgeschätzt. Zur Berechnung der Adsorptionskapazität wurden folgenden Annahmen getroffen: Vernachlässigung der chemischen Eigenschaften der eingesetzten Substrate, sowie der Wechselwirkungen der gelösten Komplex-Moleküle mit dem Substrat, Vereinheitlichung der Oberfläche der Trägermaterialien zu einer energetisch und physikalisch homogenen Fläche, Komplex-Moleküle werden als starre Kugeln mit mittleren Moleküldurchmessern betrachtet, die Anlagerung der Komplex-Moleküle ist untereinander wechselwirkungsfrei.

Jedem Precursor-Molekül wird hierbei eine gewisse Fläche zugewiesen (s. Anhang A.3), die je nach verwendetem Precursor unterschiedlich groß ist. Die in der Tabelle 3.2 in Abschnitt 3.1.2 aufgelisteten Moleküldurchmesser wurden verwendet, um den Platzbedarf  $A$  der verwendeten Metallkomplexe abzuschätzen.

Hierbei wurde angenommen, dass sich die Moleküle nach ihrer Anlagerung in einer monomolekularen Schicht in dichtester Anordnung (monomolecular layer in closest sphere packing (mml-csp)) auf der Substratoberfläche anordnen. Beispielsweise liegt der aus dem mittleren Moleküldurchmesser (s. Tabelle 3.2) abgeschätzte Platzbedarf eines Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Moleküls bei ~50 Å<sup>2</sup> und für das kleinere Au(acac)Me<sub>2</sub>-Molekül bei ~35 Å<sup>2</sup>.

Nach dieser Abschätzung können die Substrate mit variierenden Oberflächen für verschieden große Komplex-Moleküle jeweils eine unterschiedliche Anzahl an Komplex-Molekülen anlagern. Der theoretische Bedeckungsgrad  $\theta$  gibt hier einen Anhaltspunkt, ob die zur Verfügung gestellte Trägeroberfläche  $S_b$  ausreicht, um die Precursoreinwaage in mml-csp aufzunehmen.  $S_P$  ist die von den Komplex-Molekülen in mml-csp eingenommene, abgeschätzte Fläche.

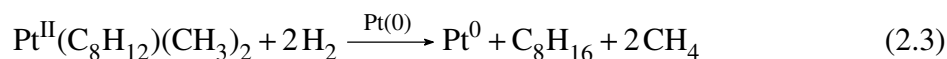
$$\theta = \frac{S_P}{S_b} \quad (2.2)$$

Nimmt  $\theta$  Werte  $> 1$  an, reicht die Adsorptionskapazität des Trägermaterials nicht aus, um die eingewogene Precursormenge in mml-csp aufzunehmen.

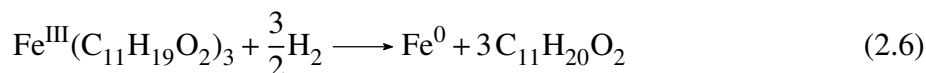
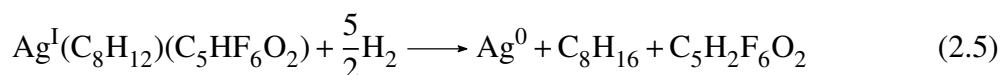
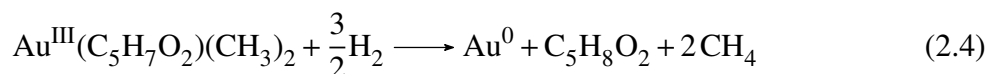
Unter allen oben genannten Annahmen wurde die theoretisch minimale Fläche berechnet, die zur Anlagerung des Au(acac)Me<sub>2</sub> auf BP2000 in mml-csp mit  $\theta < 1$  bei 80%iger Abscheideeffizienz nötig ist. In Anhang A.3 wird auf die Berechnung eingegangen.

#### 2.4.4 Reduktion trägergebundener metallorganischer Komplexe

Durch die Einleitung von Wasserstoff beginnt nach Beenden der Imprägnierphase die Reduktion, wobei die metallorganischen Komplexe zum jeweiligen elementaren Metall reduziert werden. Die Reaktionsmechanismen in scCO<sub>2</sub> sind noch weitgehend unerforscht. In der Literatur ist für den am besten untersuchten Pt-Komplex eine autokatalytische Reaktion in der Reduktion mit H<sub>2</sub> zu finden (Miller et al., 1988).



Unter der Annahme der vollständigen Zersetzung werden für die anderen verwendeten metallorganischen Verbindungen ähnliche, jedoch keine autokatalytischen Reaktionsmechanismen vorgeschlagen:



Das elementare Fe wird in Kontakt mit Luftsauerstoff sofort zu Eisenoxid umgewandelt. Bei den durchgeführten bimetallicen Abscheidungen konnte festgestellt werden, dass elementares Au die Reduktion eines zweiten Metallkomplexes positiv beeinflusst (s. Abschnitt 4.3). Die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  wird erwiesenermaßen durch elementares Au beeinflusst (Jimenez-Lam et al., 2011), (Munteanu et al., 1997). Folglich ist anzunehmen, dass in den durchgeführten bimetallicen Abscheidungen von  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  und  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  bzw.  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  in der Nähe von Au-Partikeln hauptsächlich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gebildet wurde (s. Abschnitt 4.5).

## 2.5 Bildung und Wachstum metallischer Nanopartikel an festen Trägeroberflächen

Die durch die Reduktion entstandenen Metallatome, sogenannte Adatome, wechselwirken mit der Trägeroberfläche und sind – je nach Stärke der Wechselwirkung – an das Trägermaterial gebunden. Hierbei können die Adatome entweder als zufällig verteilte Monomere, als Zusammenschluss in Form größerer Agglomerate oder als zusammenhängender Film auf der Adsorptionsfläche vorliegen.

Der Übergang von zufällig angeordneten Adatomen zu größeren Strukturen wird vereinfachend durch zwei aufeinanderfolgende Mechanismen, der Keimbildungs- und der Wachstumsphase beschrieben. Nach der Reduktion beginnen sich die Adatome zu größeren 2-dimensionalen Inseln und 3-dimensionalen Clustern<sup>2</sup> zusammen zu lagern und anzuwachsen (Bourdon, 1980), (José-Yacamán et al., 2005).

Das Wachstum der Cluster kann mitunter über einen sehr langen Zeitraum (bis zu mehrere Monate) erfolgen, weshalb zwischen früher und später Wachstumsphase unterschieden wird. Im Folgenden werden die zugrunde liegenden Mechanismen der beiden Phasen näher erläutert.

### 2.5.1 Keimbildungsphase

Durch den spontanen Zusammenschluss mehrerer Monomere entstehen wachstumsfähige Keime. Diese vergrößern und stabilisieren sich durch Anlagerung weiterer Monomere zu größeren Partikeln. Die Adsorptivkonzentration im Gleichgewichtszustand  $c_{0s}$  und der Dampfdruck des Adsorbats  $p_s$  bestimmen die Adsorptions- und Desorptionsrate der Moleküle. Im Gleichgewichtszustand können die mathematischen Beziehungen für die Adsorptions- und Desorptionsrate gleichgesetzt werden zu (Chakraverty, 1967):

---

<sup>2</sup>Anhäufung von Teilchen (Moleküle oder Atome)

$$\frac{p_s}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m_0 \cdot kT}} = c_{0s} \cdot \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{des}}{kT}\right) \quad (2.7)$$

mit der Adatommasse  $m_0$ , der Schwingungsfrequenz eines Adatoms auf der Substratoberfläche  $\omega_0$ , der zur Desorption benötigten Energie  $\Delta G_{des}$ , der Boltzmann-Konstante  $k$  und der Temperatur  $T$ .

Nach der klassischen Keimbildungstheorie führt eine Übersättigung der Oberfläche zum Zusammenlagern der Adatome zu wachstumsfähigen Keimen. Daraus ergeben sich zwei Größen zur Beschreibung des Partikelwachstums (Chakraverty, 1967).

$$(1) \text{ Sättigungsgrad } S = \frac{c}{c_{0s}}$$

$$(2) \text{ Kritischer Keimdurchmesser } d^*$$

$$d^* = \frac{4 \cdot \gamma \cdot v_0}{kT \cdot \ln(S)} \quad (2.8)$$

Gleichung (2.8) ist die sogenannte Kelvin-Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen der Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannung  $\gamma$ , dem Volumen eines Adatoms  $v_0$ , der Temperatur  $T$  und dem Sättigungsgrad  $S$  liefert. Mit ihr lässt sich der kritische Keimdurchmesser  $d^*$ , der Gleichgewichtsdurchmesser wachstumsfähiger Keime, berechnen. Durchmesser kleiner als  $d^*$  sind instabil und neigen zum Zerfallen, größere Durchmesser sind stabil und wachsen durch Anlagerung weiterer Adatome an (Friedlander, 2000).

Es wird angenommen, dass unter den Bedingungen des SFRD-Prozesses der Dampfdruck des Adsorbats (Metall) verschwindend gering ist, was einen sehr großen Sättigungsgrad mit sich bringt. Mit diesem werden mit Gleichung (2.8) Keimdurchmesser berechnet, die kleiner sind als die Durchmesser eines Adatoms. Mit dieser Annahme stellen also die einzelnen Monomere bereits wachstumsfähige Keime im SFRD-Prozess dar (Markthaler, 2013).

## 2.5.2 Wachstum und Reifung

Das Anwachsen von Clustern zu größeren Partikeln wird als Vergrößerung oder Reifung bezeichnet. Während der mittlere Partikeldurchmesser zunimmt, verringert sich die Partikelanzahl. In der Produktion von katalytisch aktiven Nanopartikeln ist die Bildung von möglichst kleinen, monodispersen Partikeln wünschenswert. Systeme mit großer Oberfläche besitzen jedoch eine hohe Grenzflächenenergie, weshalb hochdisperse Systeme meist instabil sind. Die Partikel lagern sich deswegen zusammen, um ihre Oberfläche und somit ihre Energie zu verkleinern (Schüth, 2006). Das Partikelwachstum wird grundsätzlich von der Oberflächendiffusion bestimmt. Im Wesentlichen lassen sich hier zwei zugrunde liegende Mechanismen unterscheiden (Zinke-Allmann et al., 1992):



- (1) Wachstum durch interpartikuläre Diffusion von Adatomen – Ostwald-Reifung
- (2) Wachstum durch Koagulation – Smoluchowski-Reifung

### Ostwald-Reifung

Das Partikelwachstum nach Ostwald wird von dem Anwachsen ortsfester Cluster durch interpartikuläre Diffusion von Adatomen bestimmt. Ab einer bestimmten kritischen Partikelgröße lösen sich die Cluster unter Abspaltung von Adatomen langsam auf. Die diesem Vorgang zugrunde liegende Triebkraft kann auf den Gibbs-Thompson-Effekt zurückgeführt werden (Baldan, 2002). Dieser besagt, dass mit abnehmendem Partikeldurchmesser der Dampfdruck eines Partikels ansteigt. Folglich spalten kleine Partikel Adatome ab, die zwischen den Partikeln wandern können und schließlich mit größeren Clustern verschmelzen. Es ergibt sich ein Strom von Adatomen kleinerer Partikel zu größeren. Große Partikel wachsen folglich auf Kosten kleinerer Partikel an (Rosenfeld et al., 1998). Das Anwachsen des mittleren Partikeldurchmessers  $\bar{d}$  folgt hierbei einem zeitabhängigen Potenzgesetz der Form (Markthaler, 2013), (Popescu et al., 2009):

$$\bar{d}^m(t) = \bar{d}^m(0) + C \cdot t \quad (2.9)$$

Der Exponent  $m$  und die Konstante  $C$  sind an das jeweils zu beschreibende Wachstumsmodell (diffusionskontrolliert im Gleichgewicht, nicht im Gleichgewicht oder reaktionskontrolliert) anzupassen (Popescu et al., 2009).

In einer Studie von Popescu et al. (Popescu et al., 2009) konnte gezeigt werden, dass sich das Wachstum von Au-Partikeln auf amorphem Kohlenstoff über einen langen Zeitraum von 32 Monaten durch den Wachstumsmechanismus nach Ostwald beschreiben lässt. Die Partikelgrößen der mittels SFRD hergestellten Pt-Partikel sind teilweise äußerst stabil und verändern sich über sehr lange Zeit kaum. Im Anhang D.8 sind einige Ergebnisse zur Änderung der Durchmesser von Pt-Partikeln auf BP2000 und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach 15 Monaten Lagerung aufgeführt.

### Smoluchowski-Reifung

Die Smoluchowski-Theorie geht davon aus, dass Cluster jedweder Größe auf der Oberfläche eines festen Substrates wandern können. Die Bewegung der Teilchen folgt dem sogenannten „Random Walk“, einer temperaturabhängigen Zitterbewegung über die Oberfläche des Substrates, in einer ihrer Größe entsprechenden Geschwindigkeit gemäß der Brown'schen Molekularbewegung (Smoluchowski, 1917). Aufgrund der Teilchenwanderung kommt es zum Zusammenstoß (Koagulation) und anschließenden, irreversiblen Verschmelzen (Koaleszenz) von Partikeln (José-Yacamán et al., 2005). Der Zusammenschluss zweier Cluster aus  $i$  bzw.  $j$  Monomeren kann anhand einer Art Reaktionsgleichung beschrieben werden (Kang et al., 1986), (Lo und Skodje, 2000):



Der Koagulationskoeffizient  $K_{ij}$  entspricht der Geschwindigkeitskonstanten der „bimolekularen Reaktion“ von  $L_i$  und  $L_j$  und ist ein Maß für die Kollisionshäufigkeit der Partikel. Dieses Wachstumsmodell – ausgehend von einem Zweierstoß – hat im Falle hoher Partikelkonzentrationen keine Gültigkeit, da hier Zusammenstöße von drei und mehr Partikeln wahrscheinlich sind, diese jedoch nicht berücksichtigt werden.

Aufbauend auf dem Konzept der bimolekularen Kollisionsreaktion lässt sich die Verteilungsdichtefunktion der Cluster nach Smoluchowski mit folgender Gleichung beschreiben (Ruckenstein und Pulvermacher, 1973a).

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} K_{i-j,j} \cdot c_{i-j} \cdot c_j - c_i \sum_{j=1}^{\infty} K_{i,j} \cdot c_j \quad (i \geq 1) \quad (2.11)$$

Die Koagulation von Partikeln auf festen Oberflächen lässt sich anhand von zwei kinetischen Grenzfällen einteilen. Bei der „diffusionskontrollierten“ Koagulation bestimmt die Diffusion der Cluster, die langsamer ist als das Verschmelzen, die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel. Die „reaktionskontrollierte“ Koagulation wird dagegen vom Koaleszenzvorgang der Partikel, welcher in diesem Fall mehr Zeit in Anspruch nimmt, bestimmt (Ruckenstein und Pulvermacher, 1973a).

$K_{ij}$  wird – je nach Koagulationsmechanismus – auf unterschiedliche Weise mathematisch beschrieben (Kang et al., 1986), (Markthaler, 2013), (Ruckenstein und Pulvermacher, 1973a), (Takeuchi und Kinoshita, 1982). Im nachfolgenden Abschnitt werden ausgewählte Ansätze zur Beschreibung der Koagulationskoeffizienten des Partikelwachstums von Pt- und Au-Partikeln auf amorphen Kohlenstoffträgern vorgestellt. Eine detaillierte Erläuterung der unterschiedlichen Koagulationsmodelle ist in den Arbeiten von Markthaler (Markthaler, 2013) und Güldenpfennig (Güldenpfennig, 2014) und in den oben angegebenen Literaturstellen zu finden. Die Partikelbildung im SFRD-Prozess wird am Besten mit der Smoluchowski-Reifung beschrieben. Es wird angenommen, dass nach der instantanen Reduktion der adsorbierten Metallkomplexe die Koagulation vorwiegend von der Oberflächendiffusion von Adatomen und Clustern bestimmt wird (Markthaler, 2013). Zusätzlich wird ein Wachstum durch Ostwald-Reifung aufgrund des sehr geringen Dampfdrucks elementarer Metallnanopartikel bei Prozesstemperaturen unter 400 K äußerst unwahrscheinlich (Ruckenstein und Pulvermacher, 1973a).

### 2.5.3 Ansätze zur Beschreibung des Partikelwachstums auf festen Trägeroberflächen

Der exakte Mechanismus der Partikelbildung auf einer festen Trägeroberfläche in einer überkritischen Atmosphäre ist noch weitgehend unbekannt, weshalb die Beschreibungsmöglichkeiten begrenzt sind und für das vorgestellte Partikelbildungsmodell Vereinfachungen getroffen werden mussten (Markthaler, 2013).

- (1) Die Komplex-Moleküle adsorbieren monomolekular auf der Trägeroberfläche – eine Clusterbildung wird ausgeschlossen. Als Begründung kann die stärkere Komplex-Substrat-Wechselwirkung angegeben werden, welche die Mobilität der Komplexe verringert.
- (2) Die Reduktion aller adsorbierten Komplex-Moleküle erfolgt instantan. Jedoch sind die Kinetiken der Reduktionsreaktionen aus Abschnitt 2.4.4 nicht bekannt, weshalb diese Annahme nicht unbedingt zutreffen und kritisch betrachtet werden muss.
- (3) Der Anteil nicht-adsorbierten Komplexes in der überkritischen Phase trägt nicht zum Partikelwachstum bei. Durch die H<sub>2</sub>-Einleitung werden die Moleküle zwar zum elementaren Metall reduziert, jedoch wirkt die Eigenbewegung der Teilchen der Sinkgeschwindigkeit der Partikel entgegen. Des Weiteren scheidet sich ein Teil der nicht-adsorbierten Partikel an der Reaktorwand und den Probeschalen ab.
- (5) Das Anwachsen der Metallpartikel ist durch diffusionskontrollierte Koagulation bestimmt und kann durch die Smoluchowski-Theorie beschrieben werden.
- (6) Die entstehenden Cluster werden zur mathematischen Vereinfachung als 2-dimensional und kreisförmig angenommen.
- (7) Die gesamte Trägeroberfläche stellt energetisch gleichwertige Adsorptionsplätze zur Verfügung. Hierbei wird die Oberfläche als 2-dimensionale, ideale Adsorptionsfläche betrachtet. Für reale Substrate, die Stufen und Versetzungen in der Kristallstruktur besitzen, trifft dies nur bedingt zu.
- (8) Die PGV kann durch eine monomodale log-Normalverteilung beschrieben werden. Im realen Fall trifft diese Annahme nicht immer zu. Es werden auch bimodale Verteilungen ermittelt.

In der Arbeit von Markthaler (Markthaler, 2013) wurde ein Programm zur Modellierung der Partikelbildung entwickelt – ausgehend vom Wachstumsmodell nach Smoluchowski – mit welchem es möglich ist, die Koagulation von Pt-Clustern auf amorphen Kohlenstoffoberflächen

wiederzugeben. Die Koagulation erfolgt diffusionskontrolliert, wobei  $K_{ij}$  proportional der Summe der Oberflächendiffusionskoeffizienten der kollidierenden Cluster ist (Ruckenstein und Pulvermacher, 1973a). In Übereinstimmung mit dem Prinzip der temperaturabhängigen Random Walk-Bewegung der Partikel folgt:

$$K_{ij} \propto D_i + D_j \quad (2.12)$$

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Oberflächendiffusionskoeffizienten von der Größe der Cluster  $D_i \equiv D(i) \propto i^b$  ergibt sich folgender Ansatz des Koagulationskoeffizienten:

$$K_{ij} \equiv K_{i,j} = a \cdot (i^b + j^b) \quad \text{mit} \quad a, b = \text{const.} \quad (2.13)$$

Der Koagulationsparameter  $b$  wird hierbei durch den ablaufenden Mechanismus (diffusions- oder reaktionskontrolliert) bestimmt. Mit  $a$  werden alle übrigen Einflüsse wie Druck, Temperatur, Trägermaterial und umgebende Atmosphäre berücksichtigt (Markthaler, 2013).

Im Falle 3-dimensionaler Cluster kann der Diffusionskoeffizient  $D$ , abhängig von der jeweiligen Clustergröße, über den Adatom-  $d_0$  bzw. Clusterdurchmesser  $d_c$  mittels folgender Gleichung bestimmt werden (Gruber, 1967):

$$D = 0,3 \cdot D_0 \cdot \left(\frac{d_0}{d_c}\right)^4 \quad (2.14)$$

mit dem temperaturabhängigen Oberflächendiffusionskoeffizienten eines einzelnen Adatoms  $D_0$ . Die Temperaturabhängigkeit von  $D_0$  spiegelt sich in Form eines Arrhenius-Ansatzes wieder (Bourdon, 1980):

$$D_0(T) = D_0^* \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.15)$$

mit der zur Diffusion eines Adatoms benötigten Energie  $E_A$ . Nach diesem Ansatz nimmt  $D_0$  mit steigender Temperatur exponentiell zu. Für die Wanderung von Pt-Adatomen auf amorphem Kohlenstoff im Vakuum ist  $E_A \approx 76,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $D_0^* \approx 5,6 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Diese Werte wurden aus experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten bei 473, 523 und 573 K durch Extrapolation einer linearen Datenanpassung ermittelt (Prestat, 2009).

In Gleichung (2.14) kommt die verminderte Beweglichkeit der an die Substratoberfläche gebundenen Partikel durch die  $1 \cdot d_c^{-4}$ -Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zum Ausdruck (Markthaler, 2013). Der Clusterdurchmesser  $d_c$  wird aus der Anzahl  $i$  an Metallatomen mit Durchmesser  $d_0$  pro Cluster abgeschätzt:

$$d_c = d_0 \cdot \sqrt{i} \quad (2.16)$$

Mit dem von Markthaler (Markthaler, 2013) entwickelten Programm lassen sich – unter Annahme einer log-Normalverteilung der Partikelgrößen und mithilfe der Momentenmethode –

experimentell ermittelte PGV der Abscheidung von Pt nach Anpassung der Parameter  $a$  und  $b$  gut wiedergeben. Aus einer Parameterstudie hat sich ergeben, dass die Anpassungsparameter  $a$  und  $b$  in Gleichung (2.13) Einfluss auf die Partikelgröße und die Breite der PGV nehmen. Einige Anpassungsergebnisse sind im Kapitel 5 aufgeführt. Hierbei bestimmt  $a$  lediglich die Breite der Verteilung, wohingegen der Skalierungsfaktor  $b$  sowohl die Verteilungsbreite als auch die Partikelgröße beeinflusst (vgl. Abbildung 5.1). Um die verringerte Diffusionsgeschwindigkeit großer Cluster richtig wiedergeben zu können, liegt es nahe für  $b$  einen Wert  $\leq 0$  zu wählen (Markthaler, 2013). Hier ist anzumerken, dass die Werte für  $a$  und  $b$  in den Anpassungen ohne jeden physikalischen Hintergrund gewählt wurden und lediglich zur Beschreibung der PGV herangezogen werden können. Die Anpassungsparameter können im übrigen nicht auf andere Prozessbedingungen übertragen werden (Markthaler, 2013).

Zur Beschreibung des Wachstums von Au-Partikeln auf amorphen Kohlenstoffoberflächen wurde der bestehende Ansatz entsprechend den Arbeiten von Takeuchi und Kinoshita (Takeuchi und Kinoshita, 1981), (Takeuchi und Kinoshita, 1982) von Güldenpfennig erweitert (Güldenpfennig, 2014). Die Vorgehensweise ist im Anhang A.4 aufgeführt.

## 2.6 Magnetische Nanopartikel

Die charakteristischen Eigenschaften von makroskopischen, magnetischen Materialien und die Messung der Magnetisierung durch die Ermittlung von Hysteresekurven mithilfe eines Alternating Gradient Magnetometer (AGM) ist im Anhang D.2 erläutert.

Für die Magnetisierung von Nanopartikeln aus einem ferri- oder ferromagnetischen Material spielt ihre Größe eine ausschlaggebende Rolle. Zwischen 10 und 20 nm zeigen sie ein sehr großes, materialabhängiges, magnetisches Moment. Derart kleine Partikel bestehen aus nur einer einzelnen, einheitlichen magnetischen Domäne, die zu superparamagnetischem Verhalten der Teilchen führt. Gelangen die nanometerskaligen Teilchen in ein Magnetfeld, erfahren sie eine starke Magnetisierung. Werden sie wieder aus dem Feld entfernt, sinkt der Wert der Magnetisierung auf null ab, die Werte der Remanenzmagnetisierung und der Koerzitivfeldstärke sind dabei vernachlässigbar klein (Angelov, 2008). Dieses Verhalten macht superparamagnetische Nanopartikel für elektronische Anwendungen hoch interessant, da trotz der geringen Partikelgröße die Tendenz zur Agglomeratbildung bei Raumtemperatur sehr gering ist (Lu et al., 2007). In der heterogenen Katalyse können magnetische Nanopartikel nach der Reaktion leicht und effizient durch magnetisches Dekantieren von der Reaktionslösung abgetrennt und ohne erheblichen Aktivitäts- und Selektivitätsverlust wieder verwendet werden (Lu et al., 2007). Die Magnetisierung von sehr kleinen, ungeträgerten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln liegt im Bereich von  $30 - 60 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (Sato et al., 1987).

## 2.7 Präferentielle Oxidation von Kohlenmonoxid (PROX)

Die Präferentielle Oxidation von Kohlenmonoxid zu  $\text{CO}_2$  (PROX) findet Anwendung in der Feinreinigung von  $\text{H}_2$ -Synthesegas zur Verwendung in  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Brennstoffzellen. Durch  $\text{CO}$ -Verunreinigungen wird der Pt-Katalysator vergiftet und der Wirkungsgrad der Brennstoffzellen vermindert sich erheblich (Baschuk und Li, 2001), (Park et al., 2009). Mithilfe der PROX kann der herstellungsbedingte  $\text{CO}$ -Gehalt des  $\text{H}_2$ -Gases auf weniger als 10 ppm herabgesetzt und somit die Lebensdauer der Brennstoffzelle verlängert werden (Park et al., 2009).

In der PROX finden heterogene Katalysatoren Einsatz, welche aus einem mit metallischen Nanopartikeln beschichteten inerten Trägermaterial bestehen. Die  $\text{CO}$ -Oxidation läuft an der katalytisch aktiven Oberfläche der Metallnanopartikel analog folgender Reaktionsgleichung ab (Park et al., 2009):



Damit  $\text{CO}$  oxidiert werden kann, wird  $\text{O}_2$  eingeleitet, was zur Bildung von Wasser als Nebenprodukt der PROX führt (Peters und Meißner, 2004).



Die Katalysatoren mit hoher katalytischer Aktivität und Selektivität beinhalten meist Nanopartikel aus Metallen der Pt- oder Au-Gruppe (Avgouropoulos und Ioannides, 2003), (Peters und Meißner, 2004). Man ist bestrebt die Lebensdauer der Katalysatoren zu verlängern ohne Einbußen in der Selektivität oder Aktivität der Katalysatoren zu erleiden. Hierfür werden Trägermaterialien mit großen spezifischen Oberflächen verwendet, um einem Zusammensintern der Nanoteilchen vorzubeugen (Ehrburger, 1984). Die Produktionskosten sind aufgrund der Verwendung von Edelmetallen sehr hoch. Eine Möglichkeit diese zu senken besteht in der Herstellung von bimetallicen Nanopartikeln aus einem katalytisch aktiven, jedoch teuren, und einem bestenfalls ebenso katalytisch aktiven, jedoch kostengünstigeren Metall. Jüngere Studien beschäftigen sich beispielsweise mit der Untersuchung von neuartigen edelmetallfreien Kupfer/Cer-Mischoxid-Katalysatoren, die sehr gute katalytische Aktivitäten aufweisen (Lang et al., 2012).

# 3 Material und Methoden

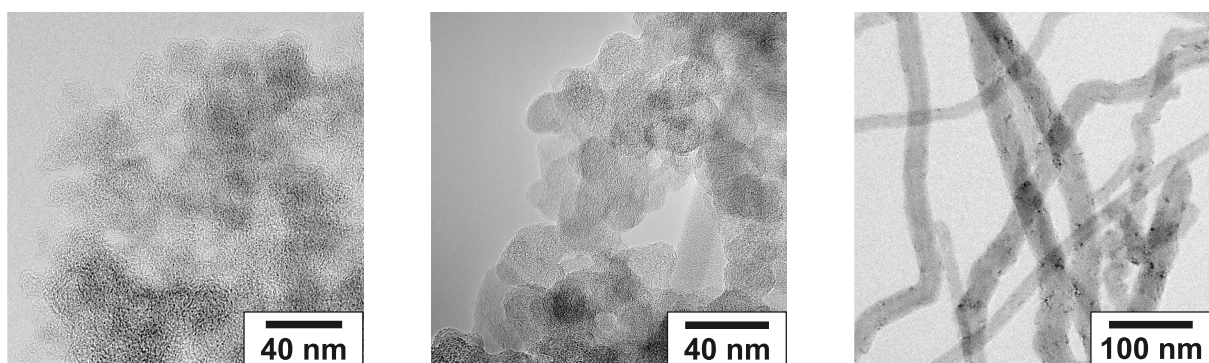
## 3.1 Eingesetzte Substanzen

Geeignete Trägermaterialien in der SFRD sind inerte Substanzen mit sehr großen spezifischen Oberflächen. Sie besitzen zahlreiche Adsorptionsplätze für in  $\text{scCO}_2$  gelöste metallorganische Komplex-Moleküle, weshalb ein sehr hoher Metallgehalt der Produkte bei gleichzeitig sehr kleiner Metallpartikelgröße erreicht werden kann. Je mehr Plätze vorhanden sind, desto besser können sich die Komplex-Moleküle verteilen und desto kleiner können die entstehenden Metallpartikel werden.

### 3.1.1 Trägermaterialien

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten pulverförmigen Trägermaterialien handelt es sich um nanoskalige Kohlenstoffmaterialien, metalloxidische Pulver und ein pulverförmiges Oligosaccharid. Die Materialien und einige ihrer Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Bei den kohlenstoffhaltigen Trägern handelt es sich um mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren, BlackPearls<sup>®</sup>2000 und Vulcan XC 72R. Die zwei Letztgenannten zählen zur Stoffklasse der *Carbon Blacks*. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der kohlenstoffhaltigen Materialien sind in Abbildung 3.1 zu sehen. Als metalloxidische Träger wurden Pulver aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  ausgewählt. Die zugehörigen TEM-Bilder sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei dem Oligosaccharid handelt es sich um  $\beta$ -Cyclodextrin. Von diesem wurden keine TEM-Aufnahmen angefertigt, da es wasserlöslich ist und die Metallnanopartikel nach der TEM-Probenpräparation lose auf dem TEM-Netzchen vorliegen (s. Abschnitt 3.3.1).

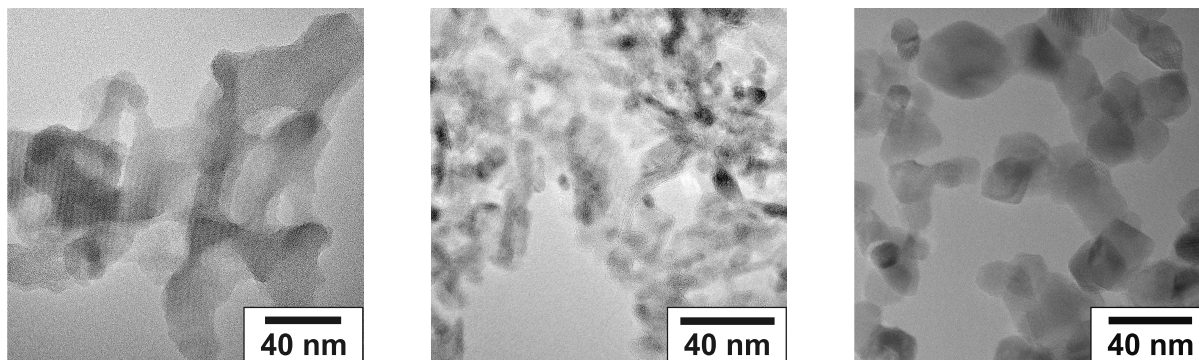


**Abbildung 3.1:** Typische TEM-Bilder der verwendeten kohlenstoffhaltigen Trägermaterialien; (v.l.n.r.) BP2000, Vulcan, MWCNT.

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Trägermaterialien.

Trägermaterial	CAS-Nr.	Chargen-Nr.	$\bar{M}$	$x$	$x_P^a$	$S_{BET}^a$
	-	-	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	nm	nm	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
BP2000	1333-86-4	1547810	12,01	10-15 <sup>b</sup>	4,3	1417
Vulcan	1333-86-4	1584452	12,01	20-50 <sup>b</sup>	5,3	230
MWCNT	308068-56-6	ICP012004	12,01	-	9,8	84
SiO <sub>2</sub>	7631-86-9	MKKBK3346	60,08	-	2-4 <sup>c</sup>	817
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1344-28-1	BCBF1939V	101,96	< 50 <sup>c</sup>	17,5	168
TiO <sub>2</sub>	13463-67-7	4186031998	79,87	< 50 <sup>c</sup>	8,2	53
$\beta$ -CD	7585-39-9	70P277	1134,98	-	-	1 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Messung durchgeführt am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (CVT), KIT, <sup>b</sup>aus (Serp und Figueiredo, 2009), <sup>c</sup>Herstellerangabe, <sup>d</sup>Messung durchgeführt am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK), KIT



**Abbildung 3.2:** Typische TEM-Bilder der verwendeten metalloxidischen Trägermaterialien; (v.l.n.r.) SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>.

### Carbon Blacks - BlackPearls®2000 (BP2000) und Vulcan XC 72R

*Carbon Blacks* werden vorrangig in der Automobilindustrie als Additive in der Reifenproduktion benötigt. Jedoch gewannen sie in den letzten Jahren als Trägermaterialien für Metallnanopartikel in Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (**P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell (PEMFC)) verstärktes Interesse, da sie wegen ihrer chemischen Struktur (sp<sup>2</sup>-Hybridisierung) gute elektronische Leiter darstellen (Serp und Figueiredo, 2009).

Der Name *Carbon Black* umfasst eine Reihe von industriell erzeugten Produkten, die durch die Pyrolyse kohlenstoffhaltiger Substanzen hergestellt werden. Sie bestehen aus bis zu mehreren hundert Nanometer großen Partikeln, die wiederum aus Primärpartikeln von 10 bis 50 nm Durchmesser aufgebaut sind. Abhängig von den Herstellungsmethoden und den verwendeten Materialien variiert die spezifische Oberfläche der *Carbon Blacks* zwischen 10 und 1500 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> (Serp und Figueiredo, 2009). Die verwendeten Carbon Blacks, BP2000 und Vulcan, wurden von der Fa. Cabot Corporation (Boston, USA) bezogen (SDB Carbon Black, 2005).



### **Multi-Walled-Carbon-Nanotubes (MWCNT)**

Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (**Multi-Walled-Carbon-Nanotubes (MWCNT)**) sind zylinderförmige Röhren, deren Wände aus mehreren Lagen geschlossener Graphitschichten bestehen. Ihre Länge kann von wenigen hundert Nanometern bis hin zu 1 mm betragen. Ihre Außendurchmesser können zwischen 10 und 40 nm variieren. Kohlenstoffnanoröhren sind chemisch sehr resistent, sofern sie nicht starken Oxidationsmitteln, wie z.B. starken Säuren, ausgesetzt werden. Diese greifen die Außenwand der MWCNTs an und zerstören ihre stabile Graphitstruktur, indem C=C-Doppelbindungen aufgebrochen und einzelne Kohlenstoffatome mit z.B. Carbonyl- und Carboxylgruppen funktionalisiert werden (Klingeler et al., 2007). Eine funktionalisierende Vorbehandlung der MWCNTs kann die Abscheidung von Metallnanopartikeln erleichtern und zusätzlich können herstellungsbedingte Verunreinigungen durch metallische Nanopartikel entfernt werden. In den SFRD-Experimenten wurden funktionalisierte MWCNTs verwendet. Für die Funktionalisierung wurden die Kohlenstoffnanoröhren chemisch behandelt (Avilés et al., 2009). Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise ist in Anhang D.4 zu finden. Die anderen Trägermaterialien wurden ohne Vorbehandlung in der SFRD eingesetzt.

Die in dieser Arbeit verwendeten MWCNTs wurden von der Fa. IoLiTec GmbH (Heilbronn, Deutschland) mit einer Reinheit von 95 % bezogen (SDB MWCNT, 2010).

### **Siliziumdioxid(IV) MCM-41, mesoporös (SiO<sub>2</sub>)**

Die Abkürzung MCM-41 steht für *Mobil Composition of Matter No. 41* und fasst mesoporöse Strukturen aus Silikaten oder Alumosilikaten zusammen. Definitionsgemäß liegt der Durchmesser von Mesoporen zwischen 2 und 50 nm (Sing et al., 1985). Mesoporöse Strukturen auf Silikatbasis gelten als geeignete Katalysatorträgermaterialien, da sie chemisch sehr stabil sind und eine große innere Oberfläche besitzen. Das verwendete MCM-41 besteht aus SiO<sub>2</sub> und wurde von der Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Deutschland, Steinheim) bezogen. Laut Hersteller liegt der Innendurchmesser der Kanäle zwischen 2 und 4 nm (SDB SiO<sub>2</sub>, 2014). Die Struktur des verwendeten MCM-41 ist im Anhang D.5 schematisch dargestellt.

### **Aluminiumoxid(III) ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Aluminiumoxid kann in zwei unterschiedlichen Phasen,  $\alpha$  oder  $\gamma$ , vorliegen. Die hexagonale  $\alpha$ -Phase wird auch als Korund bezeichnet. Neben einer Anwendung als Keramik wird es als Schleifmittel eingesetzt. Das kubische  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> findet unter anderem Anwendung als Katalysator oder Katalysatorträgermaterial (Hudson et al., 2012).

Bei dem verwendeten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> handelt es sich um ein nanoskaliges Pulver, welches Partikelgrößen unter 50 nm besitzt. Es wurde mit einer Reinheit von 99,9 % von der Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Deutschland, Steinheim) bezogen (SDB Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2011). Das  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt herstellungsbedingte Verunreinigungen durch Bauxit AlO(OH), weshalb basische OH-Gruppen an der Oberfläche der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen.

### **Titandioxid(IV) (TiO<sub>2</sub>)**

Titandioxid existiert in drei kristallinen Phasen: Anatas, Rutil und Brookit, wobei sich die Kristallstrukturen nur in ihren Elementarzellen unterscheiden (Holleman und Wiberg, 2007). Aufgrund der elektronischen Besetzung der Orbitale kann TiO<sub>2</sub> UV-Licht absorbieren und besitzt daher photokatalytische Eigenschaften, die bereits in der heterogenen Katalyse genutzt werden (Arora et al., 2007). Folglich ist es ein denkbar gutes Trägermaterial für katalytisch aktive Metallnanopartikel.

Das verwendete TiO<sub>2</sub> wurde von der Fa. Degussa AG (Evonik) (Deutschland, Frankfurt) unter dem Handelsnamen „Aeroxide“ (P25) bezogen. Es wird durch Flammensprapyrolyse von Titan-tetrachlorid in einer Reinheit von > 99,5 % hergestellt (SDB TiO<sub>2</sub>, 2005).

### **$\beta$ -Cyclodextrin ( $\beta$ -CD)**

Das verwendete  $\beta$ -CD wurde unter dem Handelsnamen „CAVAMAX®W7“ von der Fa. Wacker Chemie AG (Deutschland, Stuttgart) in einer Reinheit von  $\geq 95$  % bezogen. Das ringförmige Molekül besteht aus sieben  $\beta$ -glycosidisch verknüpften Glucoseeinheiten (s. Anhang D.5).

$\beta$ -CD ist sehr hygroskopisch und besitzt bis zu 14 Gew.-% Kristallwasser, weswegen es sich sehr gut in Wasser löst (18,5 g · L<sup>-1</sup> bei 298 K) (SDB  $\beta$ -Cyclodextrin, 2012). Wegen dieser recht hohen Wasserlöslichkeit lassen sich mit den SFRD-Produkten wässrige Suspensionen mit Metallnanopartikeln herstellen (Gehrke et al., 2011), (Pelka et al., 2009).

## **3.1.2 Organische Metallkomplexe**

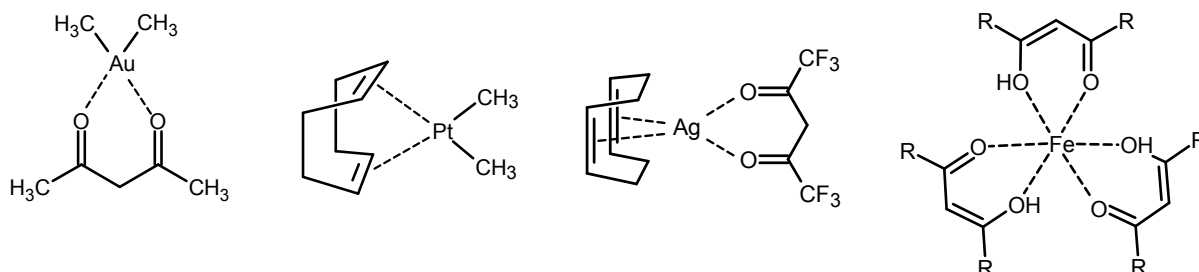
In dieser Arbeit wurden verstärkt Au- und bimetallische AuAg-Nanopartikel abgeschieden. Außerdem wurden erste bimetallische Abscheideversuche mit einem Au-Komplex und zwei Fe-Komplexen durchgeführt. Bei der Wahl der Metalle spielt ihre Gitterstruktur eine bedeutende Rolle. Au und Ag kristallisieren in demselben Metallgitter, sind so vollständig miteinander mischbar und können Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung ausbilden (Holleman und Wiberg, 2007).

In Abbildung 3.3 sind die chemischen Strukturformeln der verwendeten Metallkomplexe dargestellt. Sie wurden aufgrund ihrer Löslichkeit in scCO<sub>2</sub> (s. Tabelle 2.2) und/oder ihres Metallgehalts (s. Tabelle 3.2) zur Herstellung von geträgerten Metallpartikeln ausgewählt.

### **Dimethyl-acetylacetonat-Gold(III) (Au(acac)Me<sub>2</sub>)**

Au(acac)Me<sub>2</sub> liegt in einer Reinheit von 98 % mit nur 0,1 % Fremdmetallverunreinigung vor (99,9 %-Au) (SDB Au(acac)Me<sub>2</sub>, 2011). Er wurde von der Fa. STREM Chemicals Inc. (Frankreich, Bischheim) in Form eines weißen kristallinen Pulvers bezogen. Das dreiwertige Au-Kation wird von drei Liganden tetraedrisch umgeben, wobei der Diketonat-Ligand über die

beiden Sauerstoffatome mit dem Metallion wechselwirkt und die beiden  $\text{CH}_3$ -Liganden kovalent gebunden sind.  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  besitzt einen hohen Metallgehalt von 60 Gew.-% und ist sehr gut in  $\text{scCO}_2$  löslich.



**Abbildung 3.3:** Chemische Strukturformeln der verwendeten organischen Metallkomplexe; (v.l.n.r.) Dimethylacetylacetonat-Gold(III), Cyclooctadien-hexafluoro-acetylacetonat-Silber(I), Cyclooctadien-dimethyl-Platin(II), Propandionat-Eisen(III) mit  $\text{R} = t\text{-Bu}$ , Trisacetylacetonat-Eisen(III) mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ .

### Cyclooctadien-dimethyl-Platin(II) ( $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ )

$\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$  wurde in Form kleiner, farblos bis grauer Kristalle mit einer Reinheit von 99 % von der Fa. ABCR (Deutschland, Karlsruhe) bezogen (SDB  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ , 2014). Das zweiwertige Pt-Zentralatom ist quadratisch-planar von zwei kovalent gebundenen Methyl- und einem koordinierenden Cyclooctadien-Liganden umgeben. Mit 59 Gew.-% weist  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$  einen sehr hohen Metallgehalt auf und ist zudem sehr gut in  $\text{scCO}_2$  löslich.

### Cyclooctadien-hexafluoro-acetylacetonat-Silber(I) ( $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ )

$\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  wurde mit einer Reinheit von 99 % von der Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Deutschland, Steinheim) bezogen (SDB  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ , 2012). Es handelt sich um einen einwertigen Ag-Komplex, der als weißlich-graues Pulver geliefert wird. In festem Zustand liegt die Verbindung als Dimer vor, wobei die hfac-Liganden unterschiedlich an die beiden Ag-Ionen gebunden sind. Ein Ligand verbrückt die Ag-Ionen über die Sauerstoffatome miteinander, der Andere wirkt chelatisierend und verbrückend (Timm, 2002). Zusätzlich wechselwirkt jedes Ag-Ion mit dem  $\pi$ -System eines Cyclooctadiens. Der Ag-Komplex besitzt mit 26 Gew.-% einen mittleren Metallgehalt und weist eine gute Löslichkeit in  $\text{scCO}_2$  auf.

### Trisacetylacetonat-Eisen(III) ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ )

$\text{Fe}(\text{acac})_3$  lieferte die Fa. STREM Chemicals Inc. (Frankreich, Bischheim) und liegt in einer Reinheit von 99 % ebenfalls in Form eines orange-roten Pulvers vor (SDB  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 2014). Die Löslichkeit des  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  ist im Vergleich zu  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  etwas geringer, dafür ist der Metallgehalt mit 16 Gew.-% höher. Strukturell unterscheidet sich  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  nur in der Art der Liganden von  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ . Statt der *tert*-Butyl- (*t*-Bu) besitzt  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  Methyl-Reste an den Diketonat-Liganden (vgl. Abbildung 3.3).

### Tetramethyl-heptandionat-Eisen(III) (Fe(thd)<sub>3</sub>)

Fe(thd)<sub>3</sub> wurde mit einer Reinheit von 99 % (99,9 %-Fe) als orange-rotes, kristallines Pulver von der Fa. STREM Chemicals Inc. (Frankreich, Bischheim) bezogen (SDB Fe(thd)<sub>3</sub>, 2014). Der homoleptische Fe-Komplex besitzt drei Liganden aus der Stoffgruppe der Diketonate. Das zentrale dreiwertige Fe-Atom wird oktaedrisch von den thd-Liganden umgeben. Der Metallgehalt dieses Fe-Komplexes liegt mit 9 Gew.-% bei einem niedrigen Wert. Er wurde aufgrund der sehr guten Löslichkeit in scCO<sub>2</sub> ausgesucht.

In Tabelle 3.2 sind einige Eigenschaften der verwendeten Metallkomplexe zusammengefasst.

**Tabelle 3.2:** Eigenschaften der verwendeten metallorganischen Komplexe.

Precursor	Au(acac)Me <sub>2</sub>	Pt(cod)Me <sub>2</sub>	Ag(cod)(hfac)	Fe(acac) <sub>3</sub>	Fe(thd) <sub>3</sub>
CAS-Nr.	14951-50-9	12266-92-1	38892-25-0	14024-18-1	14876-47-2
Chargen-Nr.	A8891059	1005736	MKBG6364V	21806800	23379900
$\bar{M}$ / g · mol <sup>-1</sup>	326,6	333,3	423,1	353,18	605,7
X / Gew.-%	60	59	26	16	9
$T_m^a$ / K	354-355	376-378	395-397	457	452-458
$\phi^b$ / Å	6,5	8,0	9,0	9,0	12,0
A / Å <sup>2</sup>	35	50	70	70	125

<sup>a</sup>bei Normaldruck, <sup>b</sup>mittlerer Moleküldurchmesser berechnet mit der Software ChemSketch, ACD Labs Freeware2012

### 3.1.3 Gase

#### Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>)

Das als überkritisches Lösungsmittel eingesetzte CO<sub>2</sub> wurde mit einer Reinheit von 99,995 % von der Fa. Air Liquide GmbH (Deutschland, Düsseldorf) bezogen. Aus einer Gasflasche, die als CO<sub>2</sub>-Vorrat dient, wird ein kleinerer Druckbehälter (Wägekondensator 1 (WK1)) mit einem Fassungsvermögen von 1 L mit CO<sub>2</sub> befüllt (s. Anhang D.6). Dieser wird mittels eines warmen Wasserbades erhitzt, sodass der CO<sub>2</sub>-Innendruck zum Befüllen der SFRD-Anlage auf über 7,4 MPa ansteigt. Das CO<sub>2</sub> wird hierbei mithilfe einer Handpumpe verdichtet, auf den gewünschten Prozessdruck gebracht und in den Reaktor eingefüllt (vgl. Abschnitt 3.2).

### Wasserstoff (H<sub>2</sub>)

Der zur Reduktion der Metallkomplexe verwendete Wasserstoff wurde mit einer Reinheit von 99,9990 % von der Fa. Air Liquide GmbH (Deutschland, Düsseldorf) bezogen. Aus der 10 L Druckgasflasche wird der Wasserstoff entnommen und mithilfe einer Handpumpe (s. Abbildung 3.5) auf den benötigten Prozessdruck gebracht, um anschließend zur Reduktion des metallorganischen Komplexes in den Reaktor eingeleitet zu werden.

Tabelle 3.3 fasst die kritischen Daten der eingesetzten, gasförmigen Substanzen zusammen.

**Tabelle 3.3:** CAS-Nr. und physikalische Daten von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff aus (NIST, 2014).

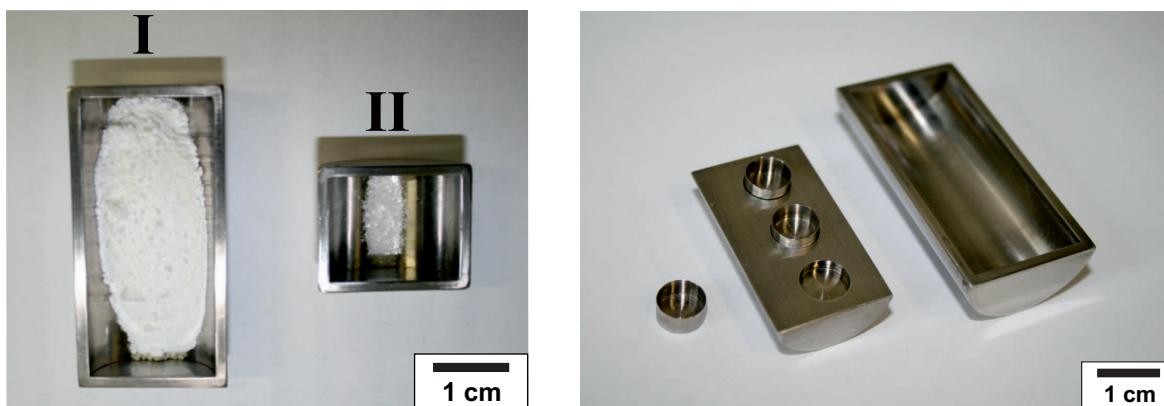
Substanz	CAS-Nr.	$\bar{M}$ g · mol <sup>-1</sup>	$T_c$ K	$p_c$ MPa	$\rho_c$ mol · L <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub>	124-38-9	44,01	304,18	7,38	10,6
H <sub>2</sub>	1333-74-0	2,06	33,18	1,30	15,4

## 3.2 Aufbau der SFRD-Anlage

Zu Beginn werden die Probeschalen aus Abbildung 3.4 mit Aceton gereinigt und anschließend mit den Versuchsstoffen befüllt. Schale I bzw. III enthält das zu beschichtende Trägermaterial und Schale II den metallorganischen Komplex.

Der schematische Aufbau der SFRD-Anlage ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Probeschale I sitzt rechts im Reaktor (4), nahe der H<sub>2</sub>-Zuleitung. Probeschale II befindet sich links im Reaktor nahe der CO<sub>2</sub>-Zuleitung. Zwischen den Schalen wird ein kleiner Magnetrührstab zur besseren Durchmischung der überkritischen Lösung platziert. Nach dem Einbau des bestückten Reaktors werden die CO<sub>2</sub>-Zuleitungen und der Reaktor über V1-V3 evakuiert. Der Anlagendruck wird mithilfe einer Vakuumpumpe bis auf 400-5000 Pa abgesenkt. Der Reaktor wird mit etwa 5 MPa CO<sub>2</sub> befüllt und auf die gewünschte Prozesstemperatur aufgeheizt. Nach Erreichen der Prozesstemperatur wird über den erhitzten CO<sub>2</sub>-Vorratsbehälter (6) scCO<sub>2</sub> in die Handpumpe (2) gefüllt, dort manuell verdichtet und anschließend über V3 langsam in den Reaktor geleitet bis der gewünschte Prozessdruck erreicht ist. Überschüssiges CO<sub>2</sub> wird aus den Zuleitungen zum Reaktor in den mit flüssigem CO<sub>2</sub> gekühlten Wägekondensator (WK1) kondensiert.

Mit dem Einschalten des Magnetrührers (5) beginnt die Phase der Imprägnierung. Der metallorganische Komplex löst sich im scCO<sub>2</sub> auf und adsorbiert an das vorgelegte Substrat. Die Imprägnierphase dauert 20 h, um ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen den gelösten Komplexmolekülen und der Substratoberfläche zu gewährleisten. Zum Einleiten der Reduktionsphase

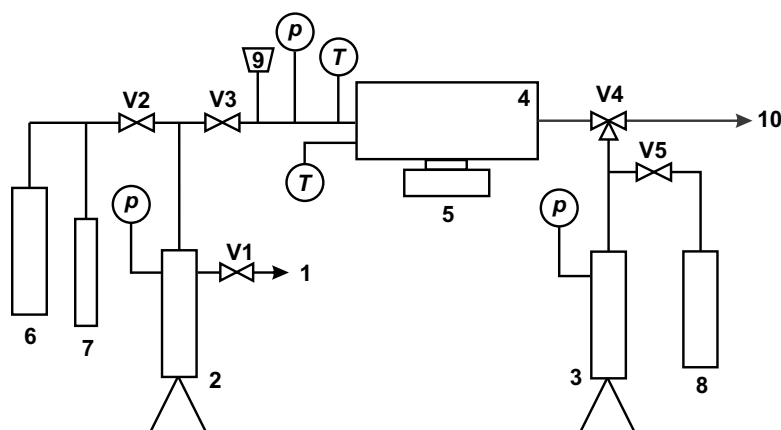


**Abbildung 3.4:** Verwendete Probeschalen für SFRD-Versuche; links: Probeschalen I und II befüllt mit pulverförmigem Trägermaterial (links) und metallorganischem Komplex (rechts); rechts: Probeschalen III für Versuche mit bis zu drei Trägermaterialien, die im Rahmen der Arbeit von Just erstmals durchgeführt wurden (Just, 2013). Kleine Schalen für Trägermaterialien (links), Einsatz mit Vertiefungen (Mitte), Probeschale I (rechts).

wird zunächst Wasserstoff in die  $H_2$ -Handpumpe (3) gefüllt und auf Prozessdruck gebracht. Anschließend wird der Wasserstoff isotherm und isobar über V4 in den Reaktor eingeleitet. Gleichzeitig wird ein äquivalentes Volumen an  $CO_2$  über V3 in die  $CO_2$ -Handpumpe abgelassen. Während des Einleitens von  $H_2$  ist der Magnetrührer ausgeschaltet.

Verbleibendes  $CO_2$  in den Zuleitungen wird erneut in den WK1 kondensiert. Je nach Abscheidesystem dauert die Reduktionsphase 2-7 h. Schließlich wird der Rührer ausgeschaltet und über V4 die  $scCO_2/H_2$  Mischung abgelassen (10). Nach Abkühlen des Reaktors werden die Probeschalen herausgeholt und die SFRD-Produkte analysiert und charakterisiert. Um den Metallgehalt gravimetrisch zu ermitteln, werden die gefüllten Probeschalen I und II vor und nach einem Experiment gewogen. Das  $CO_2$ -Volumen, welches sich im Reaktor befand, wird durch eine Differenzwägung des Vorratsbehälters und des WK1 nach der Imprägnier- und der Reduktionsphase bestimmt.

Sollen drei Trägermaterialien gleichzeitig beschichtet werden, kommen die in Abbildung 3.4 (rechts) dargestellten Probeschalen zum Einsatz. Hierfür wird der Einsatz (Abbildung 3.4 (Mitte)) in die Probeschale I eingelegt und die kleinen Metallschalen in die dafür vorgesehenen Vertiefungen gesetzt. Durch eine in unserer Arbeitsgruppe durchgeführte Studie konnte gezeigt werden, dass sich die hier eingesetzten Trägermaterialien nicht gegenseitig beeinflussen. Das bedeutet, dass die Adsorption der Komplex-Moleküle nicht bevorzugt an einem der Trägermaterialien abläuft (Just, 2013). Daher ist die gleichzeitige Abscheidung auf mehreren Trägermaterialien möglich und die Ergebnisse können unabhängig voneinander betrachtet werden.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der SFRD-Anlage; (1) Vakuum, (2) CO<sub>2</sub>-Handpumpe, (3) H<sub>2</sub>-Handpumpe, (4) Reaktor, (5) Magnetrührer, (6) CO<sub>2</sub>-Vorrat, (7) CO<sub>2</sub>-Wägekondensator (WK1), (8) H<sub>2</sub>-Vorrat, (9) Überdrucksicherung (Berstscheibe), (10) Abluft, (p) Druckaufnehmer, (T) Temperaturlaufnehmer.

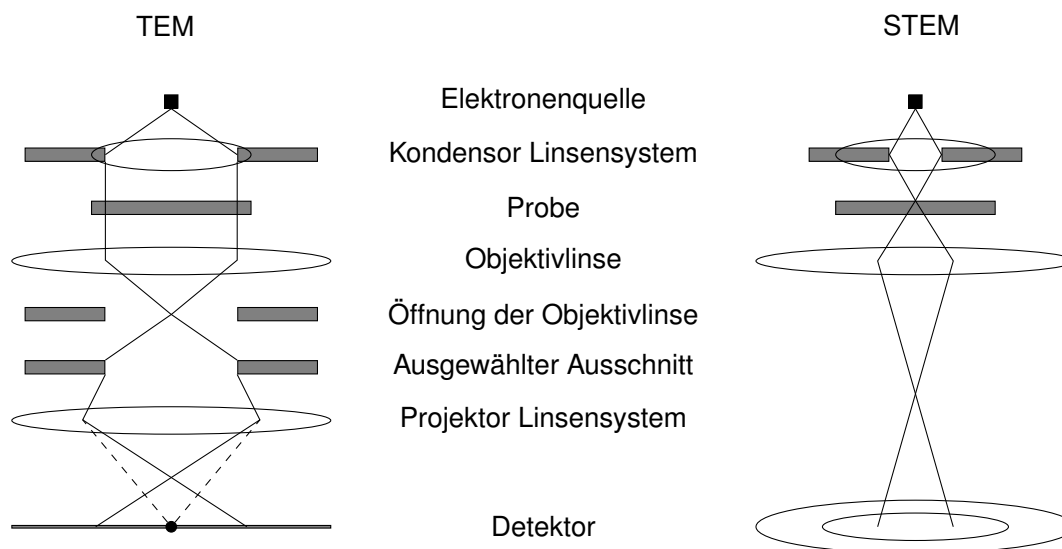
### 3.3 Bestimmung der Partikelgröße und -struktur

Die PGV der abgeschiedenen Metallnanopartikel, sowie deren Strukturen, wurden durch elektronenmikroskopische Untersuchungen ermittelt und mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie bestätigt. Die verwendeten Mikroskope und Messmethoden werden im Folgenden näher erläutert.

#### 3.3.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im Gegensatz zu einem Lichtmikroskop, das eine Auflösungsgrenze von 0,1 bis 0,3  $\mu\text{m}$  besitzt, lassen sich mit einem **Transmissionselektronenmikroskop (TEM)** nanometerskalige Strukturen bis zu 0,1 nm auflösen. Anstelle einer klassischen Lichtquelle wird eine elektronenemittierende Kathode eingesetzt. Die emittierten Elektronen werden durch elektromagnetische Felder gebündelt und auf die zu untersuchende, nur wenige Nanometer dicke Probe fokussiert. Durch die Interaktion der Elektronen mit den Atomen der Probe, werden sie von ihrer Flugbahn abgelenkt. Durch einen Detektor auf der anderen Seite der Probe werden die transmittierten Elektronen erfasst und die Probe wird bildlich dargestellt (Dehm, 2012). Ein vereinfachter Aufbau eines TEM ist in Abbildung 3.6 (links) dargestellt.

Zur Vorbereitung der TEM-Proben wurde eine kleine Produktmenge (ca. 2 mg) in destilliertes Wasser (ca. 2 mL) aufgenommen und mithilfe eines Ultraschallbades suspendiert. Diese Suspension wurde auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetzchen aufgetropft und danach im trockenen Zustand im TEM betrachtet. Die Untersuchung der Proben erfolgte am Labo-



**Abbildung 3.6:** Vereinfachte Funktionsweise eines modernen bildgebenden TEM (links) bzw. STEM (rechts) nach (Dehm, 2012).

ratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des KIT mit zwei unterschiedlichen Mikroskoptypen. Hellfeld-Aufnahmen wurden mit einem Mikroskop des Typs Philips CM200 FEG/ST bei 200 keV unter Verwendung eines Si(Li)-Detektors aufgenommen.

Mittels eines Rastertransmissionselektronenmikroskops (Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM)) des Typs FEI TITAN<sup>3</sup> 80-300 entstanden bei 300 kV unter Verwendung eines HAADF-Detektors (High Angle Annular Dark Field) Dunkelfeld-Aufnahmen. Mit modernen Transmissionselektronenmikroskopen ist es möglich, zwischen den Aufnahmemodi TEM und STEM zu wechseln. Hierfür wird die Brennweite der Kondensorlinse und des Durchmessers der Kondensoröffnung geändert (s. Abbildung 3.6).

Die erhaltenen TEM-Aufnahmen wurden mit dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ Version 1.45s, welches vom National Institute of Health (USA) herausgegeben wird, ausgewertet. Die Konturen der Metallpartikel wurden anhand eines elektronischen Zeichenbrettes des Typs Bamboo Fun Pen & Touch der Firma Wacom Europe GmbH nachgezeichnet (s. Abbildung D.6 im Anhang D.7). Die ermittelten Flächen wurden von ImageJ ausgegeben. Da die geträgerten Metallpartikel häufig eine sphärische Form aufwiesen, war es möglich in guter Näherung flächenäquivalente Durchmesser der Partikel zu berechnen. Diese Partikelgrößen wurden anschließend in Größenklassen eingeteilt und in Form von Anzahlverteilungen wiedergegeben. Für eine aussagekräftige Statistik wurden mindestens 600 Partikel pro Versuch vermessen. Die ermittelten Partikelgrößen wurden in Form von Partikelgrößenverteilungskurven (PGV) dargestellt. Für jede Kombination aus Trägermaterial, Precursor und Versuchsbedingungen wurden charakteristische PGV erhalten. Wichtige Kenngrößen zur Beschreibung der Partikelgrößen ist jeweils der  $x_{10,0}$ ,  $x_{50,0}$  und  $x_{90,0}$ -Wert der Verteilung. Diese geben denjenigen Durchmesser an,



unter welchem 10, 50 bzw. 90 % aller untersuchten Partikel kleiner sind. Die charakteristische Breite der PGV  $\Delta$  kann als Güte der Verteilung herangezogen und nach folgender Gleichung berechnet werden (Türk, 2014):

$$\Delta = \frac{x_{90,0} - x_{10,0}}{2 \cdot x_{50,0}} \quad (3.1)$$

Eine detaillierte Beschreibung des Auszählverfahrens und der Darstellung in PGV ist im Anhang D.7 zu finden.

### 3.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS)

Zur Strukturbestimmung der bimetallischen Nanopartikel wurde die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (**E**nergy **D**ispersive **X**-Ray **S**pectroscopy (EDXS)) eingesetzt. In der EDXS wird eine Probe mit einem energiereichen Elektronenstrahl beschossen, wodurch Elektronen aus den Orbitalen nahe des Atomkerns herausgeschlagen werden. Die entstandene Lücke wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt, wobei dieses die dafür notwendige Energie in Form eines Röntgenquants an die Umgebung abgibt. Diese Röntgenstrahlung wird detektiert und ist für jedes Element charakteristisch. Anhand der Intensität der Reflexe im Diffraktogramm kann der Elementgehalt der Probe ermittelt werden.

Zur Strukturanalyse der bimetallischen Partikel wurden Linescans entlang des Partikelquerschnitts durchgeführt. Hierbei kam ein Si(Li)-Detektor zum Einsatz. Mit dem FEI Softwarepaket **TEM Imaging and Analysis (TIA)** Version 3.2 konnten die Elementkonzentrationen auf der Basis eines verfeinerten Modells nach Kramer, welches Korrekturen des Hintergrunds und der Detektorabsorption enthält, berechnet werden. In ausgewählten Proben wurden die Strukturen von jeweils mindestens 100 Einzelpartikeln ermittelt und in Form eines Atom-%-Durchmesser-Diagramms dargestellt (s. Abschnitt 4.3.2). Alle Analysen und ihre Auswertung wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM) des KIT angefertigt.

### 3.3.3 UV/Vis-Spektroskopie

Bei der **U**ltraviolet/**V**isible-Spektroskopie (UV/Vis) wird Licht aus dem sichtbaren und unsichtbaren Wellenlängenbereich (200-1000 nm) genutzt, um Valenzelektronen von Atomen in ein energetisch höheres Niveau anzuheben. Eine flüssige Probe wird bestrahlt und das transmittierte Licht detektiert.

Beinhaltet die zu untersuchende Probe UV-aktive Stoffe, wird die Intensität des durchstrahlenden Lichts entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz abgeschwächt. Sollen feste, pulverförmige Proben in der UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden, wird statt des durchstrahlenden, das reflektierte Licht detektiert. Die Intensität des reflektierten Lichts ist umso schwä-

cher, je mehr die feste Probe absorbiert. Weiße Feststoffe reflektieren das eingestrahlte Licht zu 100 %, schwarze absorbieren das gesamte Licht, die Reflexion liegt hier bei 0 %.

Die UV/Vis-Messungen wurden persönlich am Lehrstuhl für Molekulare Aufarbeitung von Bioprodukten (MAB) des KIT durchgeführt. Hierfür wurde ein UV/Vis-NIR-Spektralphotometer des Typs Cary 500 mit Praying-Mantis™-Einsatz im Modus der diffusen Reflexion (Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)) verwendet. Die zu untersuchende Probe wurde in eine Probenzelle mit zwei elliptischen Spiegeln platziert. Ein Spiegel fokussiert den einfallenden Lichtstrahl direkt auf die Probe. Ein zweiter Spiegel fängt die diffus an vielen kleinen Partikeln reflektierte Strahlung ein. Die Messungen wurden im Wellenlängenbereich von 290 bis 1000 nm mit einer Schrittweite von 2 nm durchgeführt. Die weißen, unbeschichteten Trägermaterialien wurden zur Hintergrundkorrektur verwendet.

Die erhaltenen Ergebnisse der Messungen wurden in Form des Reflexionsgrads  $R$  in % gegen die Wellenlänge  $\lambda$  in nm aufgetragen (s. Abschnitt 4.4.1).

## 3.4 Bestimmung des Metallgehalts der Produkte

Der Metallgehalt stellt eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der hergestellten Nanomaterialien dar. Mit der Kenntnis des Metallgehalts können Rückschlüsse auf die Effizienz der Abscheidung  $E$  gezogen werden. Des Weiteren bestimmt er die Aktivität der hergestellten Nanomaterialien. Die Ermittlung des Metallgehalts erfolgt – falls möglich – entweder gravimetrisch oder per Atomemissionsspektrometrie, welche im Folgenden erklärt wird.

### 3.4.1 Optische Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Zur Ermittlung des Metallgehalts der SFRD-Produkte wurden diese zunächst mit konzentrierter Säure behandelt, um die nanoskaligen Metallpartikel aufzulösen. Die Vorgehensweise ist im Anhang D.1 genau beschrieben. Man erhält eine Metallsalzlösung, deren Metallionen in der Optischen Atomemissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)) angeregt werden. Durch die Anregung im Plasma senden die Metallionen elektromagnetische Strahlung aus, welche für jedes Element charakteristisch ist und über einen Detektor elektronisch dargestellt werden kann.

Die Probenvorbereitung und die ICP-OES-Analysen wurden am Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie des Engler-Bunte-Instituts (EBI) am KIT durchgeführt. Hierfür wurde ein ICP-OES Varian Vista-Pro™ mit simultanem CCD-Detektor der Fa. Varian Inc. verwendet.

Die ermittelten Metallgehalte sind im Anhang D.1.1 aufgeführt. Mit diesen wird die Abscheideeffizienz  $E$  von SFRD-Experimenten anhand folgender Gleichung berechnet:

$$E = \frac{X_{me}}{X_{me,theo}} \cdot 100 \% \quad (3.2)$$

Sie gibt das Verhältnis des ermittelten Metallgehalts der Probe zu dem theoretisch möglichen Metallgehalt in % wieder. Der theoretisch mögliche Metallgehalt wird aus der eingewogenen Metallmenge und der Einwaage des Trägermaterials berechnet.

$$X_{me,theo} = \frac{m_{me,theo}}{(m_{me,theo} + m_S)} \quad (3.3)$$

## 3.5 Analyse der magnetischen Eigenschaften

Die hergestellten bimetalischen Nanomaterialien – bestehend aus Fe bzw.  $Fe_xO_y$  und Au – wurden zusätzlich auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Es wurden Hysteresekurven der Produkte aufgenommen, anhand derer die Sättigungsmagnetisierung als Maß für die Magnetisierung ermittelt werden konnte. Die hierfür verwendete Messmethode wird im Folgenden erläutert.

### 3.5.1 Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung mittels eines Alternating Gradient Magnetometer (AGM)

Die Magnetisierung der hergestellten Nanomaterialien wurde mit einem Alternating Gradient Magnetometer (AGM) des Typs 2900 der Fa. Princeton Measurements Corporation PMC™ persönlich am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) des KIT gemessen.

Es kann jeweils nur eine sehr kleine Probemengen von 1-2 mg im AGM untersucht werden. Die Probe wird in ein Glasröhrchen (Länge: 5 mm, Durchmesser: 1 mm) eingeschlossen, an einem Probenhalter befestigt und anschließend zwischen den zwei Magnetspulen des AGM mittig eingehängt. Mithilfe eines angelegten äußeren Magnetfeldes wird die zu untersuchende Probe magnetisiert. Die Magnetisierung der Probe wird in Abhängigkeit der Stärke des angelegten Magnetfeldes gemessen. Die erhaltenen Messergebnisse sind im Anhang D.2 zu finden.

### 3.6 Katalytische Aktivität der hergestellten Nanomaterialien

Das katalytische Potential von einigen mittels SFRD hergestellten bimetallicen Nanopartikel wurde in der Oxidationsreaktion von CO zu CO<sub>2</sub> getestet. Die Katalysatorpräparation und die Katalysatortests der ausgewählten Proben wurden persönlich am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) am KIT durchgeführt. Die präparierten Katalysatorproben wurden in Glasreaktoren gefüllt und diese in eine Testapparatur eingebaut.

Die Vorbereitung und Durchführung der Katalysatortests sind im Anhang D.3 beschrieben. Die Temperatur  $T_{50}$ , bei welcher 50 % des CO zu CO<sub>2</sub> umgesetzt ist, wurde als Maß für die katalytische Aktivität der Probe herangezogen. Je niedriger  $T_{50}$  desto aktiver der Katalysator.

# 4 Herstellung und Charakterisierung trägergebundener Metallnanopartikel

Die mono- und bimetallische Abscheidung von Pt, Au, Ag und Fe wurde auf den pulverförmigen Trägermaterialien bei unterschiedlichen Prozessbedingungen durchgeführt. Die folgenden Kapitelabschnitte fassen die Ergebnisse der unterschiedlichen Analysemethoden zusammen. Die Einflüsse der Prozessbedingungen auf die entstandenen Partikel- und Produkteigenschaften und die ermittelten Strukturen der mono- und bimetallischen Nanopartikel werden eingehend beschrieben. Neben der Prozesstemperatur und der Precursorkonzentration wird auf die Art der verwendeten Trägermaterialien und im besonderen auf deren Adsorptionskapazität eingegangen. Gemeinsamkeiten und Tendenzen in den Partikeleigenschaften werden aufgezeigt und erläutert. Es ist anzumerken, dass die Precursorkonzentration im scCO<sub>2</sub> und die Metallgehalte der Produkte nicht immer bestimmt werden konnten und aufgrund dessen bei einigen Versuchen keine Erwähnung finden. Konstante Prozessbedingungen sind in den Tabellenüber- und Abbildungsunterschriften angemerkt. Versuche, welche mit NJ oder AG benannt sind stammen entweder aus der Diplomarbeit von Just (NJ) (Just, 2013) oder von Güldenpfennig (AG) (Güldenpfennig, 2014). Eine Anmerkung zur Wiederholbarkeit von SFRD-Versuchen kann im Anhang D.9 gefunden werden.

## 4.1 Monometallische Abscheidung

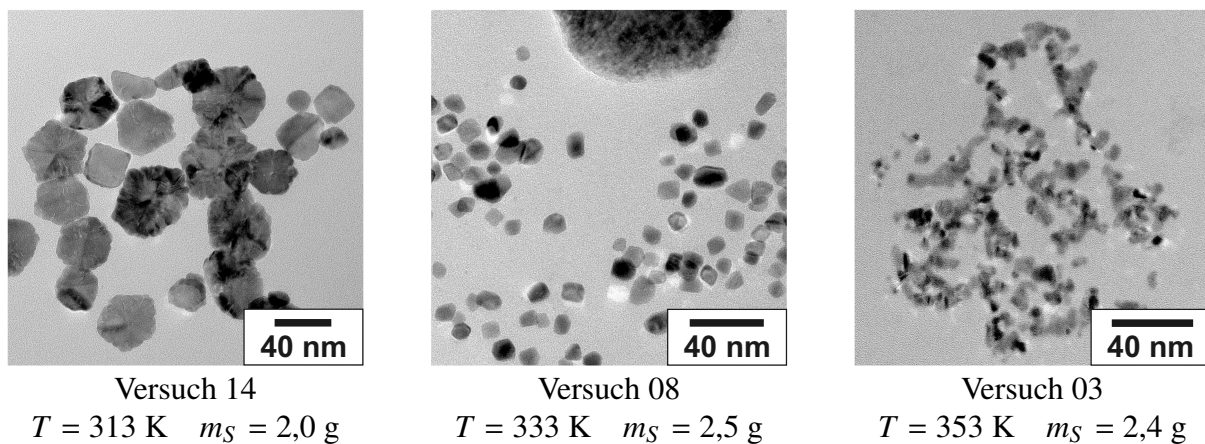
Die weißen Trägermaterialien färbten sich durch die Abscheidung metallischer Nanopartikel entweder grau (Pt), pink bis lila (Au) oder ockerfarben bis braun (Ag). Fotos von ausgewählten SFRD-Produkten sind in den jeweiligen Kapitelabschnitten zu finden. Eine vollständige Auflistung der Versuchsbedingungen aller monometallischen Abscheidungen befinden sich im Anhang C.1. Die Reaktivabscheidung von Pt erfolgte stets mit dem Precursor Pt(cod)Me<sub>2</sub>. Au wurde mit Au(acac)Me<sub>2</sub>, Ag mit Ag(cod)(hfac) und Fe entweder mit Fe(acac)<sub>3</sub> oder Fe(thd)<sub>3</sub> abgeschieden. Der Standardprozessdruck lag bei 15,5 MPa. Die Haltezeit der Imprägnierung belief sich auf jeweils 20 h, die Reduktionszeit betrug 2 h, im Falle der Ag-Abscheidung bis zu 6 h und bei der bimetallischen AuFe-Abscheidung bis zu 7 h.

### 4.1.1 Abscheidung von Pt-Partikeln

#### System Pt/ $\beta$ -CD

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Pt-Abscheidung auf  $\beta$ -CD wurden jeweils etwa 50 mg Pt(cod)Me<sub>2</sub> eingewogen, ein Prozessdruck von 15,5 MPa eingestellt und die Temperatur von 313 bis 353 K variiert.

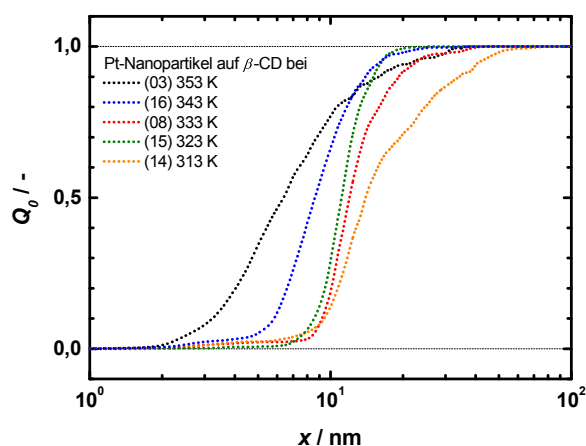
Die Pt-Abscheidung auf  $\beta$ -CD führte zu sehr unterschiedlichen Partikelmorphologien. In Abbildung 4.1 sind typische TEM-Bilder dieser Versuchsreihe dargestellt. Bei einer Temperatur von 313 K (Versuch 14) bildeten sich Partikel mit einem  $x_{50,0} = 14,0$  nm. Ferner entstanden viele sehr große, „blumenförmige“ Partikel (vgl. Abbildung 4.1 (links)).



**Abbildung 4.1:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\beta$ -CD bei 313, 333 und 353 K. ( $p = 15,5$  MPa,  $m_P = 50$  mg)

Die in der Abscheidung von Pt auf  $\beta$ -CD bei 353 K gefundenen Strukturen bestanden aus stark aggregierten Pt-Partikeln, was sich in einer breiten PGV von  $\Delta = 1,0$  widerspiegelte (Abbildung 4.2 (schwarze Linie)). Der hohe Anteil großer Durchmesser zwischen 20 und 50 nm lässt sich auf diese Aggregate zurückführen. Einzelne, nicht-aggregierte Pt-Partikel wiesen Größen von unter 7 nm auf. Die Partikel aus den Versuchen bei 323, 333 und 343 K zeigten sehr ähnliche Formen. Neben sphärischen Partikeln entstanden auch solche mit Vieleckstruktur. Das mittlere TEM-Bild der Abbildung 4.1 zeigt eine Ansammlung der bei 333 K (Versuch 08) entstandenen Pt-Partikel. Im oberen Bildteil ist auskristallisiertes Trägermaterial  $\beta$ -CD zu erkennen. Aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit von  $\beta$ -CD (vgl. Abschnitt 3.1.1), liegen die hergestellten Partikel lose auf dem TEM-Netz vor. Nur vereinzelt können derartige  $\beta$ -CD-Artefakte beobachtet werden.

Der Einfluss der Prozesstemperatur auf die resultierenden Partikeleigenschaften wird zusätzlich durch die Auftragung der PGV der Versuche veranschaulicht (s. Abbildung 4.2). Eine niedrige Prozesstemperatur führte zu größeren Partikeln von  $x_{50,0} = 13,7$  nm und einer breiten PGV von  $\Delta = 0,9$  (Versuch 14).



Versuch	14	15	08	16	03
$T / K$	313	323	333	343	353
$m_S / g$	2,0	1,9	2,5	1,8	2,4
$x_{10,0} / nm$	9,2	8,3	9,0	5,6	3,2
$x_{50,0} / nm$	13,7	10,9	11,7	8,4	6,4
$x_{90,0} / nm$	33,9	14,8	18,9	13,7	15,9
$\Delta / -$	0,9	0,3	0,4	0,5	1,0

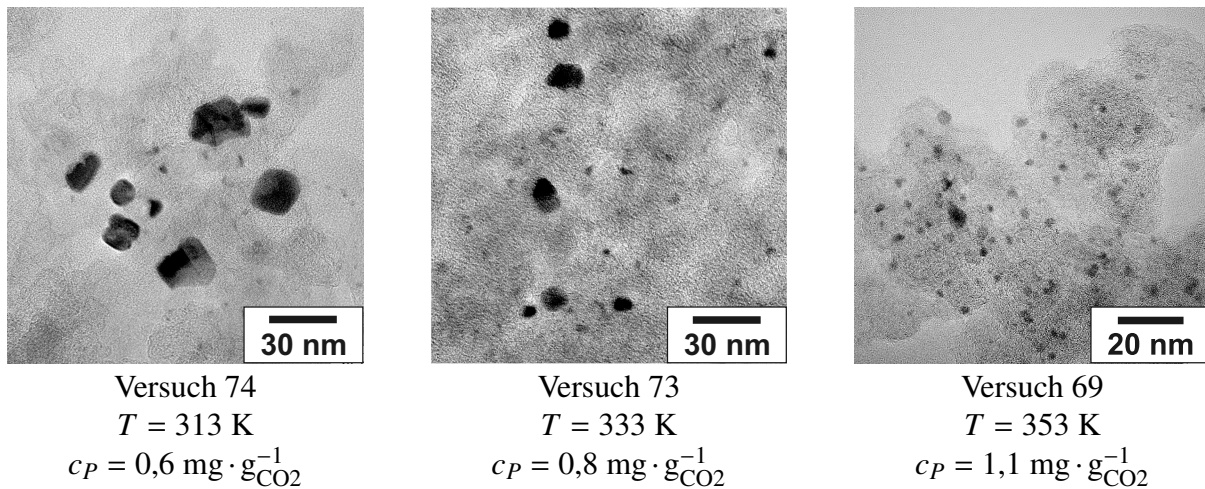
**Abbildung 4.2:** Temperatureinfluss auf die PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\beta$ -CD.  
( $p = 15,5$  MPa,  $m_P = 50$  mg)

Durch eine höhere Prozesstemperatur verringerten sich die durchschnittlichen Partikelgrößen. Bei 353 K lagen kleine Pt-Partikel stark aggregiert in großen Strukturen vor (Abbildung 4.1 (rechts)), weswegen die PGV mit  $\Delta = 1,0$  wieder etwas breiter war. Anhand der PGV und der TEM-Bilder in Abbildung 4.1 lässt sich ein optimaler Temperaturbereich für die Abscheidung von etwa 10 nm großen Pt-Partikeln auf  $\beta$ -CD in enger PGV von  $\Delta = 0,3-0,4$  festlegen. Dieser liegt zwischen 323 und 333 K.

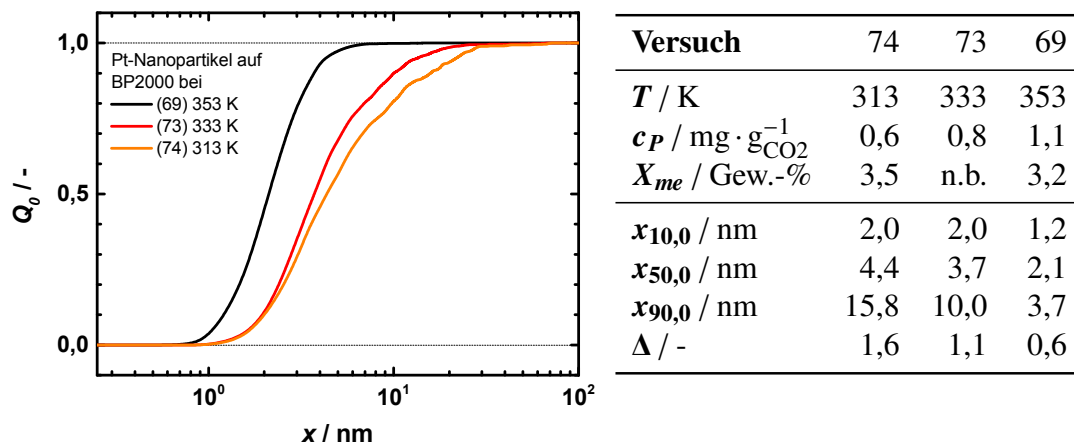
Der Effekt der Aggregatbildung konnte nur bei der höheren Temperatur von 353 K beobachtet werden. Entgegen den bekannten Tendenzen (Siebel, 2010), (Upper, 2009) konnte bereits in der Abscheidung bei 353 K, links der  $S_2LG$ -Linie von  $Pt(cod)Me_2$  (s. Abbildung A.2 im Anhang A.2), eine deutlich andere Partikelmorphologie gefunden werden, als bei den Abscheidungen bei niedrigeren Temperaturen. Weitere Versuche rechts der  $S_2LG$ -Linie auf Substraten mit größerer spezifischer Oberfläche wiesen darauf hin, dass die resultierende Partikelgröße in höherem Maße von der zur Verfügung gestellten Trägeroberfläche bestimmt wird als von den Prozessbedingungen bezüglich der Lage der  $S_2LG$ -Linie (s. nachfolgender Kapitelabschnitt).

### System Pt/BP2000

Zur Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Pt-Abscheidung auf BP2000 wurden jeweils etwa 400 mg BP2000 eingewogen, ein Prozessdruck von 15,5 MPa eingestellt und die Temperatur von 313 bis 373 K variiert. Die Oberfläche des eingewogenen BP2000 bot mit etwa 568  $m^2$  die meisten Adsorptionsplätze für die molekular gelösten Komplex-Moleküle im Vergleich zu den anderen Trägermaterialien. Die  $Pt(cod)Me_2$ -Konzentration lag je nach Einwaage und eingestellter Prozesstemperatur zwischen 0,6 und 5,5  $mg \cdot g_{CO_2}^{-1}$ . Die Versuchsbedingungen und alle ermittelten Partikeleigenschaften sind in der Abbildung 4.4 und in den Tabellen C.1 und C.2 im Anhang C.1 aufgelistet.



**Abbildung 4.3:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Pt-Abscheidung auf BP2000 bei 313, 333 und 353 K. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 25 \text{ mg}$ )



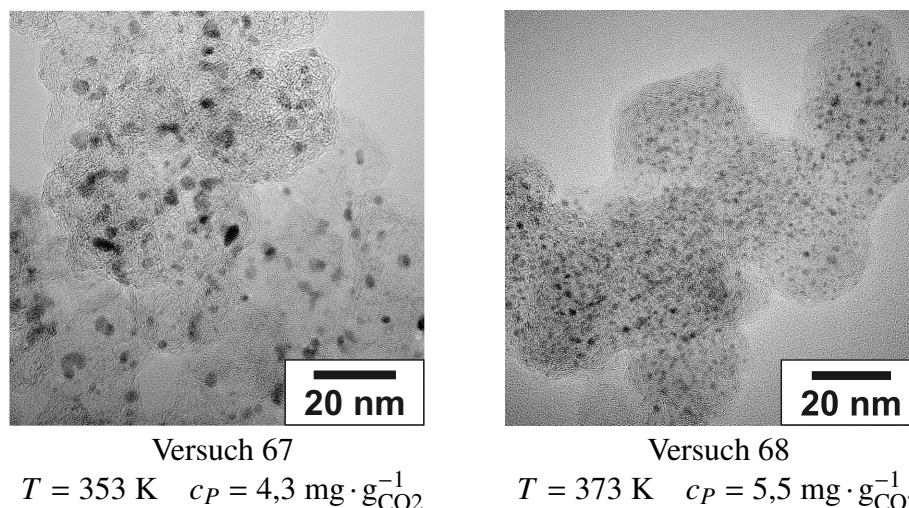
**Abbildung 4.4:** Temperatureinfluss auf die PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf BP2000. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 25 \text{ mg}$ )

Typische TEM-Bilder der SFRD-Produkte sind in den Abbildungen 4.3 und 4.5 dargestellt. Die Pt-Abscheidungen auf BP2000 mit einer Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Einwaage von 25 mg lieferten generell sehr kleine mittlere Partikeldurchmesser von  $x_{50,0} < 5 \text{ nm}$ . Es konnte dieselbe Temperaturabhängigkeit wie im System Pt/ $\beta$ -CD beobachtet werden. Die Partikeldurchmesser und die Breite der PGV wurden mit steigender Temperatur kleiner (vgl. Abbildung 4.4). Bei der niedrigsten Temperatur von 313 K wurden die größten, bei der höchsten Temperatur von 353 K die kleinsten Partikel gebildet. Die Metallgehalte der Produkte unterschieden sich nur geringfügig voneinander, wobei derjenige bei 313 K – trotz der um den Faktor 2 kleineren  $c_P$  – etwas höher war. Dieser höhere Metallgehalt kann durch die Entstehung deutlich größerer Pt-Partikel erklärt werden. Die Temperaturerhöhung führte neben der Bildung kleinerer Partikel auch zu einer höheren Belegungsichte des Substrats. Ab einer Temperatur von 333 K war das Trägermaterial mit sehr vielen kleinen Pt-Partikeln dicht belegt. Zum Vergleich können die TEM-Bilder



aus der Abbildung 4.3 und die PGV in der Abbildung 4.4 herangezogen werden. Wurde  $c_P$  bei 353 K durch eine größere Precursoreinwaage um etwa Faktor 4 von 1,1 (Versuch 69) auf  $4,3 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  (Versuch 67) erhöht, wiesen die Partikel ähnliche mittlere Durchmesser von 2,1 bzw. 2,5 nm auf. Mit jeweils  $\Delta = 0,6$  waren die PGV gleich breit (vgl. Abbildung 4.4 und 4.6). Deutliche Unterschiede sind jedoch im Metallgehalt der SFRD-Produkte und in der Belegung der Substratoberfläche erkennbar. Der Metallgehalt stieg mit der Konzentrationserhöhung von 3,2 Gew.-% auf 10,7 Gew.-% an. Die Trägerbelegung wurde hier aufgrund der zunehmenden Precursorkonzentration deutlich dichter. Zum visuellen Vergleich können jeweils die Bilder aus den Abbildungen 4.3 (rechts) und 4.5 (links) herangezogen werden.

Die Erhöhung der Precursoreinwaage und somit der Precursorkonzentration, bei gleicher Temperatur, bewirkte folglich keine Partikelvergrößerung, sondern wirkte sich nur auf die Belegungsdichte und den Metallgehalt des Produktes aus. Diese Tendenz des steigenden Metallgehalts bei gleichbleibender Partikelgröße ist bekannt und wurde bereits von Erkey dokumentiert (Erkey, 2009). In Abschnitt 4.1.5 dieser Arbeit wird diese Beobachtung erstmals in Korrelation mit der zur Verfügung gestellten Oberfläche des Trägermaterials gebracht.

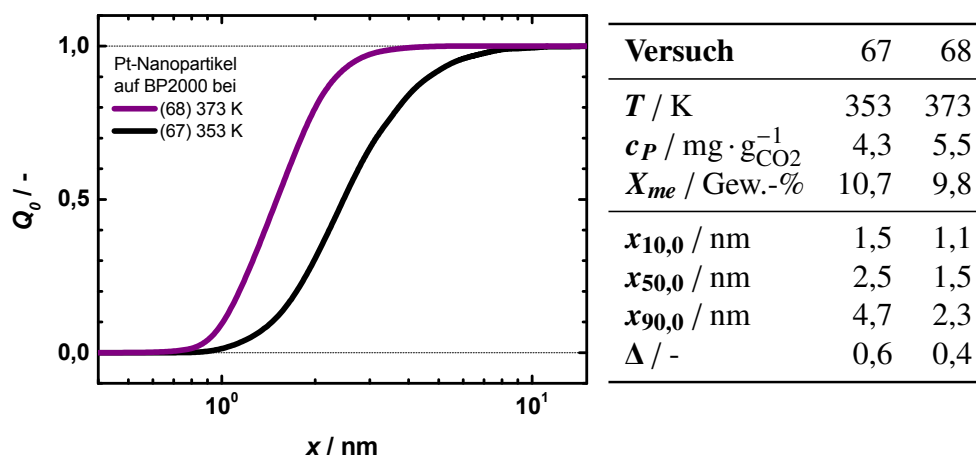


**Abbildung 4.5:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Pt-Abscheidung auf BP2000 bei 353 und 373 K. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 100 \text{ mg}$ )

Eine Prozesstemperatur, welche die Schmelztemperatur des eingesetzten Precursors überschreitet führt laut Garrido et al. zur Bildung großer, aggregierter Partikel (Garrido et al., 2008). Sie verwendeten die SFRD um keramische Schwämme aus Aluminiumoxid, die mit einer Schicht Zinnoxid beschichtet waren, mit Pt-Nanopartikeln zu versehen. In ihren Experimenten wurden als Prozesstemperaturen 353 oder 373 K eingestellt und die Unterschiede der Pt-Partikelgröße untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass bei 373 K deutlich größere, agglomerierte Pt-Durchmesser gebildet werden. Die PGV ist zu größeren Durchmessern verschoben und zudem viel breiter als bei 353 K. Sie erklären die Bildung der großen Agglomerate durch das Vorhandensein einer flüssigen Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Phase auf der Schwammoberfläche. Diese flüssige

Phase kann laut Garrido et al. aufgrund der zu kleinen Adsorptionskapazität der eingesetzten Schwammstruktur auftreten (Garrido et al., 2008).

Die Pt-Abscheidung bei 373 K (Versuch 68) mit einer noch höheren Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Konzentration von 5,5 mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup> führte jedoch nicht zu größeren, sondern zu deutlich kleineren Partikeldurchmessern von  $x_{50,0} = 1,5$  nm in einer schmalen PGV von  $\Delta = 0,4$ . Zudem waren die Partikel sehr fein und äußerst gleichmäßig auf dem Trägermaterial verteilt. Mit den TEM-Bildern der Abbildung 4.5 und den PGV in Abbildung 4.6 werden die Unterschiede in der Partikelgröße und der Partikelverteilung auf dem Substrat bei den zwei Prozesstemperaturen ersichtlich. Obwohl kleinere Partikel hergestellt wurden, war der Metallgehalt bei Versuch 68 mit 9,8 Gew.-% sehr hoch (10,7 Gew.-% in Versuch 67). Die Abscheideeffizienz war verglichen mit Versuch 67 (84 %) etwas niedriger und lag bei 78 %. Dieses ungewöhnliche Verhalten der Entstehung kleinerer Pt-Partikel bei einer hohen Prozesstemperatur konnte bei allen Pt-Abscheidungen beobachtet werden.



**Abbildung 4.6:** PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf BP2000 bei 353 und 373 K. ( $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg,  $m_P = 100$  mg)

Generell führt eine höhere Temperatur zu einer schnelleren Diffusion der Teilchen auf der Substratoberfläche, weshalb sich eine höhere Stoßwahrscheinlichkeit ergibt und so die Entstehung größerer Partikel begünstigt (Erkey, 2009), (Ehrburger, 1984).

Ein möglicher Erklärungsansatz, weshalb bei einer höheren Temperatur auf BP2000 dennoch kleinere Pt-Partikel erhalten werden, bezieht die Adsorptionskapazität des Substrats, den Abstand der Teilchen untereinander, ihre kinetische Energie und ihre Haftkraft an die Substratoberfläche mit ein. BP2000 bietet eine sehr große Oberfläche zur Adsorption der Komplexmoleküle. Nach der Reduktion vollführen die Teilchen eine temperaturabhängige Diffusion auf der Substratoberfläche. Durch die Diffusion, kommt es zu elastischen Stößen der Teilchen untereinander. Je höher die Temperatur, desto schneller ist die Diffusionsbewegung und desto höher ist die Stoßwahrscheinlichkeit. Durch die Stöße verlangsamen sich die Teilchen, bis ihre ki-

netische Energie schließlich kleiner ist als ihre Haftkraft an die Substratoberfläche. Bei einer niedrigen Temperatur bewegen sich die Teilchen langsamer, ihre kinetische Energie ist kleiner und ein Zusammenstoß führt wahrscheinlicher zur Koaleszenz und zum Wachstum. Bei einer hohen Temperatur führen die Stöße aufgrund der großen kinetischen Energie seltener zu Zusammenstößen, welche ein Anwachsen mit sich bringen. Folglich kommt es auf einem Substrat mit großer Oberfläche bei einer hohen Prozesstemperatur zur Bildung sehr kleiner Partikel und zu einer besseren Verteilung selbiger auf der Substratoberfläche.

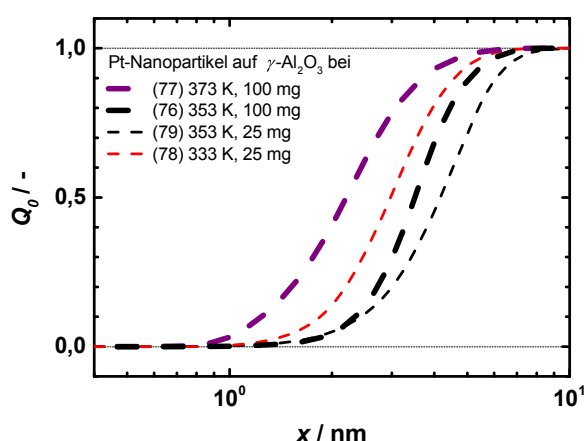
Dieser Ansatz stellt einen ersten Versuch dar, die kleinere Partikelgröße und dichtere Belegung des Substrates bei höherer Temperatur zu erklären. Er muss jedoch kritisch betrachtet werden, da die Temperatur erst bei über 500 K eine signifikante Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten – ausgedrückt durch Gleichung (2.15) – zur Folge hat. Bei den Prozessbedingungen von 353 bzw. 373 K liegt der extrapolierte Pt-Diffusionskoeffizient auf Kohlenstoff im Vakuum im Größenbereich von  $10^{-26} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Dieser Wert wurde mithilfe von Daten berechnet, die bei  $>500 \text{ K}$  ermittelt wurden (Prestat, 2009), weshalb eine Extrapolation zu niedrigen Temperaturen schwierig ist. Es bleibt zudem fraglich, ob das Partikelwachstum durch eine derart langsame Diffusion signifikant beeinflusst werden kann. Zur Klärung, ob eine diffusionskontrollierte Koagulation Einfluss auf das Partikelwachstum während der 2 h Reduktionsphase des SFRD-Prozesses nehmen kann, bedarf es der Ermittlung der Diffusionskoeffizienten der Metallatome auf den Trägermaterialien bei niedrigeren Temperaturen von  $<500 \text{ K}$ .

### System Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Zur Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Pt-Abscheidung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden jeweils etwa 400 mg  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingewogen, ein Prozessdruck von 15,5 MPa und eine Temperatur von 333, 353 oder 373 K eingestellt. Die Oberfläche des eingewogenen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprach jeweils etwa 67 m<sup>2</sup>. Die Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Konzentration lag je nach Einwaage und eingestellter Prozesstemperatur zwischen 0,8 und 5,4 mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>. Die Versuchsbedingungen und die ermittelten Partikeleigenschaften sind in der Abbildung 4.7 und in der Tabelle C.2 im Anhang C.1 aufgelistet. Typische TEM-Bilder der SFRD-Produkte sind in den Abbildungen 4.8 und 4.9 dargestellt. Fotos der SFRD-Produkte sind im Anhang C.2 zu sehen.

Die Partikelgrößen des Systems Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigten eine erwartete Temperaturabhängigkeit. Die Pt-Abscheidung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 333 K (Versuch 78) resultierte in Pt-Partikel mit einem  $x_{50,0} = 3,0 \text{ nm}$ . Die Abscheidung bei 353 K (Versuch 79) führte mit einem  $x_{50,0} = 4,2 \text{ nm}$  zu etwas größeren Durchmessern (vgl. Abbildung 4.7). Durch die höhere Temperatur war die Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Konzentration von 0,8 auf 1,1 mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup> angestiegen, weshalb sich größere Partikel ausbildeten. Die Temperaturerhöhung beeinflusste jedoch weder die Abscheideeffizienz von 68 % noch die Belegung der Substratoberfläche mit Pt-Partikeln. Typische TEM-Bilder der SFRD-Produkte von Versuch 78 und 79 sind in Abbildung 4.8 zu sehen.

Durch eine größere Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Einwaage von 100 mg, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, erhöhte sich die Precursorkonzentration um den Faktor 5,5 auf 4,4 mg · g<sup>-1</sup><sub>CO<sub>2</sub></sub> (Versuch 76). Die Partikeleigenschaften wurden dadurch jedoch wenig beeinflusst. Die erhaltenen Partikelgrößen lagen im selben Größenbereich wie im Versuch 79, zwischen 2,4 und 5,0 nm in enger PGV von Δ = 0,4. Die Abscheideeffizienz von 70 % unterschied sich kaum von der Effizienz des Versuchs 79 mit 68 % (vgl. Tabelle C.2).



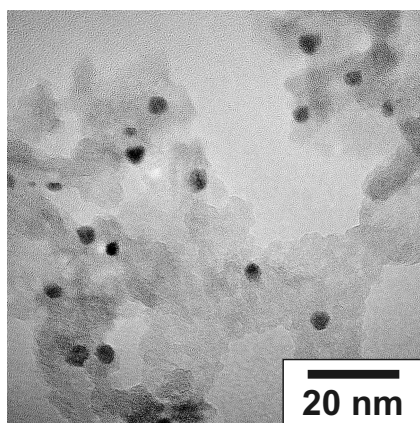
Versuch	78	79	76	77
<i>T</i> / K	333	353	353	373
<i>m<sub>P</sub></i> / mg	25	25	100	100
<i>c<sub>P</sub></i> / mg · g <sup>-1</sup> <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0,8	1,1	4,4	5,4
<i>X<sub>me</sub></i> / Gew.-%	2,5	2,4	9,1	11,0
<i>x</i> <sub>10,0</sub> / nm	1,9	2,5	2,4	1,3
<i>x</i> <sub>50,0</sub> / nm	3,0	4,2	3,5	2,2
<i>x</i> <sub>90,0</sub> / nm	4,6	6,1	5,0	3,7
Δ / -	0,4	0,4	0,4	0,5

**Abbildung 4.7:** PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen und Precursoreinwaagen. (*p* = 15,5 MPa, *m<sub>S</sub>* = 400 mg)

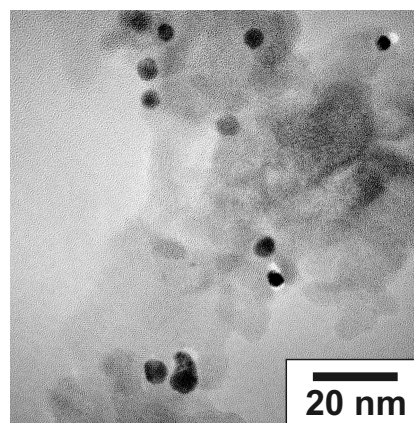
Jedoch führte die viel höhere Precursorkonzentration von Versuch 76 zu einer wesentlich dichteren Belegung der Substratoberfläche mit Pt-Partikeln. Die TEM-Bilder der Abbildungen 4.8 (rechts) (Versuch 79) und 4.9 (links) (Versuch 76) verdeutlichen diesen Unterschied.

Erst bei einer Prozesstemperatur von 373 K (Versuch 77) unterschieden sich die Partikelgrößen und die Abscheideeffizienz deutlich von den Werten bei niedrigeren Temperaturen. Die mittlere Partikelgröße lag nun statt bei 3,5 nm (353 K) bei 2,2 nm (373 K). Die Partikel waren in Versuch 77 um mehr als 30 % kleiner als in Versuch 76. Zusätzlich war die Oberfläche des Substrats dichter mit Pt-Partikeln belegt. Die Abscheideeffizienz erhöhte sich von 70 % auf 86 %. Die zugehörigen PGV sind in Abbildung 4.7 dargestellt. In Abbildung 4.9 sind typische TEM-Bilder der Versuche 76 und 77 zu sehen.

Eine Erhöhung der Temperatur über die Schmelztemperatur des Metallkomplexes hinaus bedingt normalerweise die Entstehung großer Nanopartikel mit anderer Morphologie als bei niedrigerer Temperatur (Garrido et al., 2008), (Siebel, 2010). Ein Ansatz, welcher die Bildung kleinerer Partikel bei höherer Temperatur erklärt, findet sich im vorhergehenden Kapitelabschnitt.



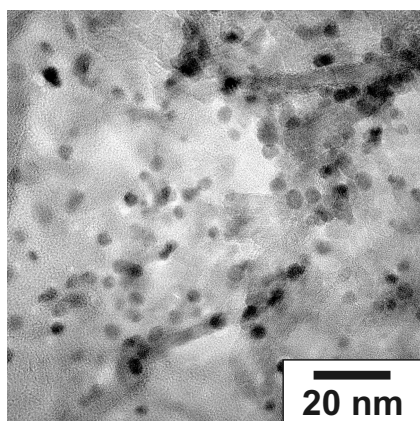
Versuch 78

 $T = 333 \text{ K} \quad c_P = 0,8 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ 


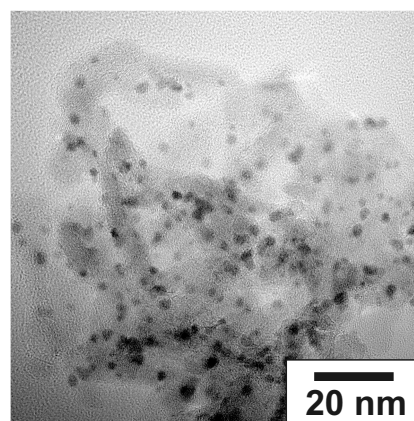
Versuch 79

 $T = 353 \text{ K} \quad c_P = 1,1 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ 

**Abbildung 4.8:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 333 und 353 K. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 25 \text{ mg}$ )



Versuch 76

 $T = 353 \text{ K} \quad c_P = 4,4 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ 


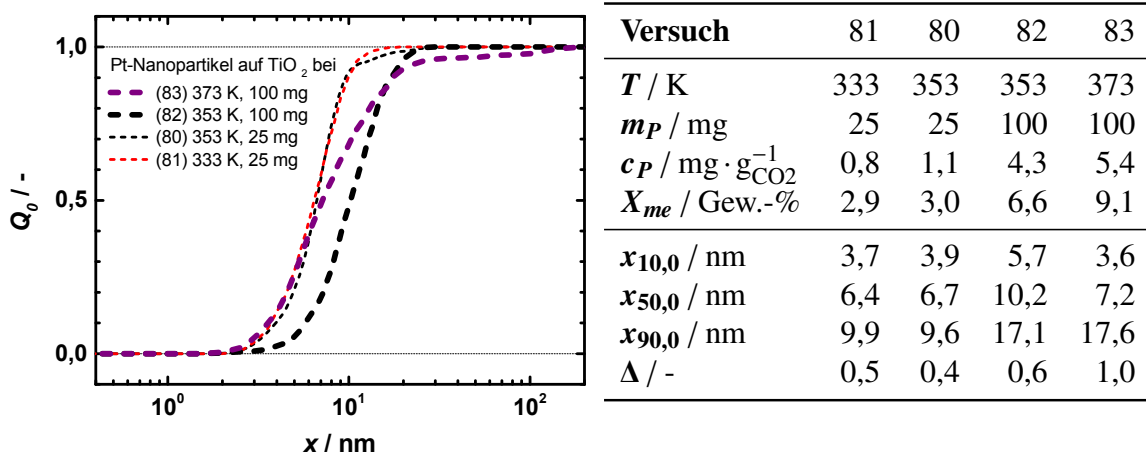
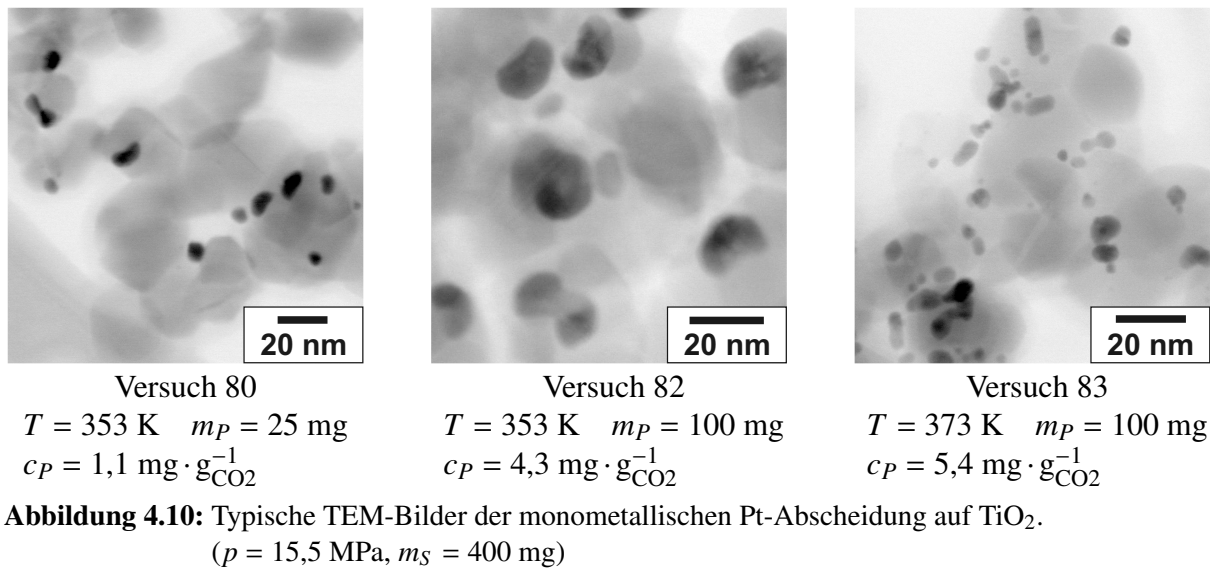
Versuch 77

 $T = 373 \text{ K} \quad c_P = 5,4 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ 

**Abbildung 4.9:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 353 und 373 K. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 100 \text{ mg}$ )

### System Pt/TiO<sub>2</sub>

Beim System Pt/TiO<sub>2</sub> konnten ähnliche Tendenzen der Partikeleigenschaften wie in den Systemen Pt/BP2000 und Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beobachtet werden. Zur Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Pt-Abscheidung auf TiO<sub>2</sub> wurden jeweils etwa 400 mg TiO<sub>2</sub> eingewogen, ein Prozessdruck von 15,5 MPa und eine Temperatur von 333, 353 oder 373 K eingestellt. Die Oberfläche des eingewogenen TiO<sub>2</sub> bot mit etwa 21 m<sup>2</sup> die wenigsten Adsorptionsplätze für die molekular gelösten Komplex-Moleküle im Vergleich zu den anderen Trägermaterialien. Die Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Konzentration lag je nach Einwaage und eingestellter Prozessstemperatur zwischen 0,8 und 5,4 mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>.



**Abbildung 4.11:** PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen und Precursoreinwaagen. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ )

Die Versuchsbedingungen und die ermittelten Partikeleigenschaften sind in der Abbildung 4.11 und in der Tabelle C.2 im Anhang C.1 aufgelistet. Typische TEM-Bilder der SFRD-Produkte sind in den Abbildungen 4.10 dargestellt.

Die Pt-Abscheidung mit einer Precursoreinwaage von etwa 25 mg  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ , die bei 333 K einer Konzentration von  $0,8 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  entspricht, führte zu  $x_{50,0} = 6,4 \text{ nm}$  großen Partikeln mit einer Abscheideeffizienz von 81 % (Versuch 81). Eine Erhöhung der Prozesstemperatur auf 353 K (Versuch 80) beeinflusste weder die Partikeleigenschaften noch die Abscheideeffizienz. Erst durch eine Erhöhung der  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ -Einwaage auf 100 mg bei 353 K konnten deutlich größere Pt-Partikel mit  $x_{50,0} = 10,2 \text{ nm}$  und eine verminderte Effizienz von 53 % erhalten werden (Versuch 82). Die Prozessbedingungen in Versuch 83 entsprachen, bis auf die höhere Prozesstemperatur von 373 K und der somit etwas höheren Precursorkonzentration von  $5,4 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ , den Prozessbedingungen von Versuch 82. Im Gegensatz zu der Pt-Abscheidung auf BP2000 und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , bei denen die Pt-Durchmesser bei 373 K deutlich kleiner waren als

bei niedrigeren Temperaturen, konnten hier zwei Größenklassen von Partikeln gefunden werden. Der  $x_{10,0}$  - und  $x_{50,0}$ -Wert lag jeweils im Größenbereich der Partikel aus Versuch 80, der ermittelte  $x_{90,0}$  ähnelte demjenigen aus Versuch 82. Die kleinen Partikel lagen folglich im Größenbereich der Abscheidung bei 353 K und einer  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ -Konzentration von  $1,1 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ . Die großen Partikel lagen im Größenbereich des  $x_{90,0}$  der Abscheidung bei 353 K und  $4,3 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ . Ein Vergleich der TEM-Bilder in Abbildung 4.10 verdeutlicht den Unterschied in der Partikelgröße und eine dichtere Belegung von  $\text{TiO}_2$  bei 373 K. Die zugehörigen PGV sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

Hier, wie auch im System  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  führte die höhere Prozesstemperatur von 373 K zur vermehrten Bildung kleinerer Partikel. Im Gegensatz zum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde jedoch auch ein hoher Anteil an sehr großen Pt-Partikeln auf  $\text{TiO}_2$  gefunden. Diese Beobachtungen konnten mit der zur Verfügung gestellten Trägeroberfläche, sprich der jeweiligen Adsorptionskapazität des Trägermaterials in Verbindung gebracht werden. Reichte die Adsorptionskapazität für die eingewogene Precursormenge nicht aus, was auf die Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  zutraf, bildeten sich vermehrt große Partikel und die Oberfläche des Trägermaterials war deutlich dichter mit Pt-Partikeln belegt (vgl. Abschnitt 4.1.5). Zudem wiesen die Pt-Partikel eine andere Morphologie auf. Ihre Form ließ hier zum ersten Mal darauf schließen, dass die Precursor-Moleküle im flüssigen Zustand zum elementaren Metall reduziert wurden. In den Versuchen auf BP2000 und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 373 K waren die entstandenen Pt-Partikel zwar kleiner, hatten jedoch die selbe Gestalt wie bei niedrigeren Temperaturen. Garrido et al. machten in ihrer Untersuchung ebenfalls die unzureichende Adsorptionskapazität des Trägermaterials und das Vorhandensein einer flüssigen Precursor-Phase für die andere Morphologie der Pt-Nanopartikel verantwortlich (Garrido et al., 2008).

## 4.1.2 Abscheidung von Ag-Partikeln

### System Ag/BP2000

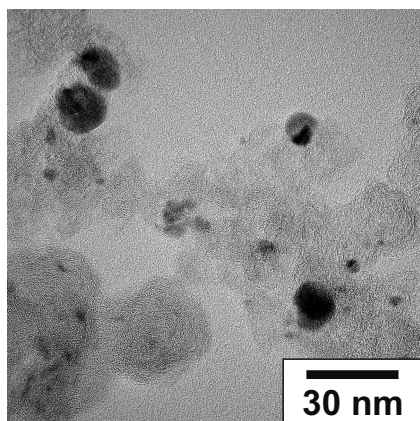
Die monometallische Ag-Abscheidung auf den verwendeten Trägermaterialien war im Gegensatz zur monometallischen Au- und Pt-Abscheidung weniger erfolgreich. Die gebildeten Ag-Partikel waren zum Teil sehr groß und inhomogen auf der Substratoberfläche verteilt. Die Abscheidung von  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  auf BP2000 mit der Reduktion in  $\text{scCO}_2/\text{H}_2$ -Phase bei 353 K und 15,5 MPa lieferte nur wenige, sehr große Ag-Partikel.

Aus diesem Grund wurde vermutet, dass sich nur wenige  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ -Moleküle, trotz vollständiger Auflösung der  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ -Einwaage, auf der BP2000-Oberfläche abschieden. Zusätzlich wurde in den TEM-Analysen nicht-reduzierter Restkomplex auf BP2000 gefunden.

In bereits dokumentierten Ag-Abscheidungen wurde eine zum Teil sehr viel höhere Precursor-Konzentration in  $\text{scCO}_2$  eingesetzt (Casciato et al., 2012), (Gittard et al., 2010), (Hasell et al.,

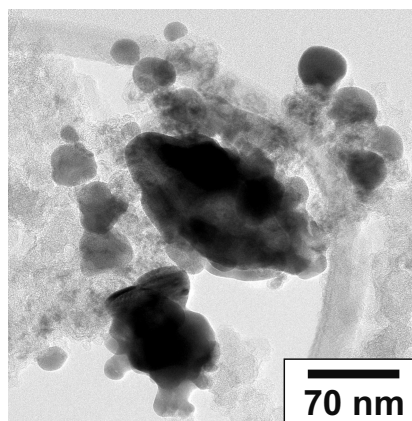
2008), (Rybaltoevskii et al., 2010). Dort wurden jedoch andere Trägermaterialien verwendet, mit deren Oberfläche die Ag(cod)(hfac)-Moleküle gegebenenfalls stärkere Wechselwirkungen eingehen.

Aus diesen Gründen erfolgte die Imprägnierung in weiteren Versuchen separat bei 313 K und 15,5 MPa. Nach dem Druckablass der scCO<sub>2</sub>-Phase wurde die Temperatur auf 353 K erhöht und anschließend reiner H<sub>2</sub> in den Reaktor gefüllt. Die Reduktionszeit betrug in diesem Fall 3,5 h. Anschließend wurde die H<sub>2</sub>-Phase abgelassen und mit scCO<sub>2</sub> bei 353 K gespült (Versuch 50). Die entstandenen Partikel waren durchschnittlich 3,1 nm groß und lagen in einer breiten PGV von  $\Delta = 1,6$  auf dem Substrat vor. Es konnten bis zu 30 nm große Ag-Partikel auf BP2000 gefunden werden. Eine weitere Nachreduktion der Probe bei 373 K und 4 MPa H<sub>2</sub> über 20 h (Versuch R50) führte möglicherweise durch die höhere Temperatur zur Wanderung der Teilchen auf der BP2000-Oberfläche und so zum Anwachsen der Partikel. Da die Diffusion von Ag-Atomen auf der Oberfläche von BP2000 nicht untersucht wurde, lässt sich ein Wachstum durch diffusionskontrollierte Koagulation nicht ausschließen. Es konnten große Ag-Strukturen gefunden werden, die von vielen kleinen Partikeln umgeben waren. Die mittlere Partikelgröße lag hier bei  $x_{50,0} = 4,4$  nm. Die Teilchen lagen in einer noch breiteren PGV von  $\Delta = 2,2$  vor. Typische TEM-Bilder der Versuche 50 und R50 sind in Abbildung 4.12 dargestellt.



Versuch 50

Imp.:  $T = 313$  K  $m_p = 25$  mg  
 $p(\text{CO}_2) = 15,5$  MPa  
 Red.:  $T = 353$  K  $t = 3,5$  h  
 $p(\text{H}_2) = 7$  MPa  
 Spü.:  $T = 333$  K  
 $p(\text{CO}_2) = 8$  MPa



Versuch R50

Red.:  $T = 373$  K  $t = 20$  h  
 $p(\text{H}_2) = 4$  MPa

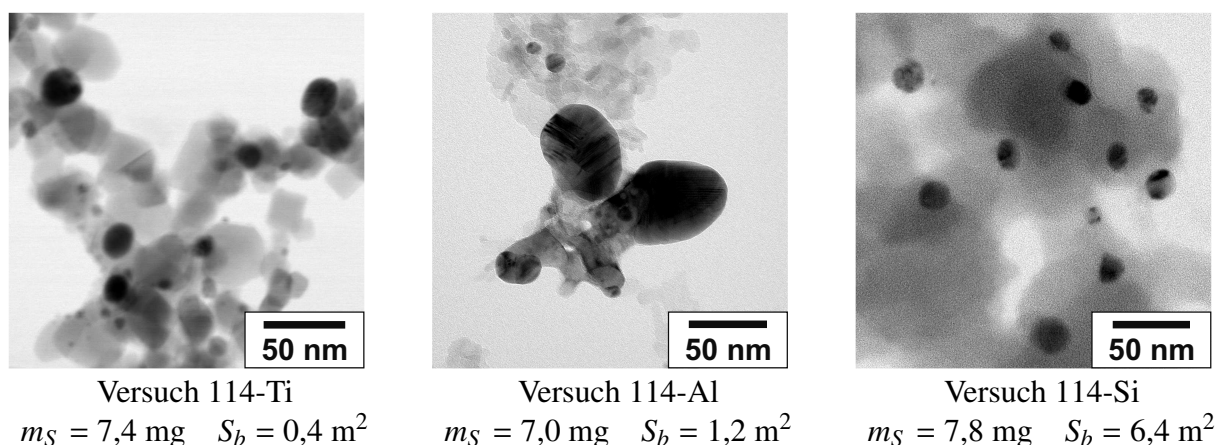
**Abbildung 4.12:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Ag-Abscheidung auf BP2000.



### Systeme Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag/SiO<sub>2</sub> und Ag/TiO<sub>2</sub>

Die Ag-Abscheidung auf den oxidischen Trägermaterialien wurde aus Zeitgründen gleichzeitig durchgeführt, um die Einflüsse der Materialien unter exakt gleichen Bedingungen untersuchen zu können. Ein Foto der Produkte ist im Anhang C.3 zu finden. Die Prozessbedingungen und die ermittelten Partikeleigenschaften sind in der Abbildung 4.14 und in der Tabelle C.3 in Anhang C.1 aufgelistet.

Die Ag-Abscheidung auf SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 353 K und 15,5 MPa mit anschließender Reduktion in scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Phase über eine Dauer von 3 h resultierte im Falle von TiO<sub>2</sub> in Partikel mit  $x_{50,0} = 8,8$  nm in einer schmalen PGV von  $\Delta = 0,7$ . Die Partikel auf SiO<sub>2</sub> und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waren sehr unterschiedlich in ihrer Größe und Morphologie. Es konnten neben kleinen zum Teil auch sehr große, „blumenförmige“ Ag-Artefakte mit Durchmessern von mehr als 200 nm gefunden werden (vgl. Abbildung 4.13 (Mitte) und C.4). Die mittlere Partikelgröße des Systems Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lag bei 16,7 nm und war somit größer als im System Ag/SiO<sub>2</sub> mit einem  $x_{50,0} = 12,3$  nm. Die Abbildung 4.14 zeigt die PGV der untersuchten Ag-Abscheidungen auf TiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>.

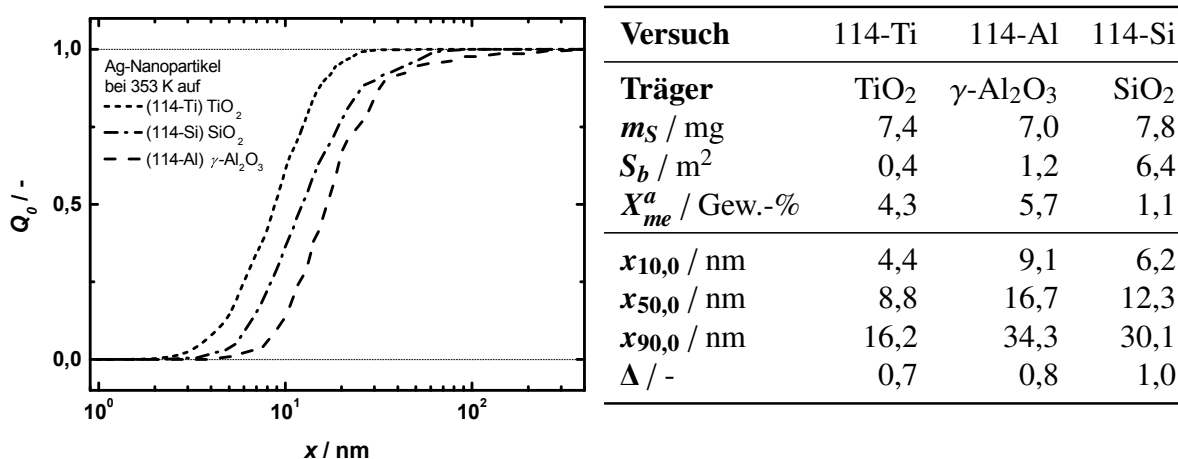


**Abbildung 4.13:** Typische TEM-Bilder der gleichzeitigen monometallischen Ag-Abscheidung auf TiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>.

( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_p = 4,9$  mg,  $c_p = 0,2$  mg · g<sup>-1</sup>CO<sub>2</sub>)

Ein Grund für das uneinheitliche Abscheideverhalten könnten unterschiedliche Adsorptionsmechanismen der Ag(cod)(hfac)-Moleküle an die verwendeten Trägermaterialien sein. Fluorierte Metallkomplexe lösen sich zwar besser in scCO<sub>2</sub>, können aber stärkere Wechselwirkungen mit CO<sub>2</sub> eingehen (Oezel et al., 1997), wodurch die Adsorption gegebenenfalls erschwert sein könnte. Die Adsorption des Ag-Komplexes an die verwendeten Trägermaterialien wurde nicht untersucht und sollte Gegenstand weiterführender Arbeiten sein, um das Abscheideverhalten des Ag(cod)(hfac) und die erhaltenen Ergebnisse besser erklären zu können. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine geeigneten Prozessbedingungen für die Abscheidung von kleinen Ag-Partikeln an die verwendeten Trägermaterialien gefunden werden (vgl. Abschnitt 4.1.4).

Gittard et al. berichten, dass die überkritische Ag-Abscheidung auf hydroxilierten, organischen Oberflächen erfolgreich verläuft (Gittard et al., 2010). In weiterführenden Arbeiten könnte eine Funktionalisierung der Trägermaterialoberflächen im Vorfeld eines Versuches von Vorteil sein.



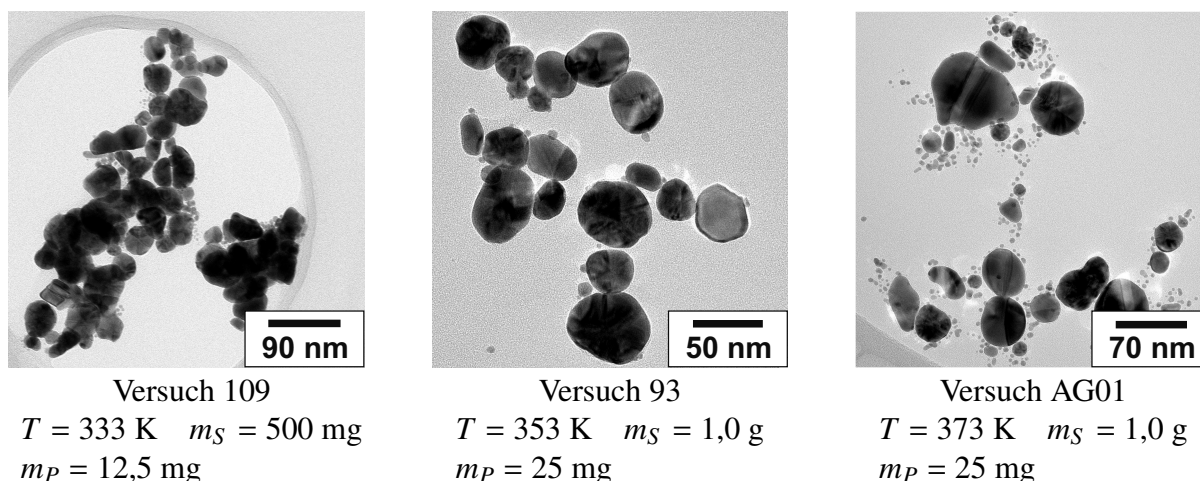
**Abbildung 4.14:** PGV der gleichzeitigen monometallischen Ag-Abscheidung auf TiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>. ( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_P = 4,9$  mg,  $c_P = 0,2$  mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>)

### 4.1.3 Abscheidung von Au-Partikeln

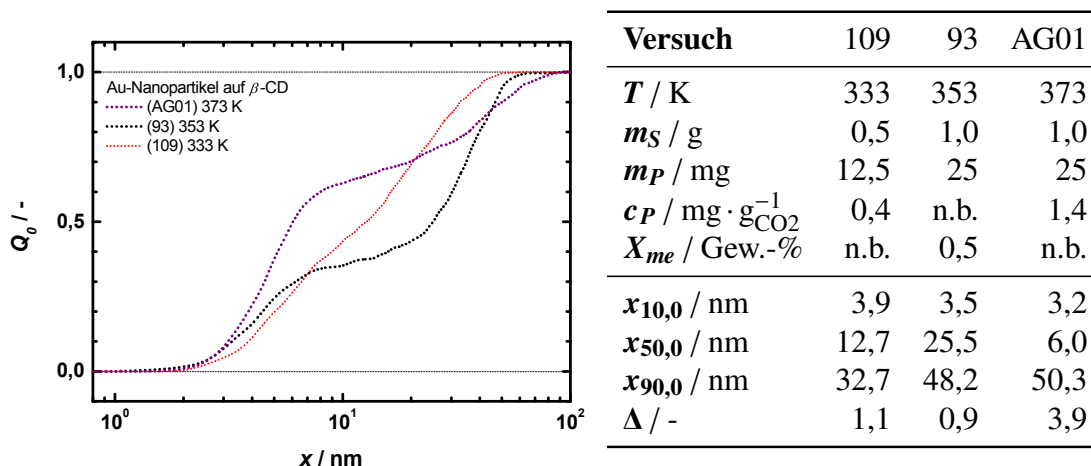
#### System Au/β-CD

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Au-Abscheidung auf β-CD wurden 500 oder 1000 mg β-CD eingewogen, ein Prozessdruck von 15,5 MPa und eine Temperatur von 333, 353 oder 373 K eingestellt. Typische TEM-Bilder der SFRD-Produkte sind in Abbildung 4.15 und die PGV der Versuche in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Prozessbedingungen und die ermittelten Partikelgrößen können in Abbildung 4.16 und in Tabelle C.5 im Anhang C.1 eingesehen werden. Die gefundenen Partikelgrößen waren bei 333 (Versuch 109), 353 (Versuch 93) und 373 K (Versuch AG01) sehr uneinheitlich. Dies spiegelte sich in bimodalen PGV wider, wobei der Anteil kleiner Partikel in Versuch AG01 größer war, als in Versuch 93 und 109. Der Versuch 109 zeigte eine zwar monomodale, jedoch sehr breite PGV ( $\Delta = 1,1$ ) (vgl. Abbildung 4.16). Von Versuch 93 wurde der Metallgehalt zu  $X_{me}(93) = 0,5$  Gew.-% bestimmt.

Der Anteil großer, aggregierter Partikel war in den Au-Abscheidungen auf β-CD zwar hoch, jedoch konnten gleichzeitig sehr viele kleine Partikel gefunden werden, was entweder zu einer sehr breiten oder zu einer bimodalen PGV führte. β-CD besitzt mit 1 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> eine sehr kleine spezifische Oberfläche, weshalb die Adsorptionskapazität für die Metallkomplexeinwaage zu gering war (s. Abschnitt 2.4.3). Dies könnte eine Erklärung für die starke Aggregation der Au-Partikel sein. Der höhere Anteil sehr kleiner Au-Partikel könnte mit einer schnelleren Teilchenbewegung und einer dadurch erhöhten Wahrscheinlichkeit elastischer Stöße erklärt werden.



**Abbildung 4.15:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Au-Abscheidung auf  $\beta$ -CD.  
 ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ )



**Abbildung 4.16:** PGV der monometallischen Au-Abscheidung auf  $\beta$ -CD bei 333, 353 und 373 K.  
 ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ )

Eine Prozesstemperatur von 373 K übersteigt die Schmelztemperatur des  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ -Komplexes von  $T_m = 354 \text{ K}$  ( $p = 0,1 \text{ MPa}$ ). Eine Prozesstemperatur, welche die Schmelztemperatur von organischen Metallkomplexen überschreitet, begünstigt die Bildung von großen, aggregierten Partikeln in sehr breiter PGV (Garrido et al., 2008). Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieser temperaturabhängige Zusammenhang bei den Au-Abscheidungen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\beta\text{-CD}$  sowie bei den Pt-Abscheidungen auf  $\beta\text{-CD}$  und  $\text{TiO}_2$  beobachtet werden.

### System Au/BP2000

Zur Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Au-Abscheidung auf BP2000 wurden jeweils etwa 400 mg BP2000 eingewogen, ein Prozessdruck von 15,5 MPa eingestellt und die Temperatur von 313 bis 353 K variiert. Die Oberfläche des eingewogenen BP2000 bot mit etwa  $568 \text{ m}^2$  die meisten Adsorptionsplätze für die molekular gelösten

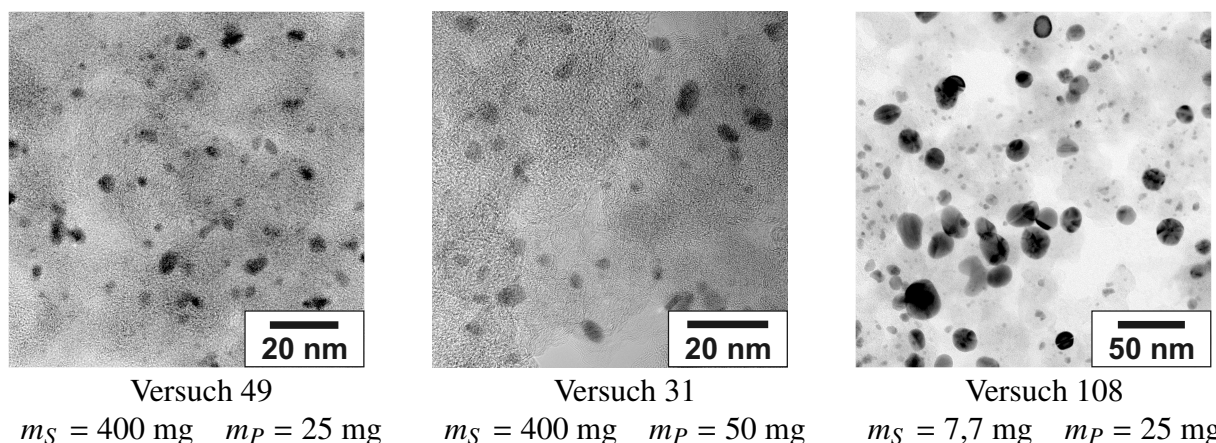
Komplex-Moleküle im Vergleich zu den anderen Trägermaterialien. Die  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ -Konzentration lag je nach Einwaage und eingestellter Prozesstemperatur zwischen 0,7 und 2,1  $\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ . Die Versuchsbedingungen und alle ermittelten Partikeleigenschaften sind in der Abbildung 4.18 und in der Tabelle C.5 im Anhang C.1 aufgelistet. Typische TEM-Bilder der SFRD-Produkte sind in der Abbildung 4.17 dargestellt.

Die Abscheidung von Au auf BP2000 führte stets zu sehr kleinen, fein verteilten Nanopartikeln. Im gesamten betrachteten Temperaturbereich von 313 bis 353 K gab es insgesamt nur sehr geringe Unterschiede in der Au-Partikelgröße, dem Metallgehalt und der Abscheideeffizienz. Jedoch war eine leichte Tendenz der Zunahme des Metallgehalts mit steigender Prozesstemperatur von 2,8 Gew.-% bei 313 K (Versuch 41) zu 3,3 Gew.-% bei 353 K (Versuch 49) mit einer gleichzeitigen leichten Abnahme der Partikelgröße erkennbar. Der  $x_{50,0}$  der entstandenen Au-Partikel lag zwischen 2,2 und 2,9 nm (s. Abbildung 4.18). Der Anteil großer Partikel war bei der niedrigsten Temperatur von 313 K am größten, was sich in einer breiteren PGV von  $\Delta = 0,8$  äußerte. In Versuch 41 konnten einige sehr große Partikel mit Durchmessern von über 40 nm gefunden werden.

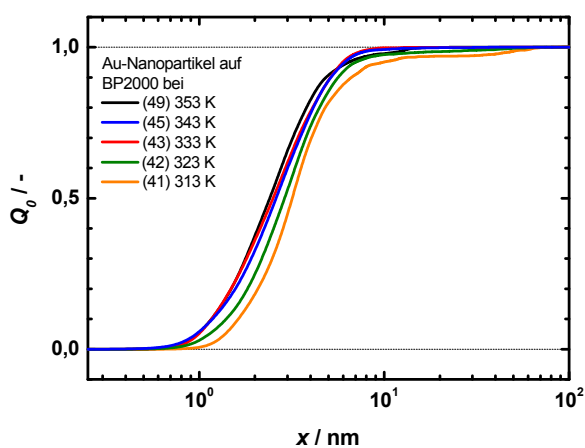
Um den Einfluss der Precursorkonzentration auf die Au-Partikelgröße zu untersuchen wurde  $m_P$  um den Faktor 2 erhöht, sodass  $c_P$  von 1,1  $\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  (Versuch 49) auf 2,1  $\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  (Versuch 31) anstieg. Im Vergleich der beiden linken TEM-Bilder der Abbildung 4.17 wird deutlich, dass die Partikeleigenschaften durch die Konzentrationserhöhung kaum beeinflusst wurden. Bei Versuch 49 betrug die mittlere Partikelgröße  $x_{50,0} = 2,4$  nm und war damit, trotz der höheren  $c_P$ , sogar etwas kleiner als in Versuch 31 mit  $x_{50,0} = 2,2$  nm. Die Verteilungsbreiten unterschieden sich mit  $\Delta(\text{Versuch 49}) = 0,8$  und  $\Delta(\text{Versuch 31}) = 0,9$  ebenfalls nur sehr gering voneinander. Alle Daten sind in Tabelle C.5 im Anhang C.1 zusammengefasst.

Die Variation der Prozesstemperatur hatte ebenfalls wenig Einfluss auf die resultierende Partikelgröße (vgl. Abbildung 4.18). Nur in Versuch 41, bei einer Prozesstemperatur von 313 K, wurden größere Partikel von 10 bis 50 nm gefunden. Erst in Versuch 108 konnte ein deutlicher Unterschied in der Partikelgröße beobachtet werden (vgl. Abbildung 4.17). Hier wurden 7,69 mg BP2000 – neben zwei anderen Kohlenstoffträgermaterialien<sup>1</sup> – einer  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ -Konzentration von 1,2  $\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  ausgesetzt. Die Adsorptionskapazität der Substrate reichte nicht aus, um alle eingewogenen  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ -Moleküle in mml-csp aufzunehmen. Der mittlere Partikeldurchmesser lag bei 6,1 nm und war im Vergleich zu allen anderen Au-Abscheidungen auf BP2000 um den Faktor 2 bzw. 3 größer. Die TEM-Bilder der Abbildung 4.17 machen die Größenunterschiede der Partikel deutlich. Ein Erklärungsansatz für die Entstehung der sehr großen Au-Partikel bei unzureichender Adsorptionskapazität findet sich in Abschnitt 4.1.5.

<sup>1</sup>Unter Verwendung der Probeschalen III aus Abbildung 3.4 (rechts)



**Abbildung 4.17:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Au-Abscheidung auf BP2000.  
( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ )



Versuch	41	42	43	45	49
$T / \text{K}$	313	323	333	343	353
$c_P / \text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$	0,7	0,7	0,8	0,9	1,1
$X_{me} / \text{Gew.-%}$	2,8	3,1	3,1	3,1	3,3
$x_{10,0} / \text{nm}$	1,4	1,5	1,2	1,2	1,2
$x_{50,0} / \text{nm}$	2,9	2,9	2,5	2,6	2,4
$x_{90,0} / \text{nm}$	6,4	5,5	5,1	5,1	4,8
$\Delta / -$	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8

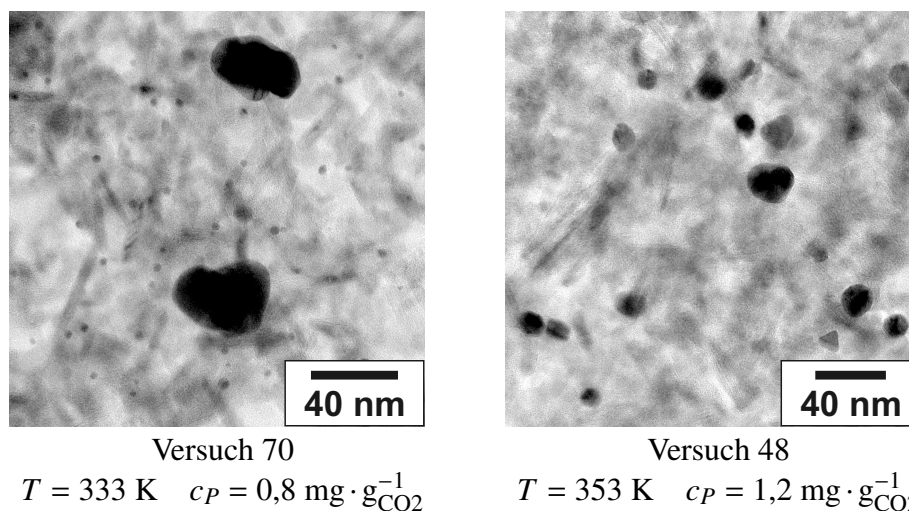
**Abbildung 4.18:** Temperatureinfluss auf die PGV der monometallischen Au-Abscheidung auf BP2000.  
( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 25 \text{ mg}$ )

### System Au/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Zur Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Au-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurden jeweils etwa 400 mg  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eingewogen, ein Prozessdruck von 15,5 MPa und eine Temperatur von 333 oder 353 K eingestellt. Die Oberfläche des eingewogenen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entsprach jeweils etwa 67 m<sup>2</sup>. Die Au(acac)Me<sub>2</sub>-Konzentration lag bei 0,8 und 1,2 mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>. Die Versuchsbedingungen und die ermittelten Partikeleigenschaften sind in der Abbildung 4.21 und in der Tabelle C.5 im Anhang C.1 aufgelistet. Typische TEM-Bilder der SFRD-Produkte sind in der Abbildung 4.19 dargestellt.

Die Au-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  führte teilweise zu sehr unterschiedlichen Partikelgrößen. Bei einer Prozesstemperatur von 333 K und einer Precursorkonzentration von 0,8 mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup> (Versuch 70) bildeten sich kleine Au-Partikel mit einem  $x_{50,0} = 3,1 \text{ nm}$ .

Jedoch waren neben diesen kleinen, auch viele große Partikel von bis zu 40 nm entstanden, was sich in einer bimodalen und folglich sehr breiten PGV von  $\Delta = 1,3$  widerspiegelte (vgl. Abbildung 4.19 und 4.21).



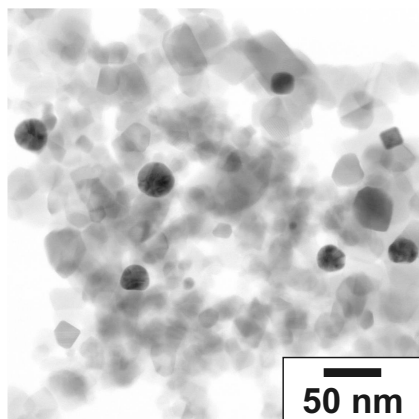
**Abbildung 4.19:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Au-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 333 und 353 K. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 25 \text{ mg}$ )

Die Anwendung einer höheren Prozesstemperatur von 353 K und einer deshalb höheren Precursorkonzentration von  $1,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  (Versuch 48) führte zur Bildung einheitlich großer Partikel mit einem  $x_{50,0} = 11,3 \text{ nm}$  und einer PGV von  $\Delta = 0,8$ . Im Vergleich zu Versuch 70 war die mittlere Partikelgröße um den Faktor 3 größer, die Partikel waren sehr einheitlich und lagen in einer monomodalen PGV vor.

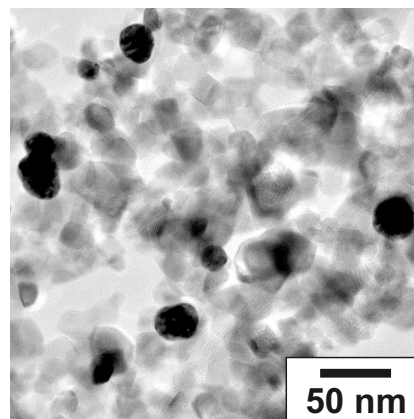
### System Au/TiO<sub>2</sub>

Zur Untersuchung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Au-Abscheidung auf TiO<sub>2</sub> wurden jeweils etwa 400 mg TiO<sub>2</sub> eingewogen, ein Prozessdruck von 15,5 MPa und eine Temperatur von 333 oder 353 K eingestellt. Die Oberfläche des eingewogenen TiO<sub>2</sub> entsprach jeweils etwa 21 m<sup>2</sup>. Die Au(acac)Me<sub>2</sub>-Konzentration lag bei 0,8 und 1,1 mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>. Die Versuchsbedingungen und die ermittelten Partikeleigenschaften sind in der Abbildung 4.21 und in der Tabelle C.5 im Anhang C.1 aufgelistet. Typische TEM-Bilder der SFRD-Produkte sind in der Abbildung 4.20 dargestellt.

Die Partikel der beiden Au-Abscheidungen auf TiO<sub>2</sub> lagen in einheitlicher Form mit einer PGV von  $\Delta(\text{Versuch 66}) = 0,4$  und  $\Delta(\text{Versuch 47}) = 0,6$  vor (vgl. Abbildung 4.21). Bei 333 K (Versuch 66) lag der mittlere Durchmesser bei  $x_{50,0} = 22,6 \text{ nm}$ . Die Partikel waren etwas größer als bei 353 K (Versuch 47) mit  $x_{50,0} = 20,8 \text{ nm}$ . Mit Abbildung 4.20 wird ersichtlich, dass sich die Partikeleigenschaften der beiden Produkte sehr ähneln. Das System Au/TiO<sub>2</sub> wies folglich keine Temperaturabhängigkeit auf.

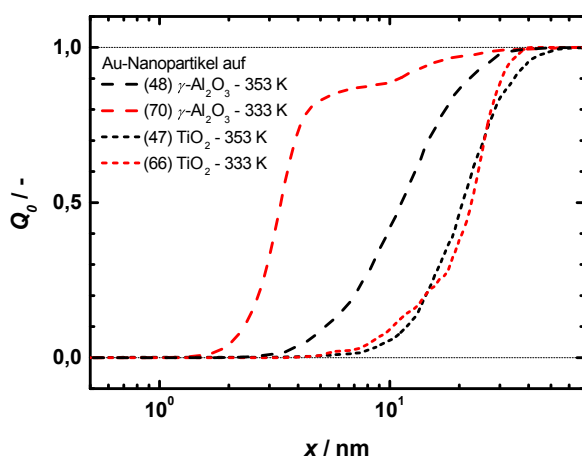


Versuch 66  
 $T = 333 \text{ K}$   
 $c_P = 0,8 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$



Versuch 47  
 $T = 353 \text{ K}$   
 $c_P = 1,1 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$

**Abbildung 4.20:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Au-Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  bei 333 und 353 K. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 25 \text{ mg}$ )



Versuch	70	48	66	47
Träger	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$
$T / \text{K}$	333	353	333	353
$c_P / \text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$	0,8	1,2	0,8	1,1
$X_{me} / \text{Gew.}\%$	n.b.	3,6	n.b.	3,2
$x_{10,0} / \text{nm}$	2,4	5,2	10,3	11,9
$x_{50,0} / \text{nm}$	3,1	11,3	22,6	20,8
$x_{90,0} / \text{nm}$	11,0	22,2	30,6	34,9
$\Delta / -$	1,3	0,8	0,4	0,6

**Abbildung 4.21:** PGV der monometallischen Au-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bei 333 und 353 K. ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 25 \text{ mg}$ )

Im Vergleich der beiden Versuchssysteme wird ersichtlich, dass bei beiden Prozesstemperaturen jeweils auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  kleinere Au-Partikel erhalten wurden als auf  $\text{TiO}_2$  ( $x_{50,0}(\text{TiO}_2) > x_{50,0}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ ). Diese Tendenz kann mit der zur Verfügung gestellten Trägeroberfläche in Verbindung gebracht werden. Diese ist bei gleicher Einwaage von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bei  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  größer. Folglich sind auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mehr Adsorptionsplätze für die  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ -Moleküle vorhanden und es können kleinere Partikel entstehen.

Je nach verwendetem Substrat und eingestellten Prozessbedingungen wurden charakteristische Partikeleigenschaften erhalten. Hierbei bildeten sich die kleinsten Partikel auf BP2000, gefolgt von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Die Au-Abscheidung auf den unterschiedlichen Trägermaterialien lieferte somit substratspezifische Partikelgrößen.

Um der Frage nachzugehen, welcher der beiden Faktoren: (1) Adsorptionskapazität oder (2) chemische Eigenschaften bzw. Struktur des Substrats, den größeren Einfluss auf die Partikeleigenschaften ausübt, wurden die in den nachfolgenden Kapitelabschnitten vorgestellten Untersuchungen durchgeführt.

#### 4.1.4 Vergleich der Trägermaterialien

Die Trägermaterialien BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> sind sich strukturell ähnlich. Es handelt sich bei allen um nanoskalige Pulver, die Partikelgrößen unter 50 nm aufweisen. Jedoch besitzen sie sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften (vgl. Abschnitt 3.1.1). Die betrachteten Abscheideversuche des vorhergehenden Kapitelabschnitts zeigen, dass die Partikelgröße bei gleichen Prozessbedingungen von den verwendeten Trägermaterialien beeinflusst wird.

Die für den Vergleich der Trägermaterialien herangezogenen Pt- und Au-Abscheidungen wurden bereits in den entsprechenden Abschnitten der monometallischen Abscheidung vorgestellt. Die Abscheidungen fanden jeweils bei Standardbedingungen unter Verwendung von jeweils etwa 400 mg Trägermaterial und 25 mg Precursor statt. Die Versuche unterschieden sich nur in der Größe der jeweils vorgelegten Substratoberfläche  $S_b$  für die Adsorption der organischen Komplex-Moleküle. Diese variierte je nach spezifischer Oberfläche von 21 bis 568 m<sup>2</sup> (s. Abbildung 4.22 und 4.23).

Auf den verwendeten Trägermaterialien bildeten sich bei gleichen Prozessbedingungen sehr unterschiedliche Partikelgrößen. Die Auftragung der PGV der Pt-Abscheidung auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> in Abbildung 4.22 zeigt den Zusammenhang der Partikelgröße mit dem verwendeten Substrat. Das Trägermaterial  $\beta$ -CD wurde nicht zum Vergleich mit herangezogen, da die Partikelgrößen sehr unterschiedlich waren und die PGV daher bimodal war.

Die Adsorption der beiden Metallkomplexe an die verwendeten Trägermaterialien ist zwar nicht bekannt, jedoch war die Abscheideeffizienz in allen betrachteten Versuchen sehr hoch. Sie lag zwischen 68 und 91 %. Zusätzlich waren die Metallgehalte der Produkte recht einheitlich und beliefen sich auf 2,4-3,6 Gew.%. Aus diesen Gründen kann davon ausgegangen werden, dass der Pt(cod)Me<sub>2</sub>- und der Au(acac)Me<sub>2</sub>-Komplex ähnliche Abscheideverhalten an die Trägermaterialien aufweisen.

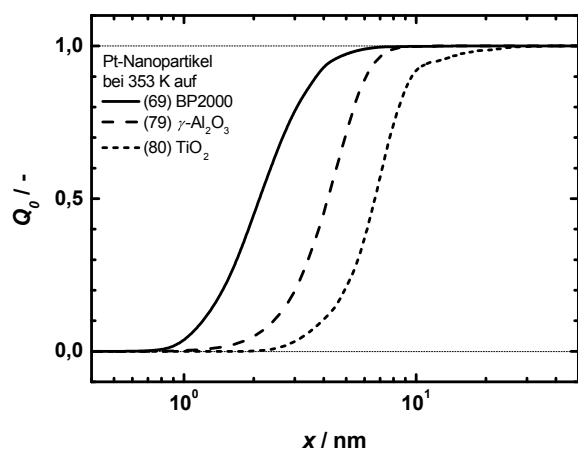
Auf den untersuchten Trägermaterialien entstanden jeweils auf dem Substrat mit der größten vorgelegten Oberfläche die kleinsten und auf dem Substrat mit der kleinsten vorgelegten Oberfläche die größten Metallpartikel.

$$x_{50,0}(\text{BP2000}) < x_{50,0}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) < x_{50,0}(\text{TiO}_2)$$

Diese Tendenz konnte ebenfalls in der monometallischen Au- (s. Abbildung 4.23) und bimetallichen AuAg-Abscheidung (s. Abbildung 4.32) gefunden werden. Jedoch hat sich bei weiter-



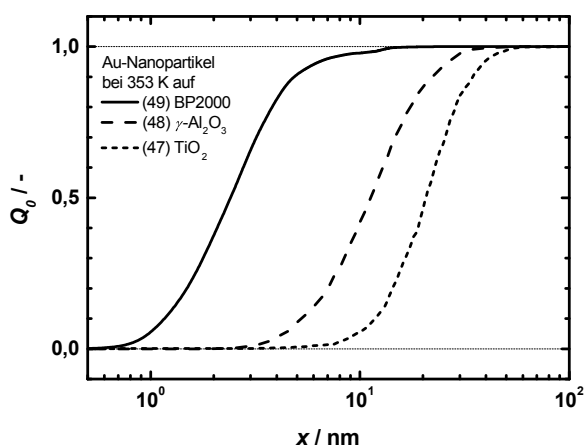
führenden Untersuchungen gezeigt, dass die Partikelgröße nicht maßgeblich von der vorgelegten Trägeroberfläche abhängt, sondern in höherem Maße von den Eigenschaften des Substrats bestimmt wird (s. nachfolgender Kapitelabschnitt).



Versuch	69	79	80
Träger	BP2000	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
$S_b$ / m <sup>2</sup>	566,7	67,2	21,2
$X_{me}$ / Gew.-%	3,2	-	-
$X_{me}^a$ / Gew.-%	-	2,4	3,0
$x_{10,0}$ / nm	1,2	2,5	3,9
$x_{50,0}$ / nm	2,1	4,2	6,7
$x_{90,0}$ / nm	3,7	6,1	9,6
$\Delta$ / -	0,6	0,4	0,4

**Abbildung 4.22:** PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>.  
( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg,  $m_P = 25$  mg,  $c_P = 1,1$  mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>)

Im Falle der Au-Abscheidung können die unterschiedlichen Partikelgrößen auf den verwendeten Trägermaterialien zusätzlich durch die Wechselwirkung der Teilchen mit der metalloxidischen Oberfläche bzw. durch die Diffusion der Teilchen auf den Oberflächen erklärt werden. Die Wechselwirkung der Au-Atome mit den metalloxidischen Oberflächen ist geringer als zwischen Au-Atomen selbst, weshalb die Au-Atome leichter auf der Oberfläche diffundieren können und so die Partikel stärker anwachsen. Au ist aufgrund der recht hohen Elektronegativität und des hohen Ionisierungspotentials ein schlechter Elektronendonator, was die eventuell schwachen Wechselwirkungen der Au-Atome mit dem oxidischen Substrat erklären würde (Risse et al., 2008).



Versuch	49	48	47
Träger	BP2000	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
$c_P$ / mg · g <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>-1</sup>	1,1	1,2	1,1
$S_b$ / m <sup>2</sup>	580,4	69,3	21,5
$X_{me}$ / Gew.-%	3,3	3,6	3,2
$x_{10,0}$ / nm	1,2	5,2	11,9
$x_{50,0}$ / nm	2,4	11,3	20,8
$x_{90,0}$ / nm	4,8	22,2	34,9
$\Delta$ / -	0,8	0,8	0,6

**Abbildung 4.23:** PGV der monometallischen Au-Abscheidung auf unterschiedliche Trägermaterialien.  
( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg,  $m_P = 25$  mg)

Die Ag-Abscheidung auf die unterschiedlichen Trägermaterialien wurde bereits in Kapitelabschnitt 4.1.2 vorgestellt. Die ermittelten Partikelgrößen und die Metallgehalte der Produkte konnten nicht in Zusammenhang mit der zur Verfügung gestellten Trägeroberfläche gebracht werden, sondern waren substratspezifisch. Es entstanden sehr große Ag-Partikel, die sehr unterschiedliche Formen aufwiesen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten keine geeigneten Prozessbedingungen zur Abscheidung von sehr kleinen, fein verteilten Ag-Partikeln gefunden werden.

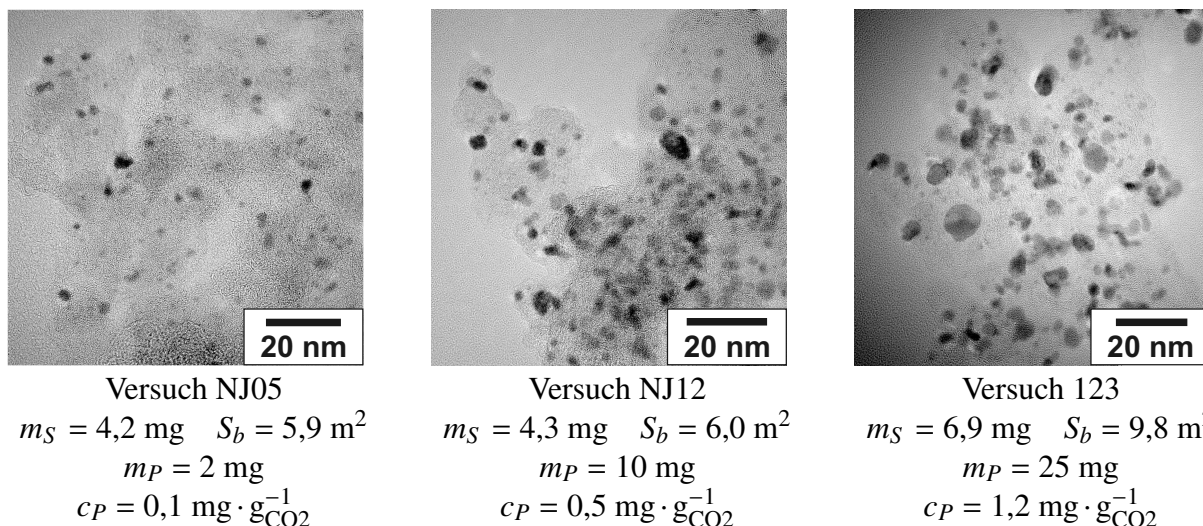
### 4.1.5 Einfluss der vorgelegten Trägeroberfläche

Im folgenden Kapitelabschnitt wird der Einfluss der vorgelegten Trägeroberfläche auf die Partikel- und Produkteigenschaften näher betrachtet. Einige bereits vorgestellte Ergebnisse der Au-Abscheidung auf BP2000 und der Pt-Abscheidung auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> werden hierfür herangezogen. In diesen Untersuchungen werden die im Abschnitt 2.4.3 getroffenen Annahmen berücksichtigt.

Die betrachteten Au-Abscheidungen auf BP2000 wurden bereits in Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Die Versuche wurden unter Variation der Temperatur und der Precursorkonzentration durchgeführt und lieferten sehr einheitliche Partikelgrößen von 2-3 nm in schmalen PGV (vgl. Abbildung 4.17 und 4.18). Erst mit der Vorlage von 7,69 mg BP2000 ( $S_b(\text{BP2000}) = 10,9 \text{ m}^2$ ) (Versuch 108), neben zwei weiteren Trägermaterialien<sup>2</sup> mit einer gesamten vorgelegten Oberfläche von  $S_b^{\text{ges}} = 21,1 \text{ m}^2$ , bildeten sich erheblich größere Au-Partikel mit  $x_{50,0} = 6,1 \text{ nm}$  (vgl. Abbildung 4.17 (rechts)). Die vorgelegte Trägeroberfläche war zu klein ( $\theta > 1$ ), um alle eingewogenen Precursormoleküle der Au(acac)Me<sub>2</sub>-Konzentration von  $c_P = 1,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  in mml-csp aufnehmen zu können (vgl. Anhang A.3).

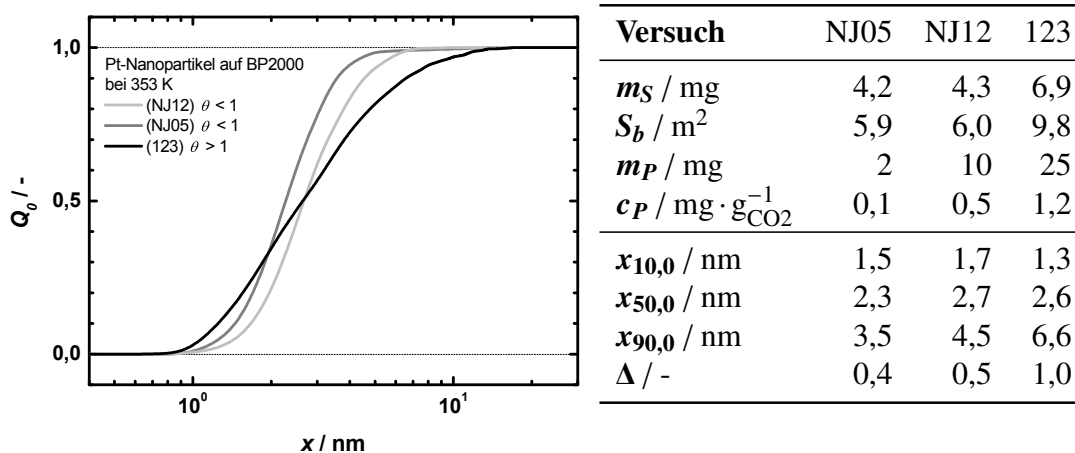
Bei den Pt-Abscheidungen NJ05 und NJ12 aus der Arbeit von Just (Just, 2013) wurden ebenfalls die Probeschalen aus Abbildung 3.4 (rechts) verwendet. Neben etwa 4 mg BP2000 befand sich ein zweites Trägermaterial mit äquivalenter Oberfläche im Reaktor. Die vorgelegte Oberfläche von  $S_b^{\text{ges}} = 10,4 \text{ m}^2$  bezieht sich auf beide Trägermaterialien und war in NJ05 und NJ12 ausreichend, um die Precursormoleküle in mml-csp aufzunehmen ( $\theta < 1$ ). Die Prozessbedingungen der beiden Versuche unterschieden sich nur in der Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Konzentration, die bei NJ12 mit  $c_P = 0,5 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  um den Faktor 5 höher war als bei NJ05 mit  $c_P = 0,1 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ . Weitere Versuchsbedingungen und alle erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle C.4 im Anhang C.1 aufgelistet.

<sup>2</sup>Unter Verwendung der Probeschalen III aus Abbildung 3.4 (rechts)



**Abbildung 4.24:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Pt-Abscheidung auf BP2000.  
 ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ )

Es wurde angenommen, dass die Durchmesser der gebildeten Pt-Partikel bei NJ12, aufgrund der höheren  $c_P$  deutlich größer ausfallen als die Pt-Partikelgrößen des Versuchs NJ05. Mit den TEM-Bildern aus Abbildung 4.24 wird jedoch ersichtlich, dass sich die Partikelgrößen trotz der größeren Precursorkonzentration kaum unterschieden. Die Durchmesser der Partikel waren bei NJ12 mit  $x_{50,0} = 2,7 \text{ nm}$  geringfügig größer als bei NJ05 mit  $x_{50,0} = 2,3 \text{ nm}$ . Nur vereinzelt konnten größere Pt-Partikel von bis zu  $10 \text{ nm}$  gefunden werden. Stattdessen kam es durch die höhere Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Konzentration in NJ12 zu einer dichteren Belegung der BP2000-Oberfläche mit Pt-Partikeln. In den beiden vorgestellten Versuchen NJ05 und NJ12 war die vorgelegte Substratoberfläche für die Adsorption der eingewogenen Precursormenge ausreichend. Zum Vergleich wurde in Versuch 123 eine zu geringe Trägeroberfläche eingesetzt, als dass alle eingewogenen Komplex-Moleküle in einer mml-csp auf der Substratoberfläche Platz gefunden hätten ( $\theta > 1$ ). Das rechte TEM-Bild in Abbildung 4.24 zeigt die Pt-Partikel auf BP2000 von Versuch 123. Die mittlere Pt-Partikelgröße von  $x_{50,0}$ (Versuch 123) =  $2,6 \text{ nm}$  unterschied sich kaum vom  $x_{50,0}$  des Versuchs NJ12. Der  $x_{90,0}$ -Wert von Versuch 123 betrug  $6,6 \text{ nm}$  und war deutlich größer als die entsprechenden  $x_{90,0}$ -Werte von NJ05 und NJ12. Aus diesem Grund war die PGV von Versuch 123 sehr viel breiter ( $\Delta(\text{NJ05}) \approx \Delta(\text{NJ12}) < \Delta(123)$ ) (vgl. Abbildung 4.25). Vergleicht man die Abscheidung von Au mit der von Pt auf BP2000, so lässt sich festhalten, dass in beiden Systemen die vorgelegte Oberfläche bzw. die jeweilige Adsorptionskapazität einen großen Einfluss auf die Partikeleigenschaften ausübte. Bei der Vorlage einer ausreichend großen Oberfläche ( $\theta < 1$ ) konnten nur äußerst kleine Unterschiede in den Partikeleigenschaften beobachtet werden. Erst als diese für die Abscheidung in mml-csp zu klein war ( $\theta > 1$ ), änderten sich die Partikeleigenschaften maßgeblich. Die unzureichende Trägeroberfläche führte zur Bildung sehr großer Metallpartikel im System Au/BP2000 und zu einer auffällig dichteren Belegung mit einem erhöhten Anteil an großen Pt-Partikeln beim System Pt/BP2000.



**Abbildung 4.25:** PGV der monometallischen Pt-Abscheidungen auf BP2000 bei unterschiedlichem  $c_P$  und  $S_b$ . ( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa)

#### 4.1.6 Einfluss der Substrateigenschaften

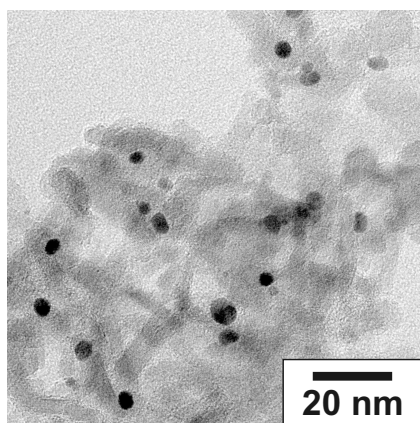
Durch die in den vorherigen Kapitelabschnitten vorgestellten Ergebnisse wurde deutlich, dass die vorgelegte Trägeroberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die Partikeleigenschaften ausübt. Im folgenden Abschnitt soll darauf aufbauend gezeigt werden, dass die Eigenschaften bzw. Struktur des Substrats den bedeutenderen Einflussfaktor auf die Metallpartikelgröße darstellt. Hierfür werden Pt-Abscheidungen auf die metalloxidischen Substrate und Au-Abscheidungen auf Kohlenstoffträgermaterialien herangezogen.

##### Metalloxide

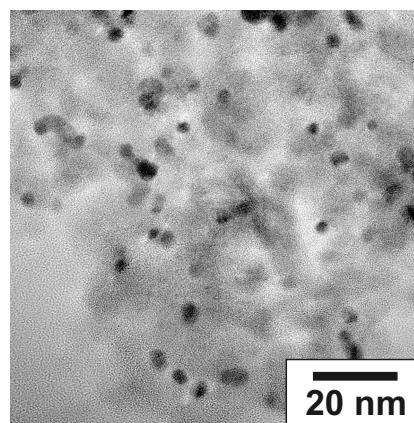
Die Trägermaterialien  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> wurden in die Probeschalen III (s. Abbildung 3.4 (rechts)) eingefüllt und simultan mit Metallpartikeln beschichtet. Aufgrund der gleichzeitigen Vorlage der Trägermaterialien konnte der Substrateinfluss unter exakt gleichen Bedingungen untersucht werden.

Da die Abscheidung von Pt(cod)Me<sub>2</sub> auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> im Falle ausreichender Trägeroberfläche – im Gegensatz zur Au-Abscheidung – zu einer relativ kleinen und einheitlichen Partikelgröße führte, wurden nur die Pt-Abscheidungen auf den metalloxidischen Substraten betrachtet. Zwei Versuche der Pt-Abscheidung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> aus der Arbeit von Just wurden hierfür herangezogen (Just, 2013). Die ermittelten Partikeleigenschaften und die Prozessbedingungen sind in Tabelle 4.1 und in Tabelle C.4 im Anhang C.1 zu finden.

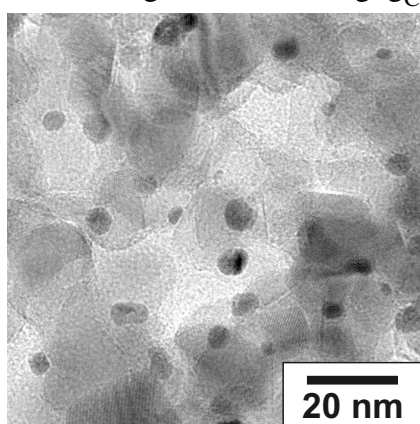
Die Abscheidebedingungen betragen 353 K und 15,5 MPa mit jeweils gleicher Adsorptionskapazität der Trägermaterialien. In Versuch NJ19 war die gesamte Substratoberfläche zur Adsorption der angegebenen Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Konzentration von  $c_P = 0,2$  mg · g<sub>CO2</sub><sup>-1</sup> in mml-csp ausreichend ( $\theta < 1$ ).



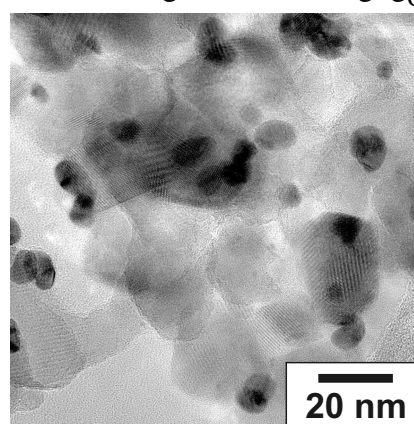
Versuch NJ19a  
 $m_S = 3,9 \text{ mg}$     $S_b = 1,2 \text{ m}^2$   
 $m_P = 5 \text{ mg}$     $c_P = 0,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$



Versuch NJ14a  
 $m_S = 3,9 \text{ mg}$     $S_b = 1,2 \text{ m}^2$   
 $m_P = 25 \text{ mg}$     $c_P = 1,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$



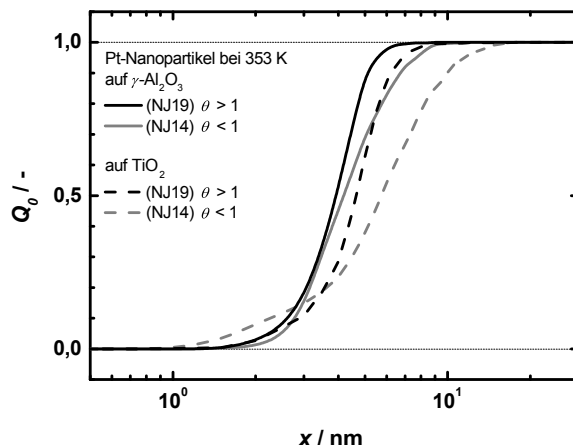
Versuch NJ19b  
 $m_S = 10,4 \text{ mg}$     $S_b = 1,2 \text{ m}^2$   
 $m_P = 5 \text{ mg}$     $c_P = 0,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$



Versuch NJ14b  
 $m_S = 3,9 \text{ mg}$     $S_b = 1,2 \text{ m}^2$   
 $m_P = 25 \text{ mg}$     $c_P = 1,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$

**Abbildung 4.26:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (oben) und  $\text{TiO}_2$  (unten), NJ19 (links), NJ14 (rechts).  
 ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $S_b^{ges} = 2,4 \text{ m}^2$ )

Bei Versuch NJ14 mit einer Precursorkonzentration von  $1,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  lag eine zu kleine Trägeroberfläche vor ( $\theta > 1$ ). Da die Prozessbedingungen gleich waren, wurde in den gleichzeitigen Pt-Abscheidungen auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  die Bildung von Partikeln ähnlicher Größe erwartet. Die ermittelten Partikelgrößen von NJ19 lagen zwar im selben Größenbereich, waren aber mit  $x_{50,0} = 4,6 \text{ nm}$  auf  $\text{TiO}_2$  (NJ19b) etwas größer als auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit  $x_{50,0} = 3,9 \text{ nm}$ . Dieselbe Beobachtung konnte bei Versuch NJ14 gemacht werden. Die zugehörigen PGV sind in Abbildung 4.27 dargestellt und einige Ergebnisse in Tabelle 4.1 aufgelistet. Zum Vergleich können die TEM-Bilder der Abbildung 4.26 herangezogen werden. Zur Untersuchung des Einflusses der  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ -Konzentration auf die Pt-Partikelgröße wird zunächst nur die Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  betrachtet (NJ14a & NJ19a). Die Adsorptionskapazität der Trägermaterialien war in NJ14 zu gering, um die eingewogene Precursormenge in  $\text{mml-csp}$  aufzunehmen ( $\theta > 1$ ).



**Abbildung 4.27:** PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bei unterschiedlicher  $c_P$ . ( $T = 353\text{ K}$ ,  $p = 15,5\text{ MPa}$ ,  $S_b^{ges}(\text{NJ19}) = 1,2\text{ m}^2$ ;  $S_b^{ges}(\text{NJ14}) = 1,2\text{ m}^2$ )

**Tabelle 4.1:** Ergebnisse der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bei unterschiedlicher  $c_P$ . ( $T = 353\text{ K}$ ,  $p = 15,5\text{ MPa}$ ,  $S_b^{ges}(\text{NJ19}) = 1,2\text{ m}^2$ ;  $S_b^{ges}(\text{NJ14}) = 1,2\text{ m}^2$ )

Versuch	NJ19a	NJ14a	NJ19b	NJ14b
<b>Träger</b>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{TiO}_2$	
$m_S / \text{mg}$	3,9	3,9	10,4	10,4
$S_b / \text{m}^2$	0,6	0,6	0,6	0,6
$m_P / \text{mg}$	5	25	5	25
$c_P / \text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$	0,2	1,2	0,2	1,2
$X_{me}^a / \text{Gew.}\%$	6,5	13,2	3,5	6,4
$x_{10,0} / \text{nm}$	2,6	2,8	2,9	2,3
$x_{50,0} / \text{nm}$	3,9	4,2	4,6	5,8
$x_{90,0} / \text{nm}$	5,1	6,7	6,3	10,0
$\Delta / -$	0,3	0,5	0,4	0,7

Aus diesem Grund wurde die Bildung von großen Partikeln in breiter PGV erwartet. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Partikelgrößen relativ unabhängig von der vorgelegten Oberfläche waren. Der  $x_{50,0}$  der Pt-Partikel auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (NJ14a) betrug 4,2 nm und lag in derselben Größenordnung wie der  $x_{50,0}$  von NJ19a mit 3,9 nm. Obwohl die  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ -Konzentration um den Faktor 6 erhöhet war, bildeten sich nur leicht größere Pt-Partikel aus. Die PGV war mit  $\Delta(\text{NJ14a}) = 0,5$  ebenfalls nur leicht breiter als  $\Delta(\text{NJ19a}) = 0,3$ . Die Proben unterschieden sich jedoch sehr in der Belegung des Trägermaterials, was sich in einem höheren Metallgehalt der Produkte widerspiegelte. Die Belegungsdichte war bei NJ19a stärker ausgeprägt, als bei NJ14a (vgl. Abbildung 4.26). Folglich bedingt eine unzureichende Trägeroberfläche eine dichtere Belegung des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und kein Anwachsen der Pt-Partikel. Der Unterschied der Abscheideeffizienz von 9 % bei NJ14 und 22 % bei NJ19 lässt vermuten, dass das Limit der  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$ -Adsorption bei NJ14 erreicht war und keine weiteren Adsorptionsplätze für die in der  $\text{scCO}_2$ -Phase verbliebenen Moleküle mehr zur Verfügung standen.

Ähnliche, jedoch stärker ausgeprägte Zusammenhänge der Partikelgröße mit der vorgelegten Oberfläche wurden bei der Pt-Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  gefunden. Auf einer ausreichenden Trägeroberfläche (NJ19b) bildeten sich deutlich kleinere Partikel mit  $x_{50,0} = 4,6$  nm in schmalerer PGV von  $\Delta = 0,4$  aus, als auf einer unzureichenden Trägeroberfläche (NJ14b) mit  $x_{50,0} = 5,8$  nm und  $\Delta = 0,7$  ( $x_{50,0}(\text{NJ14b}) > x_{50,0}(\text{NJ19b})$  und  $\Delta(\text{NJ14b}) > \Delta(\text{NJ19b})$ ). Im Gegensatz zur Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  führte die Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  mit einer unzureichenden Trägeroberfläche zur Bildung größerer Pt-Partikel, jedoch zu keiner höheren Belegungsdichte. Ein denkbarer Grund für die Bildung größerer Pt-Partikel auf  $\text{TiO}_2$  könnten schwächere Wechselwirkungen der Pt-Atome mit der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche wegen unterschiedlicher chemischer Eigenschaften der Trägeroberfläche sein. Die Adsorption des  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Me}_2$  an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  sowie die Diffusionskoeffizienten von Pt-Atomen auf den Trägeroberflächen könnten hier Aufschluss über die gefundenen Zusammenhänge geben. Aus Zeitgründen konnten diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht ermittelt werden und sollten Gegenstand weiterführender Arbeiten sein.

### Kohlenstoffträgermaterialien

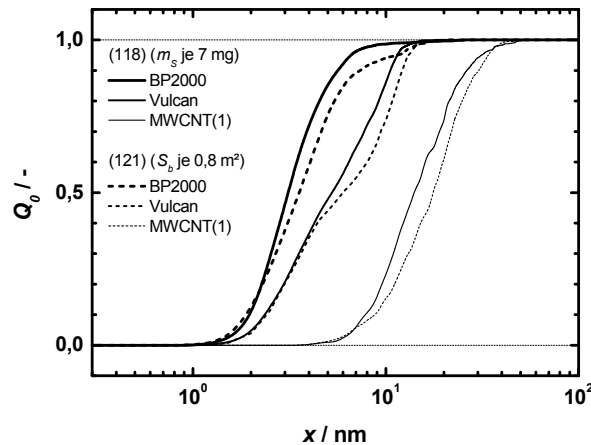
Zur weiteren Untersuchung, inwieweit die Partikeleigenschaften von der vorgelegten Trägeroberfläche des Substrats oder dessen physikochemischer Eigenschaften beeinflusst werden, wurden die Ergebnisse von zwei Versuchen der Au-Abscheidung auf drei unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien herangezogen (Versuch 118 & 121). Als Precursor wurde  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  verwendet, da dessen Abscheideeffizienz auf BP2000 sehr hoch war und temperaturunabhängige, konstante Partikelgrößen hervorbrachte (vgl. Abschnitt 4.1.3).

Die ausgewählten Trägermaterialien unterschieden sich in ihrer chemischen Struktur und ihrer spezifischen Oberfläche. Neben BP2000 ( $S_{\text{BET}} = 1417 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) fanden die Substrate Vulcan ( $S_{\text{BET}} = 230 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und MWCNT ( $S_{\text{BET}} = 84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) Einsatz.

Für diese Versuchsreihe wurden die Trägermaterialien in die drei kleinen Probeschalen aus Abbildung 3.4 (rechts) eingefüllt und gleichzeitig mit Au-Nanopartikeln beschichtet. Die Substrate lagen im ersten Versuch 118 in der gleichen Einwaage und in Versuch 121 mit gleicher Trägeroberfläche vor. Aufgrund der spezifischen Oberfläche der Kohlenstoffträger unterschieden sich ihre Einwaagen bei einer  $S_b$  von jeweils  $0,8 \text{ m}^2$  sehr. Bei BP2000 belief sich die Einwaage auf  $m_S(\text{BP2000}) = 0,6$  mg, bei Vulcan auf  $m_S(\text{Vulcan}) = 3,49$  mg und bei MWCNT(1)<sup>3</sup> auf  $m_S(\text{MWCNT}(1)) = 9,34$  mg. In beiden Experimenten war die vorgelegte Substratoberfläche zur Adsorption der Komplex-Moleküle in mml-csp ausreichend. Die vorgelegte Trägeroberfläche betrug in Versuch 118  $S_b^{\text{ges}} = 12,2 \text{ m}^2$  und in Versuch 121  $S_b^{\text{ges}} = 2,4 \text{ m}^2$ . Die genauen Prozessbedingungen, die entsprechenden Einwaagen und alle ermittelten Partikeleigenschaften sind in Tabelle 4.2 sowie in Tabelle C.7 im Anhang C.1 aufgelistet.

<sup>3</sup>Funktionalisiert nach Methode (1) (s. Anhang D.4)

In Versuch 121 – gleiche Trägeroberfläche – wurde die Bildung von Partikeln einheitlicher Größe erwartet. In Versuch 118 sollten die entstandenen Partikel aufgrund der unterschiedlichen Trägeroberflächen verschieden groß ausfallen. Entgegen den Erwartungen wurden substratspezifische Partikelgrößen gefunden. In Abbildung 4.28 sind die PGV der sechs Abscheideprodukte dargestellt.



**Abbildung 4.28:** Einfluss der Art des Kohlenstoffträgermaterials auf die PGV der monometallischen Au-Abscheidung auf BP2000, Vulcan und MWCNT(1). ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $c_P = 0,06 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ ;  $S_b^{\text{ges}}(118) = 12,2 \text{ m}^2$ ;  $S_b^{\text{ges}}(121) = 2,4 \text{ m}^2$ )

**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der monometallischen Au-Abscheidung auf BP2000, Vulcan und MWCNT(1). ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $c_P = 0,06 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ ;  $S_b^{\text{ges}}(118) = 12,2 \text{ m}^2$ ;  $S_b^{\text{ges}}(121) = 2,4 \text{ m}^2$ )

Versuch	118			121		
<b>Träger</b>	BP2000	Vulcan	MWCNT(1)	BP2000	Vulcan	MWCNT(1)
$m_S / \text{mg}$	7,0	7,2	7,4	0,6	3,5	9,3
$S_b / \text{m}^2$	9,9	1,7	0,6	0,8	0,8	0,8
$m_P / \text{mg}$	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2
$x_{10,0} / \text{nm}$	2,0	1,6	7,8	1,1	1,6	8,2
$x_{50,0} / \text{nm}$	3,1	5,3	14,0	3,6	6,0	17,6
$x_{90,0} / \text{nm}$	5,6	10,5	26,3	7,4	12,2	30,3
$\Delta / -$	0,6	0,8	0,7	0,9	0,9	0,6

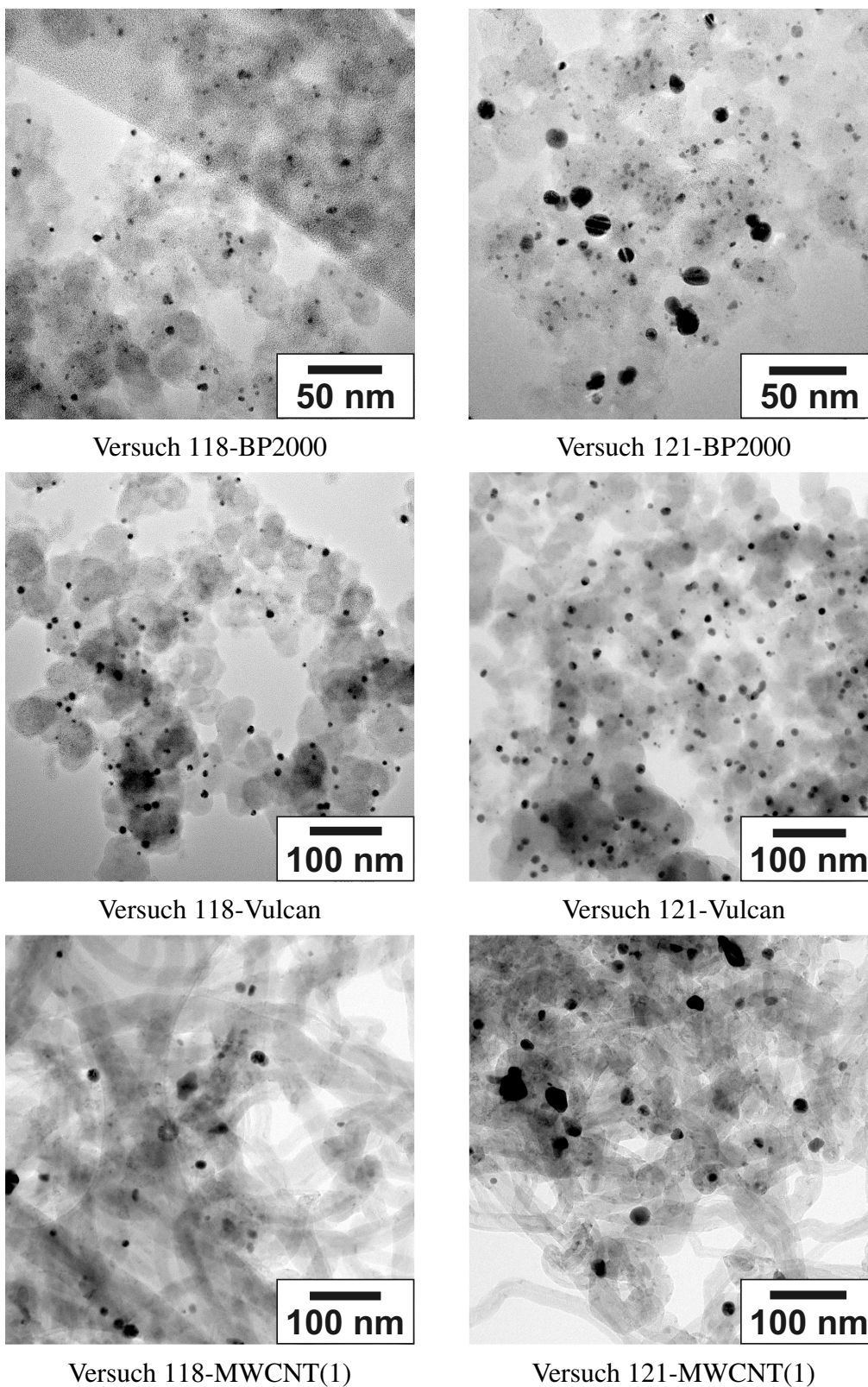
Die Au-Partikel des Versuchs 118 mit einer vorgelegten Trägeroberfläche von insgesamt  $12,2 \text{ m}^2$  und einer Precursorkonzentration von  $0,06 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$  waren etwas kleiner, als die Partikel aus dem Versuch 121, in welchem  $2,4 \text{ m}^2$  bei gleicher Precursorkonzentration vorgelegt wurden. Auf BP2000 konnten mittlere Partikeldurchmesser von  $x_{50,0} = 3,1 \text{ nm}$  (Versuch 118), beziehungsweise  $3,6 \text{ nm}$  (Versuch 121) gefunden werden.



Die Partikel auf Vulcan waren dagegen im Mittel 5,3 und 6,0 nm groß. Auf MWCNT(1) maßen die mittleren Partikeldurchmesser 14,0 und 17,6 nm. Für die  $x_{50,0}$ -Werte der Abscheideprodukte der beiden Versuche ergab sich folgende Tendenz:

$$x_{50,0}(\text{BP2000}) < x_{50,0}(\text{Vulcan}) < x_{50,0}(\text{MWCNT}(1))$$

Mit den TEM-Bildern der Abbildung 4.29 wird der Zusammenhang der Partikelgröße und der Belegungsdichte auf der Substratoberfläche deutlich. Je größer die vorgelegte Oberfläche ist, desto kleiner werden die Au-Partikel und desto besser sind diese auf dem Kohlenstoffträgermaterial verteilt. Auf BP2000 entstanden jeweils die kleinsten und auf MWCNT(1) die größten Partikel, entsprechend der vorgelegten Oberfläche der Materialien.



**Abbildung 4.29:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Au-Abscheidung auf BP2000 (oben), Vulcan (Mitte) und MWCNT(1) (unten). ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $T = 353 \text{ K}$ ,  $c_P = 0,06 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ ,  $S_b^{ges}(118) = 12,2 \text{ m}^2$ ,  $S_b^{ges}(121) = 2,4 \text{ m}^2$ )

## 4.2 Zusammenfassung der Ergebnisse monometallischer Abscheidungen

Der folgende Abschnitt bietet eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse aus der monometallischen Abscheidung von Pt und Au. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine geeigneten Prozessbedingungen zur Abscheidung von kleinen monometallischen Ag- und Fe-Partikeln gefunden werden. Die hergestellten Ag-Partikel hatten je nach System einen mittleren Durchmesser von 3,1 bis 16,7 nm. Jedoch konnten auch sehr große „blumenförmige“ Ag-Artefakte mit Durchmessern von mehr als 200 nm gefunden werden. Die Trägerbelegung mit entstandenen Ag-Partikeln war zudem sehr uneinheitlich. In der Fe-Abscheidung konnte der eingesetzte Komplex nicht vollständig reduziert werden, weshalb keine Partikelgrößen ermittelt und keine PGV erstellt wurden.

### 4.2.1 Temperaturabhängigkeit

In den vorgestellten Systemen führte eine Temperaturerhöhung in allen Pt- und in einigen Au-Abscheidungen auf den Substraten mit großer spezifischer Oberfläche zur Bildung kleinerer Partikel, die homogen auf der Trägeroberfläche verteilt waren.

In der Pt-Abscheidung auf  $\beta$ -CD wurden bei Temperaturen von 313-333 K sehr große Metallpartikel von bis zu 40 nm gebildet. Zum Teil zeigten die Partikel „blumenförmige“ Strukturen. Eine Temperaturerhöhung auf 353 K führte zur Bildung kleinerer Pt-Partikel, die jedoch stark aggregiert waren.

Das System Pt/BP2000 zeigte den gleichen Temperatureinfluss wie das System Pt/ $\beta$ -CD. Es kam zur Bildung großer Partikel bei Temperaturen von 313 und 333 K. Mit steigender Prozess-temperatur verkleinerten sich die Pt-Partikel von 4,4 auf 2,1 nm, gleichzeitig verringerte sich die Abscheideeffizienz tendenziell. Durch die Erhöhung der Prozess-temperatur von 353 auf 373 K bei einer gleichzeitig hohen Precursorkonzentration entstanden sehr kleine, fein verteilte Pt-Nanopartikel mit Durchmessern von etwa 2 nm.

Die Partikelgrößen der Systeme Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt/TiO<sub>2</sub> waren jeweils relativ einheitlich. Eine Temperaturerhöhung von 333 auf 353 K bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen führte im System Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Vergrößerung der Pt-Partikel. Die Durchmesser im System Pt/TiO<sub>2</sub> blieben dagegen sehr ähnlich. Wie im System Pt/BP2000 führte die Erhöhung der Prozess-temperatur von 353 auf 373 K, bei einer hohen Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Einwaage, auch in den Systemen Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt/TiO<sub>2</sub> zur Verkleinerung der Partikelgröße. In den drei Systemen stieg die Belegungsdichte der Trägermaterialien mit der Erhöhung der Temperatur von 353 auf 373 K deutlich an. Zusätzlich wurde die Abscheideeffizienz verbessert.

Die Partikeldurchmesser der einzelnen Versuche des Abscheidesystems System Au/BP2000 unterschieden sich kaum voneinander. Die Au-Abscheidung war sehr temperaturunabhängig und lieferte relativ konstante Partikelgrößen von 2-3 nm bei einer mittleren Abscheideeffizienz von 80 %. Auch hier war eine gering ausgeprägte Tendenz der Partikelgrößenabnahme mit steigender Prozesstemperatur erkennbar.

Im System Au/ $\beta$ -CD führte die Erhöhung der Prozesstemperatur zum Anstieg des Anteils kleiner Partikel, weshalb bei 353 und 373 K bimodale PGV ermittelt wurden. Die Temperaturerhöhung führte hier zur verstärkten Aggregatbildung.

Das Ergebnis der Au-Abscheidung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> war ebenso sehr temperaturabhängig und lieferte literaturkonforme Tendenzen bezüglich der Partikelgröße. Bei einer Temperatur von 353 K wurden größere Partikel gebildet als bei 333 K. Zusätzlich erhöhte sich die Abscheideeffizienz durch die höhere Prozesstemperatur.

#### 4.2.2 Konzentrationsabhängigkeit

In den untersuchten Systemen waren die Partikelgrößen von der Precursoreinwaage weitgehend unabhängig. Ein Vergleich der Systeme Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pt/TiO<sub>2</sub> mit unterschiedlichen Pt(cod)Me<sub>2</sub>-Einwaagen bei zwei Temperaturen zeigte, dass die Temperatur den größeren Einfluss auf die Partikeleigenschaften ausübt, als die Precursorkonzentration.

Bei der Abscheidung von Pt bedeutete eine Konzentrationserhöhung nicht unbedingt die Entstehung von größeren Partikeln, sondern brachte eine dichtere Belegung der Substratoberfläche mit sich. Hierbei wiesen die Pt-Partikel substratspezifische Partikelgrößen auf.

Bei allen untersuchten monometallischen Abscheidesystemen konnte erst eine signifikante Vergrößerung der Nanopartikel beobachtet werden, als die vorgelegte Adsorptionsfläche nicht mehr ausreichte, um die eingewogenen Precursormoleküle in mml-csp aufzunehmen. Besonders ausgeprägt war dieses Verhalten in den Systemen Pt/TiO<sub>2</sub> und Au/BP2000.

#### 4.2.3 Einfluss des Trägermaterials

In der SFRD von Pt haben sich alle Trägermaterialien als geeignete Substrate zur Herstellung von Pt-Nanopartikeln herausgestellt. Die Experimente führten in allen Systemen zu vergleichsweise kleinen und einheitlichen Partikelgrößen, wobei bei  $\beta$ -CD ein optimaler Temperaturbereich von 323-343 K zur Abscheidung von einheitlich großen Pt-Partikeln mit  $x_{50,0} < 10$  nm ermittelt werden konnte. Die Au-Abscheidung auf BP2000 resultierte in temperaturunabhängige Partikelgrößen von 2-3 nm in enger PGV. BP2000 ist folglich auch zur Abscheidung von sehr kleinen Au-Partikeln geeignet.

Dagegen bildeten sich auf den metalloxidischen Trägern und auf  $\beta$ -CD sehr große und besonders auf  $\beta$ -CD stark aggregierte Partikel mit bis zu 50 nm großen Au-Partikeln in viel breiterer PGV. Mit  $\beta$ -CD waren die Abscheideeffizienzen immer am geringsten. Die Substrate  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> waren stets weniger dicht mit größeren Au-Partikeln belegt als BP2000 bei vergleichbaren Bedingungen. Folglich erscheinen  $\beta$ -CD und die metalloxidischen Substrate als Trägermaterialien in der SFRD mit Au(acac)Me<sub>2</sub> weniger gut geeignet.

Die auf den Metalloxiden abgeschiedenen Pt-Partikel waren generell kleiner und lagen in schmalerer PGV vor, als die Au-Partikel von Versuchen mit vergleichbaren Bedingungen. Die Wechselwirkungen der zwei Metalle mit den metalloxidischen Trägermaterialien sind offensichtlich sehr unterschiedlich. Eine denkbare Erklärung für die Abscheidung von größeren Au-Partikeln, die weniger dicht auf dem metalloxidischen Trägermaterial vorliegen, könnte die stärkere Wechselwirkung von Au-Atomen untereinander als mit der Oberfläche der Metalloxide und einer dadurch leichteren Diffusion von Au-Partikeln sein. Die Diffusionskoeffizienten von Au und Pt auf den verwendeten Trägermaterialien sind nicht bekannt. Ihre Ermittlung könnte den Erklärungsansatz verifizieren.

Bei den Abscheidungen der beiden Metallkomplexe wurde ein Zusammenhang des Trägermaterials mit der Größe der hergestellten Metallpartikel festgestellt. Auf BP2000 entstanden immer die kleinsten und auf TiO<sub>2</sub> die größten Partikel unter ansonsten identischen Bedingungen.

$$x_{50,0}(\text{BP2000}) < x_{50,0}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) < x_{50,0}(\text{TiO})$$

Sehr kleine, fein verteilte Metallpartikel wurden eher auf einem Trägermaterial mit großer Oberfläche gebildet, vorausgesetzt die vorgelegte Oberfläche war groß genug zur Adsorption der Komplex-Moleküle in einer monomolekularen Schicht. Die Abscheidungen auf  $\beta$ -CD lieferten meist sehr unterschiedliche Partikelgrößen in bimodaler PGV, weshalb sie nicht in den Vergleich miteinbezogen wurden.

Durch die zusätzliche Au-Abscheidung auf BP2000, Vulcan, MWCNT(1) und die Pt-Abscheidung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> konnten weitere Einblicke in den Zusammenhang der Art des Trägermaterials und den erhaltenen Partikeleigenschaften gewonnen werden. Die Variation der Trägeroberfläche hatte wenig bis keinen Einfluss auf die finale Partikelgröße, führte jedoch zu einer deutlich höheren Belegungsdichte des Substrats und zu einer Abnahme der Abscheideeffizienz. Die Partikelgrößen und die Belegungsdichte der Partikel auf der Oberfläche sind bei vergleichbaren Prozessbedingungen substratspezifisch und werden hauptsächlich von den Wechselwirkungen der Partikel mit der Oberfläche des Substrats bestimmt.

### 4.3 Simultane Abscheidung von Au und Ag

Au-Nanopartikel besitzen, wie bereits erwähnt, sehr großes katalytisches Potential. Das Einsatzgebiet von Au-Katalysatoren mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  oder anderen Metalloxiden als Trägermaterial ist sehr weitläufig. Sie können beispielsweise in der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  zur Methanolsynthese oder in der Oxidation von CO eingesetzt werden (Steyn et al., 2008), (Okumura et al., 1998a), (Okumura et al., 1998b).

Au hat eine sehr starke Affinität gegenüber CO, jedoch eine geringere gegenüber  $\text{O}_2$ . Um die Aktivität von Au-Katalysatoren in Oxidationsreaktionen zu erhöhen, ist man bestrebt, die Au-Nanopartikel mit einem zweiten,  $\text{O}_2$ -affinen Metall zu versehen. Durch dieses zweite Metall, beispielsweise Ag oder Fe, ist es möglich den zur Reaktion nötigen  $\text{O}_2$  nahe an die CO-Moleküle zu bringen, welche an die Au-Oberfläche gebunden sind (Wang et al., 2005).

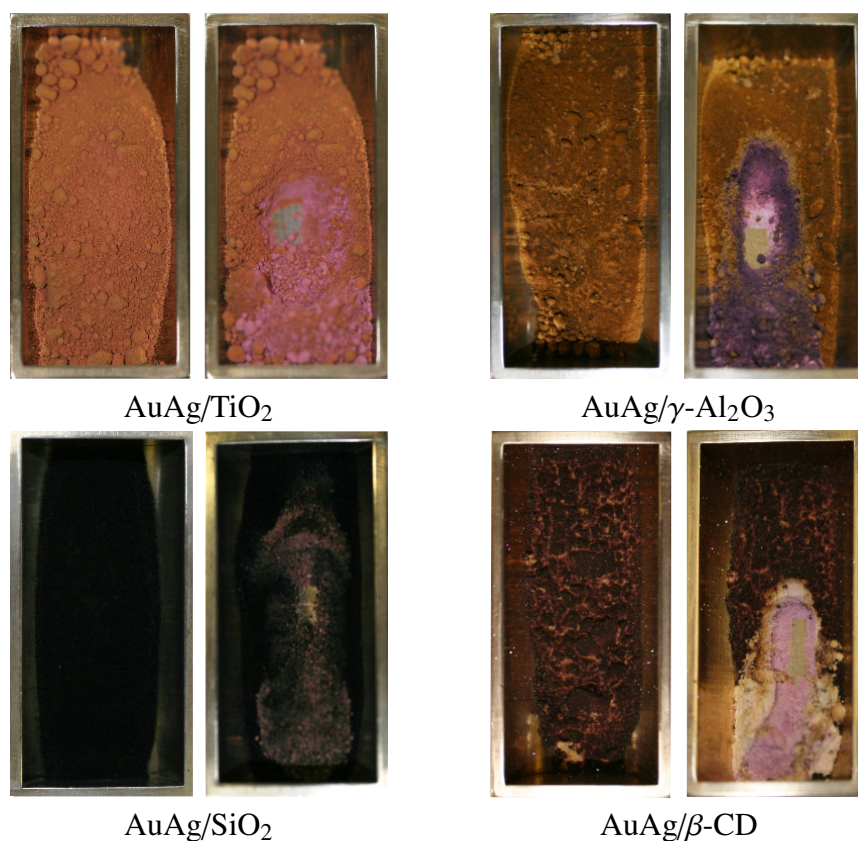
Die Kombination von Au und Ag ist sehr geeignet, denn Au und Ag besitzen dieselbe Kristallstruktur und sind vollständig miteinander mischbar. Das bedeutet, es können sich in simultanen Abscheideexperimenten Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung bilden. Die Zusammensetzungen AuAg und  $\text{Au}_3\text{Ag}$  sind hierbei sehr bekannte, intermetallische Phasen (Holleman und Wiberg, 2007). Sie weisen verbesserte metallische Eigenschaften wie elektrische Leit- und Wärmeleitfähigkeit auf. Partikel der Zusammensetzung  $\text{Au}_3\text{Ag}$  sind bereits als sehr gute Katalysatoren bekannt (Wang et al., 2005). So könnten SFRD-Produkte mit bimetallicen  $\text{Au}_3\text{Ag}$ -Nanopartikeln auch erhöhte katalytische Aktivität in der Oxidation von CO zeigen.

In dieser Arbeit wurden die folgenden bimetallicen Abscheidungen durchgeführt:

$\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2/\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ ,  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2/\text{Fe}(\text{acac})_3$  und  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2/\text{Fe}(\text{thd})_3$ .

Die Precursor wurden in der Regel simultan abgeschieden. Zusätzlich wurden auch konsekutive Abscheidungen mit  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  und  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  durchgeführt, um den Einfluss von elementarem Au auf die Reduktion des Ag-Komplexes und die Strukturen der bimetallicen Nanopartikel zu untersuchen.

Bimetalliche, bzw. legierte AuAg-Nanopartikel sind je nach Zusammensetzung mit steigendem Au-Anteil rötlicher oder bei höherem Ag-Anteil gelber bzw. brauner. Bei der Abscheidung von  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  und  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  verfärbten sich die weißen Trägermaterialien  $\beta\text{-CD}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pink, bzw. ockergelb bis braun. Diese Farbänderung war eine erste Bestätigung der Bildung von bimetallicen Nanopartikeln. Weshalb sich das weiße  $\text{SiO}_2$  bei der SFRD schwarz verfärbte konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Typische Fotos der Produkte der simultanen AuAg-Abscheidungen sind in Abbildung 4.30 zu sehen. Bei den simultanen Abscheidungen wurden die Metallkomplexe gemeinsam in die Probeschale II eingewogen. Dabei betrug das molare Einwaageverhältnis  $\frac{n_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2}}{n_{\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})}} = 1$ . Die exakten Einwaagen und Versuchsbedingungen sind in den Tabellen C.8 und C.6 des Anhangs C.1 aufgelistet.



**Abbildung 4.30:** Fotos der Produkte der simultanen AuAg-Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  (oben links),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (oben rechts),  $\text{SiO}_2$  (unten links) und  $\beta\text{-CD}$  (unten rechts).

Wie auf den Bildern der Abbildung 4.30 zu sehen ist, waren die Proben nicht einheitlich, sondern inhomogen gefärbt. Die oberste Schicht war ockergelb bis braun und der innere Kern der Schüttung pink bzw. lila. Diese inhomogene Färbung ließ auf eine inhomogene Zusammensetzung der Probe schließen. Es war anzunehmen, dass der Ag-Anteil in der obersten Schicht höher war als im inneren, rosa bis pink gefärbten Kern der Probenschüttung. Dies bestätigten ICP-OES-Analysen der unterschiedlichen Schichten von Proben aus der simultanen Abscheidung von  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  und  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  auf  $\beta\text{-CD}$  (s. Abschnitt 4.3.1). Es konnten nur von dem System  $\text{AuAg}/\beta\text{-CD}$  unterschiedliche ICP-OES-Analysen gemacht werden, da hier eine ausreichende Menge an Probesubstanz vorhanden war.

### 4.3.1 Ergebnisse der ICP-OES-Analysen

Ausgewählte ICP-OES-Ergebnisse und die daraus berechneten Abscheideeffizienzen sind in Tabelle 4.3 und 4.4 aufgelistet. Eine vollständige Auflistung aller ICP-OES-Ergebnisse ist im Anhang D.1.1 zu finden.

**Tabelle 4.3:** Au-Gehalte aus ICP-OES-Analysen der simultanen AuAg-Abscheidungen.

( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25 \text{ mg}$ ,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32 \text{ mg}$ ,  
Mol.Ver. = 1:1)

Probe	$m_S$ mg	$X_{me}$ Gew.-%	$\sigma$ Gew.-%o	$X_{me,max}$ Gew.-%	$E$ %
59	400	3,3	0,2	3,7	89
62	400	3,2	0,5	3,7	86
63	400	4,1	0,05	3,5	>100
100	400	2,0	0,2	3,6	56
104	1130	0,19	0,01	1,3	15
104iK	–	0,11	0,009	1,3	9
104oS	–	0,25	0,005	1,3	19

**Tabelle 4.4:** Ag-Gehalte aus ICP-OES-Analysen der simultanen AuAg-Abscheidungen.

( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25 \text{ mg}$ ,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32 \text{ mg}$ ,  
Mol.Ver. = 1:1)

Probe	$m_S$ mg	$X_{me}$ Gew.-%	$\sigma$ Gew.-%o	$X_{me,max}$ Gew.-%	$E$ %
59	400	0,75	0,03	2,0	38
62	400	1,0	0,2	2,0	49
63	400	1,1	0,05	2,0	57
100	400	1,4	0,1	2,1	68
104	1130	0,05	0,004	0,7	7
104iK	–	0,004	0	0,7	0,6
104oS	–	0,09	0,003	0,7	13

Von dem Versuch 104 wurden drei Proben des inneren Kerns (iK), der obersten Sicht (oS) und der Mischung in der ICP-OES analysiert. Es hat sich herausgestellt, dass der Au-Gehalt im inneren Kern der Probe halb so groß war, wie in der obersten Schicht (vgl. Tabelle 4.3). Diese Ergebnisse wurden durch UV/Vis-Analysen der Proben bestätigt (s. Abschnitt 4.4.1). Insgesamt wurde ein mittlerer Au-Gehalt von  $1945 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  für die gesamte Probe 104 gefunden, was einer Abscheideeffizienz von 15 % entspricht. Der ermittelte Ag-Gehalt von  $464 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  war im inneren Kern der Probe um 95 % kleiner als in der obersten Schicht (vgl. Tabelle 4.4). Die daraus berechnete mittlere Abscheideeffizienz von nur 7 % lässt vermuten, dass Ag(cod)(hfac) ein anderes Abscheideverhalten als der Au(acac)Me<sub>2</sub>-Komplex an  $\beta$ -CD aufweist.

Im Vergleich zu den anderen Trägermaterialien waren die Abscheideeffizienzen auf  $\beta$ -CD stets sehr gering. Ein denkbarer Grund hierfür könnte die geringe spezifische Oberfläche des  $\beta$ -CD sein, die mit lediglich  $S_{BET} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  keine ausreichende Oberfläche bietet um die verwendeten Komplexeinwaagen vollständig adsorbieren zu können (vgl. Anhang A.3). Die nicht-adsorbierten Komplex-Moleküle schieden sich an der Reaktorwand und an den verwendeten Probeschalen ab. Dort wurden sie zum elementaren Metall reduziert und waren deutlich als rot-



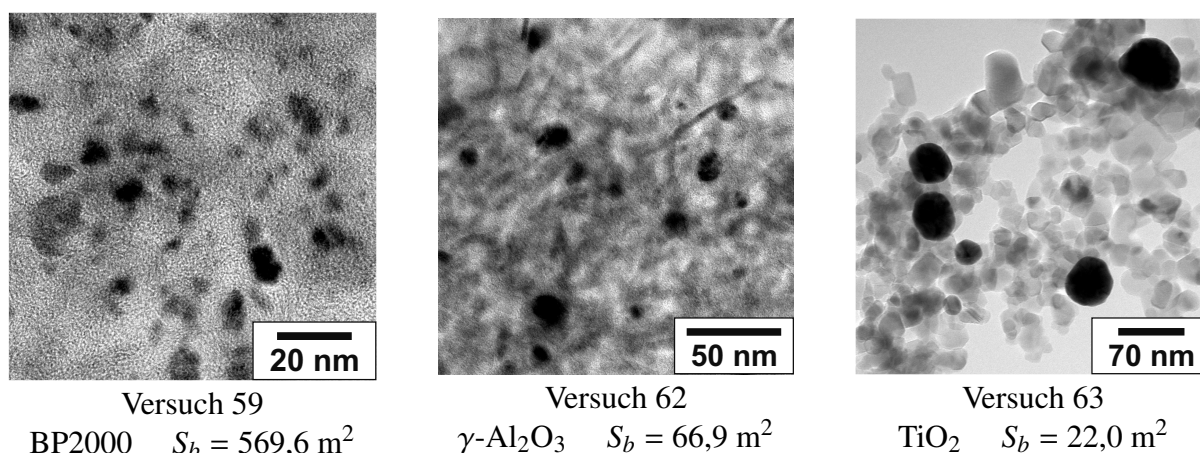
goldene Schicht erkennbar (vgl. Abbildung 4.30).

Bei allen untersuchten bimetallicen AuAg-Proben wurden die Metalle mit unterschiedlichen Effizienzen abgeschieden. Die ICP-OES-Analysen der bimetallicen Proben lieferten im Vergleich zu Ag einen um den Faktor 3-4 höheren Au-Gehalt, was der Zusammensetzung der AuAg-Nanopartikel entsprach. Die Abscheideeffizienz des  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ -Komplexes war somit in allen untersuchten simultanen Abscheidungen deutlich höher als die Abscheideeffizienz des  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ -Komplexes.

Die unterschiedlichen Metallgehalte, bzw. die inhomogene Zusammensetzung der Proben bestärkt die Vermutung unterschiedlicher Adsorptionsmechanismen der verwendeten Metallkomplexe. Zudem ist bekannt, dass fluorhaltige metallorganische Komplexe besser im  $\text{scCO}_2$  löslich sind als nicht-fluorierte (Oezel et al., 1997). Dies könnte ein Grund dafür sein, dass das Bestreben des  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ -Komplexes an die Trägermaterialien zu adsorbieren kleiner ist, als in der  $\text{scCO}_2$ -Phase zu verbleiben. Die Wechselwirkungen der verwendeten Metallkomplexe mit dem  $\text{scCO}_2$  und der Oberfläche der eingesetzten Trägermaterialien sind nicht hinreichend bekannt, um eine sichere Aussage über die Ursache der unterschiedlichen Metallgehalte machen zu können.

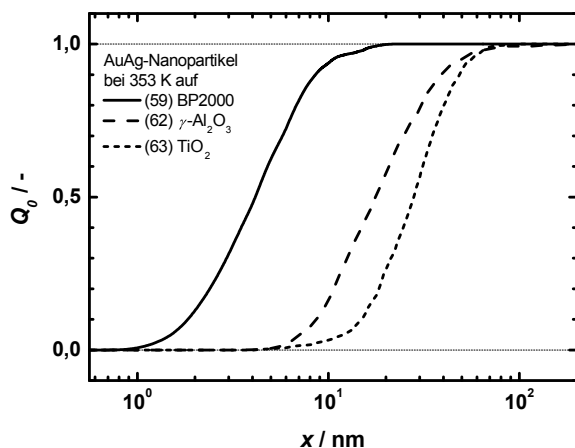
### Einfluss des Trägermaterials

Analog der Tendenzen monometallischer Abscheidungen wurden auch hier, je nach Trägermaterial, unterschiedliche Partikelgrößen erhalten (s. Abschnitt 4.1.4). Auf dem Trägermaterial mit der größten vorgelegten Oberfläche  $S_b$  wurden die kleinsten und auf demjenigen mit der kleinsten  $S_b$  die größten Partikel gebildet. TEM-Bilder der Abscheideprodukte sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Abbildung 4.32 zeigt die PGV der untersuchten Abscheidungen.



**Abbildung 4.31:** Typische TEM-Bilder der simultanen AuAg-Abscheidung auf BP2000 (links),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Mitte) und  $\text{TiO}_2$  (rechts).

( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25 \text{ mg}$ ,  
 $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32 \text{ mg}$ ,  $c_P = 2,5 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ , Mol.Ver. = 1:1)



Versuch	59	62	63
Träger	BP2000	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
$S_b$ / m <sup>2</sup>	569,6	66,9	22,0
$X_{me}$ / Gew.-%	4,2	4,2	>4,7
$x_{10,0}$ / nm	1,9	8,6	14,8
$x_{50,0}$ / nm	4,2	17,8	27,8
$x_{90,0}$ / nm	8,6	39,2	48,1
$\Delta$ / -	0,9	0,9	0,6

**Abbildung 4.32:** PGV der simultanen AuAg-Abscheidung auf unterschiedlichen Trägermaterialien.

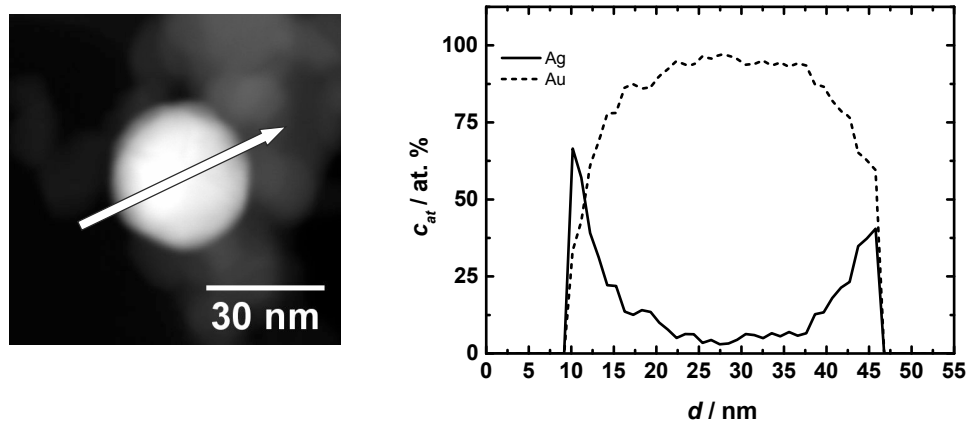
( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg,  
 $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32$  mg,  $c_P = 2,5$  mg · g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>, Mol.Ver. = 1:1)

Auf  $\beta$ -CD wurden sehr unterschiedliche Partikelgrößen und -formen gebildet. Zusatztlich wurden – wie in der monometallischen Au-Abscheidung auf  $\beta$ -CD – stark aggregierte Partikelstrukturen gefunden. Es passt zudem durch die äußerst kleine spezifische Oberfläche nicht gut in die Reihe der Trägermaterialien, weshalb  $\beta$ -CD nicht in den Vergleich miteinbezogen wurde. SiO<sub>2</sub> wurde aufgrund der Porenstruktur (MCM-41) und der deshalb sehr unterschiedlichen Partikelstrukturen ebenfalls nicht in den Vergleich miteinbezogen (s. nachfolgender Abschnitt).

### 4.3.2 Struktur der bimetallichen Nanopartikel

Aufgrund der rosa bis pinken Einfärbung des Probenkerns aus der simultanen Abscheidung von Au und Ag war anzunehmen, dass neben bimetallichen AuAg-Partikeln auch monometallische Au-Partikel entstanden waren. Ausgewählte Versuche der Abscheidung auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und  $\beta$ -CD wurden mittels EDXS-Linescan-Analysen auf die Struktur der entstandenen Nanopartikel hin untersucht. Ein Beispiel einer Linescan-Analyse eines einzelnen Partikels aus der Abscheidung auf TiO<sub>2</sub> ist in Abbildung 4.33 dargestellt.

In den Analysen wurden „core/shell“-Strukturen der Nanopartikel gefunden. Diese bestanden aus einem Goldkern, welcher von einer bimetallichen, legierten AuAg-Phase der Zusammensetzung Au<sub>3</sub>Ag umgeben war. Solche und ähnliche Strukturen mit gegebenenfalls unterschiedlicher Zusammensetzung konnten ebenfalls auf den anderen verwendeten Trägermaterialien gefunden werden. Wie erwartet waren neben großen, bimetallichen AuAg-Nanopartikeln mit und ohne „core/shell“-Struktur, auch kleine, monometallische Au- und vereinzelte Ag-Partikel entstanden. Der Anteil monometallischer Partikel lag bei den untersuchten Partikeln unter 30 %.



**Abbildung 4.33:** HAADF-Bild (links) eines Partikels aus dem System AuAg/TiO<sub>2</sub> und die aus dem EDXS-Linescan ermittelte Zusammensetzung (rechts).










Die „core/shell“-Partikel zeigten eine symmetrische oder asymmetrische Struktur bezüglich der Position des Goldkerns. Dieser war mit einer zwischen 2 und 7 nm dicken, legierten Schicht aus Au und Ag ummantelt. Selten wurden „core/shell“-Strukturen mit einem Silberkern gefunden. Die für das jeweilige verwendete Trägermaterial ermittelten typischen Strukturen sind in der Tabelle 4.5 zusammengefasst. Eine Zusammenstellung von Beispielen aus Linescan-Analysen von Partikeln der anderen Abscheidesysteme findet sich im Anhang C.5.3.

Die mittlere Zusammensetzung der legierten Schicht belief sich auf Au<sub>3</sub>Ag für die bimetallic „core/shell“-Partikel auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und TiO<sub>2</sub>. Auf den Trägermaterialien SiO<sub>2</sub> und  $\beta$ -CD entstanden zusätzlich vollständig legierte Nanopartikel dieser Zusammensetzung.

Auf  $\beta$ -CD wurde die mittlere Zusammensetzung der bimetallic Schicht zu Au<sub>4</sub>Ag bestimmt. Auf SiO<sub>2</sub> waren die Goldkerne von einer Schicht Au<sub>2</sub>Ag vollständig oder teilweise bedeckt. Des Weiteren lagerten sich die beiden Metallkomplexe in die 2-4 nm großen Poren des SiO<sub>2</sub> ein, was zur Bildung von länglichen, zylinderförmigen Partikeln führte. Ihre Länge variierte zwischen 10,1 und 24,5 nm. Der mittlere Durchmesser dieser Partikel lag bei 3,2 nm. Eine EDXS-Analyse der länglichen Nanopartikel ergab eine mittlere Zusammensetzung dieser vollständig legierten Nanostrukturen von ebenfalls Au<sub>2</sub>Ag. Neben diesen Partikeln konnten auch monometallische Ag-Partikel und bimetallic Partikel mit einem Silberkern gefunden werden. Zwei typische TEM-Bilder der entstandenen Partikel auf der Oberfläche und innerhalb der Poren des SiO<sub>2</sub> sind in Abbildung C.9 im Anhang C.5.2 in zwei unterschiedlichen Auflösungen zu finden.

Inwiefern sich ein höherer Druck von 22 MPa auf die Struktur der bimetallic Nanopartikel auswirkte, wurde mit dem Abscheidesystem AuAg/ $\beta$ -CD getestet. Die Ergebnisse können im Anhang C.5 eingesehen werden.

**Tabelle 4.5:** Mit EDXS-Linescan-Analysen ermittelte Strukturen der bimetallicen Nanopartikel aus der simultanen AuAg-Abscheidung. ( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg (1,13 g  $\beta$ -CD in (104)),  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32$  mg, Mol.Ver. = 1:1)

Trägermaterial	V.-Nr.	$d$ nm	$d_I$ nm	Anteile	Intermet. Phase	Kern	Struktur
BP2000	59	$9 \pm 5$	2-5	70 % AuAg 30 % Au	AuAg ~(25:75)	Au	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	$13 \pm 8$	3-6	86 % AuAg 9 % Au 5 % Ag	AuAg ~(25:75)	Au(Ag)	
						Au	
TiO <sub>2</sub>	63	$23 \pm 13$	3-7	82 % AuAg 18 % Ag	AuAg ~(22:78)	Au(Ag)	
							
SiO <sub>2</sub>	100	$15 \pm 10$	2-4	74 % AuAg 25 % Ag 1 % Au	AuAg ~(32:68)	-	
						Au	
$\beta$ -CD	104	$24 \pm 8$	3	91 % AuAg 9 % Ag	AuAg ~(24:76)	-	
						Au(Ag)	

#### 4.4 Konsekutive Abscheidung von Au und Ag

Im Gegensatz zur simultanen AuAg-Abscheidung war die Abscheidung von reinem Ag weniger erfolgreich (vgl. Abschnitt 4.1.2). Anschließend durchgeführte, konsekutive Abscheidungen von Au und Ag sollten den Einfluss des elementaren Au auf die Reduktion des Ag-Komplexes aufzeigen. Die Prozessbedingungen unterschieden sich nicht von denen der simultanen AuAg-Abscheidung. Als Trägermaterialien fanden  $\beta$ -CD,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> in verschiedenen Einwaagen Verwendung. Die Versuchsbedingungen und alle ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle C.8 im Anhang C.1 zu finden.

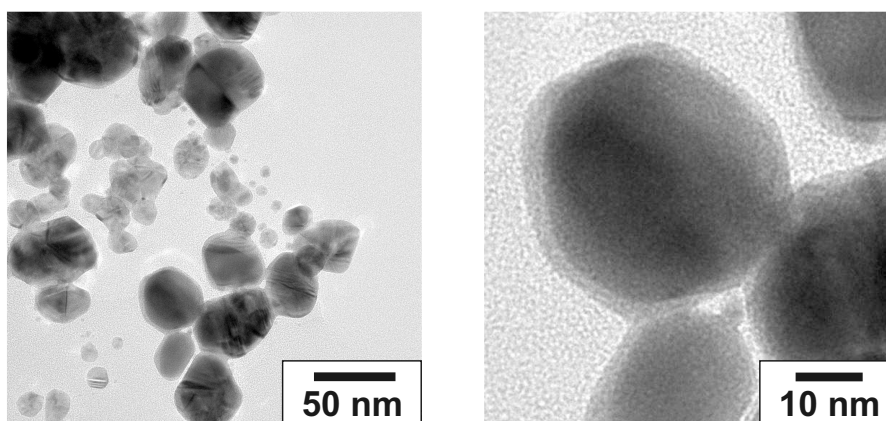
Die zuerst durchgeführte monometallische Abscheidung von Au auf  $\beta$ -CD (Versuch 93) wurde bereits im Abschnitt 4.1.3 beschrieben. Bei der Abscheidung von Ag auf Au/ $\beta$ -CD kam es zu einer homogenen Farbänderung des Produktes. Das durch die Beladung mit Au-Nanopartikeln violett gefärbte  $\beta$ -CD wechselte durch die Abscheidung von elementarem Ag die Farbe

zu braun. Hierbei wurde die Probe vollständig vom Ag-Komplex bedeckt und war nach der Reduktion mit  $H_2$  komplett braun gefärbt. Die Fotos in Abbildung 4.34 zeigen die SFRD-Produkte jeweils nach erfolgter Au- (links) und anschließender Ag-Abscheidung (rechts).

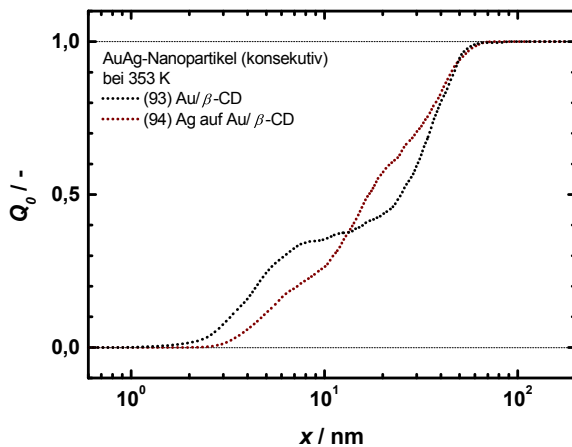


**Abbildung 4.34:** Fotos der Produkte der konsekutiven AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD; Au/ $\beta$ -CD (links) und Ag auf Au/ $\beta$ -CD (rechts).  
( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 1,0$  g,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg,  
 $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32$  mg)

In Abbildung 4.35 (links) ist ein typisches TEM-Bild der konsekutiven Abscheidung von Au und Ag auf  $\beta$ -CD bei 353 K und 15,5 MPa zu sehen. Der vergrößerte Bildausschnitt zeigt die 2-4 nm dicke Ag-Schicht. Neben solchen core/shell-Strukturen wurden sehr viele kleine, monometallische Ag-Partikel gefunden. Der Au-Gehalt war mit 0,5 Gew.-% in Versuch 93 sehr niedrig. Nach der Ag-Abscheidung wurden die Metallgehalte zu 0,6 Gew.-% Au und 0,5 Gew.-% Ag bestimmt.



**Abbildung 4.35:** Typisches TEM-Bild der konsekutiven AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD (links); Vergrößerter Bildausschnitt (rechts).  
( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 1,0$  g,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg ,  
 $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32$  mg, Mol.Ver. = 1:1)



Versuch	93	94
<b>Komplex</b>	Au(acac)Me <sub>2</sub>	Ag(cod)(hfac)
<i>m<sub>S</sub></i> / mg	1052,0	803,5
<i>m<sub>P</sub></i> / mg	25	32
<i>c<sub>P</sub></i> / mg · g <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>-1</sup>	n.b.	1,3
<i>x</i> <sub>10,0</sub> / nm	3,5	4,8
<i>x</i> <sub>50,0</sub> / nm	25,5	17,0
<i>x</i> <sub>90,0</sub> / nm	48,2	45,3
Δ / -	0,9	1,2

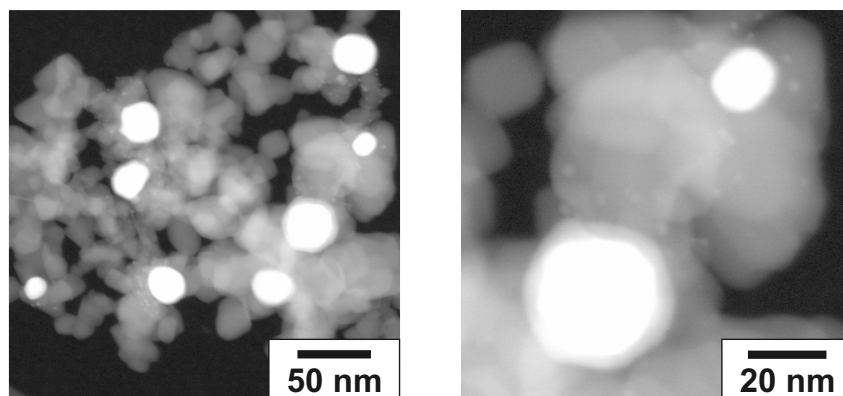
**Abbildung 4.36:** PGV der konsekutiven AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD.  
( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa, Mol.Ver. = 1:1)

Im Gegensatz zur simultanen AuAg-Abscheidung (Versuch 104) waren die Metallgehalte und Abscheideeffizienzen von  $E_{Au} = 42$  % und  $E_{Ag} = 53$  % jedoch deutlich größer. Die konsekutive AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD war erfolgreicher, als die simultane. Die höheren Effizienz der Ag-Abscheidung kann durch das elementare Au, welches die Abscheidung von Ag positiv beeinflusst erklärt werden. Durch die Anlagerung einer dünnen Ag-Schicht vergrößerten sich die Au-Partikel um 4-8 nm (vgl. Abbildung 4.35). Jedoch verschob sich die nun monomodale PGV zu kleineren Durchmessern. Der  $x_{50,0}$  war um 33 % kleiner aufgrund der Bildung monometallischer Ag-Partikeln (vgl. Abbildung 4.36). Die Ag-Abscheidung auf Au/ $\beta$ -CD, Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Au/TiO<sub>2</sub> (Versuch 111) lieferte vollständig ocker- bis braunfarbene Produkte. Durch die geringe Einwaage und der deshalb geringen Schütthöhe des Trägermaterials wurden keine Inhomogenitäten der Produktfarbung beobachtet.



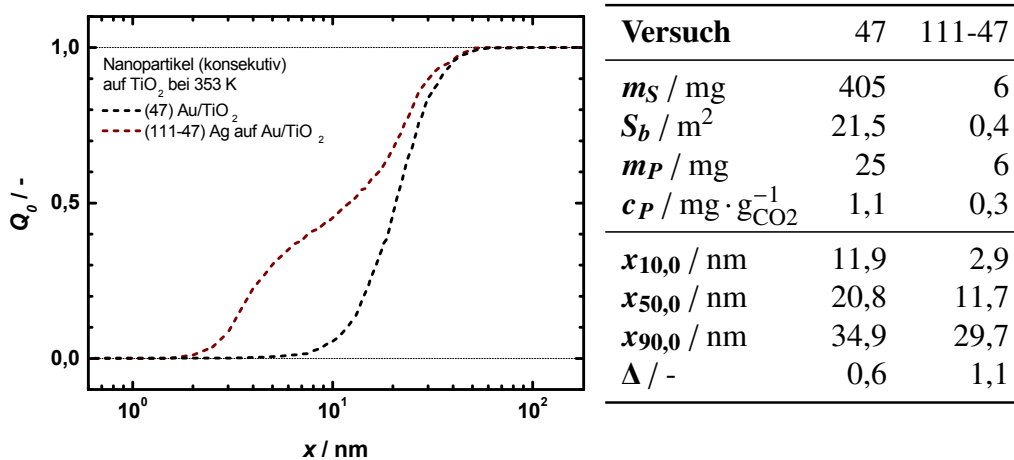
Versuch 111  
 $T = 353$  K  $p = 15,5$  MPa  
 $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 6$  mg  
 Träger:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $m_S = 6$  mg  
 Träger:  $\beta$ -CD  $m_S = 30$  mg  
 Träger: TiO<sub>2</sub>  $m_S = 6$  mg

**Abbildung 4.37:** Fotos von Proben der Ag-Abscheidung auf Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (oben), Au/ $\beta$ -CD (Mitte) und Au/TiO<sub>2</sub> (unten); Vorher (links) und nachher (rechts).



**Abbildung 4.38:** Typisches HAADF-Bild der konsekutiven AuAg-Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  (Versuch 111-47); Vergrößerter Bildausschnitt (rechts).  
 ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 6 \text{ mg}$ ,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 6 \text{ mg}$ )

In Abbildung 4.37 sind Fotos der SFRD-Proben vor und nach der Abscheidung von Ag dargestellt. Auf den TEM-Bildern der Produkte konnten ähnliche Partikelstrukturen wie in der konsekutiven Abscheidung von Ag auf Au/ $\beta$ -CD gefunden werden. In der  $\beta$ -CD-Probe (Versuch 111-109) waren wieder alle Au-Partikel von einer Ag-Schicht ummantelt. Zusätzlich hatten sich erneut viele kleine Ag-Partikel gebildet. Bei der Abscheidung auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Versuch 111-48) und  $\text{TiO}_2$  (111-47) lagerte sich der Ag-Komplex bevorzugt an die Oberfläche der Au-Partikel an. In der Abbildung 4.38 (links) ist ein typisches HAADF-Bild mit core/shell-Partikeln der konsekutiven Abscheidung von Au und Ag auf  $\text{TiO}_2$  zu sehen. Auf dem vergrößerten Bildausschnitt (rechts) ist die aufgewachsene 3-5 nm dicke Ag-Schicht deutlich erkennbar. Zudem waren um die großen Au-Partikel viele sehr kleine Metallpartikel entstanden. Nach der reinen Au-Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  waren diese Partikel, die 2-5 nm groß waren noch nicht vorhanden. Dieser erhöhte Anteil kleiner Partikel führte zu einer bimodalen PGV (vgl. Abbildung 4.39).



**Abbildung 4.39:** PGV der Systeme Au/ $\text{TiO}_2$  (Versuch 47) und AuAg/ $\text{TiO}_2$  (Versuch 111-47).  
 ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $S_b^{ges}(111) = 1,4 \text{ m}^2$ )

Der  $x_{50,0}$  des Systems Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Versuch 48) vergrößerte sich ebenfalls durch die Ag-Abscheidung um etwa 2 nm, was sich in einer zu größeren Durchmessern verschobenen PGV zeigte (s. Abbildung C.14 im Anhang C.5.4). Die Vermutung, dass elementares Au die Reduktion des Ag(cod)(hfac) katalysiert wurde durch die gefundenen core/shell-Strukturen und durch die Anlagerung von monometallischen Partikeln in deren Nähe bekräftigt.

#### 4.4.1 Ergebnisse der UV/Vis-Analyse

Au-Nanopartikel weisen ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 510 und 550 nm auf. Dieser Effekt wird als Oberflächenplasmon bezeichnet, eine elektronische Wechselwirkung von Metallnanopartikeln mit elektromagnetischer Strahlung (Hubenthal et al., 2005). Die zur Absorption nötige Resonanzbedingung ist erfüllt, wenn die Frequenz des eingestrahnten Lichts mit der Schwingung ungebundener Leitungselektronen koppelt. Die spektrale Position des Plasmons hängt von der Partikelgröße und im Falle bimetallischer Nanopartikel von deren Zusammensetzung ab (Link und El-Sayed, 1999b), (Link und El-Sayed, 1999a), (Haiss et al., 2007). Mit abnehmender Partikelgröße oder mit zunehmendem Ag-Gehalt verschiebt sich die Position des Au-Plasmons zu kürzeren Wellenlängen.

**Tabelle 4.6:** Plasmon-Positionen der monometallischen Au- und bimetallischen AuAg-Abscheidung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und  $\beta$ -CD.

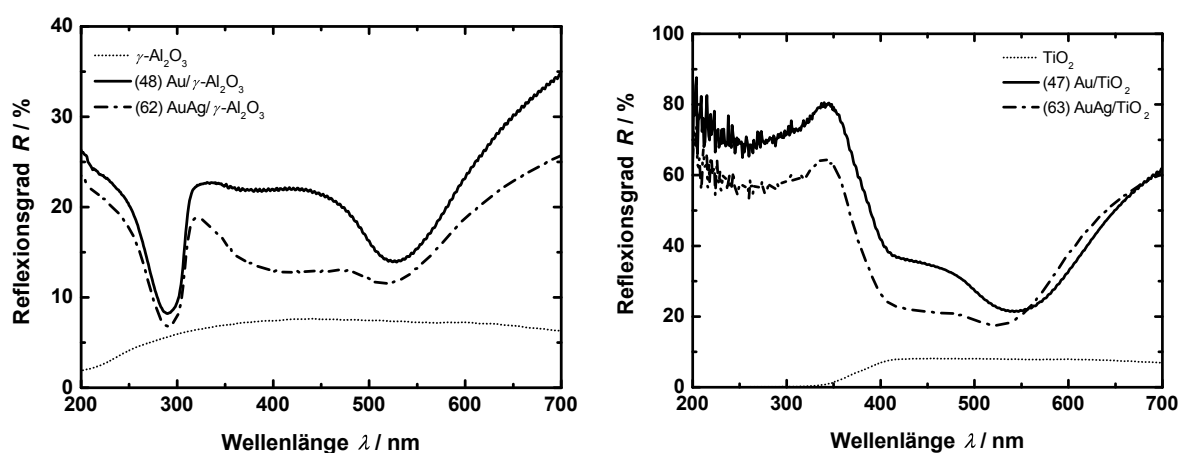
Probe	$x_{50,0}$ nm	Plasmon $\lambda$ / nm	
		Ag	Au
(48) Au/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,3	-	530
(62) AuAg/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,8	400-420	525
(47) Au/TiO <sub>2</sub>	20,8	-	545
(63) AuAg/TiO <sub>2</sub>	27,8	425-450	525
(93) Au/ $\beta$ -CD	25,5	-	541
(94) AuAg/ $\beta$ -CD-kon.	17,0	410	(515)
(104) AuAg/ $\beta$ -CD-sim.	9,6	-	515

In Tabelle 4.6 findet sich eine Auflistung aller DRS-Analysen und der ermittelten Plasmon-Positionen. Bis auf die Au-Abscheidung auf  $\beta$ -CD (Versuch 93), bei welcher sehr unterschiedliche Partikelgrößen und deshalb eine bimodale PGV gefunden wurde (vgl. Abbildung 4.16), konnten die Plasmon-Positionen der mittleren Au-Nanopartikelgröße zugeordnet werden.

Die DRS der Au- und der simultanen AuAg-Abscheidung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> sind in Abbildung 4.40 dargestellt. Zur Hintergrundkorrektur wurden die reinen, weißen Trägermaterialien verwendet. Im System Au/TiO<sub>2</sub> wurde eine mittlere Partikelgröße von  $x_{50,0} = 20,8$  nm gefunden (s. Abschnitt 4.1.3).



Der Plasmon trat bei einer Wellenlänge von 545 nm auf (vgl. Abbildung 4.40 (rechts)). Die Resonanzbedingung war in den DRS-Analysen des Systems Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welches einen  $x_{50,0}$  von 11,3 nm aufwies bei einer kürzeren Wellenlänge von 530 nm erfüllt (vgl. Abbildung 4.40 (links)). Die Reflexionsspektren von Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen ein Minimum bei 292 nm (vgl. Abbildung 4.40 (links)). Das Minimum kann durch die Reaktion der Au(acac)Me<sub>2</sub>-Komplexe mit freien Al<sup>3+</sup>-Stellen und Hydroxy-Gruppen der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche zu {Al}-acac-Verbindungen, die mit dem eingestrahlt Licht bei 292 nm interagieren, erklärt werden (Guzman und Gates, 2003). Die Absorptionsbande bei 292 nm trat beim System AuAg/TiO<sub>2</sub> nicht auf, da die TiO<sub>2</sub>-Oberfläche nicht hydroxyliert ist und der acac-Ligand folglich nicht an die Substratoberfläche binden kann.



**Abbildung 4.40:** DRS der monometallischen Au und der simultanen AuAg-Abscheidung auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (links) und TiO<sub>2</sub> (rechts).

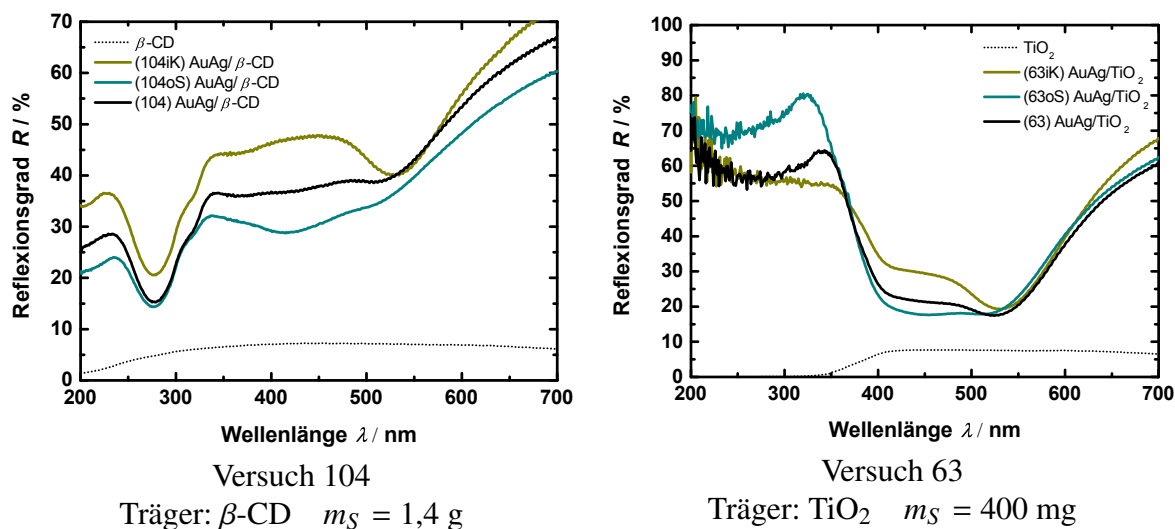
( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32$  mg, Mol.Ver. = 1:1)

Die simultane, bimetallische Abscheidung von Au und Ag auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte ähnliche Metallgehalte und Nanopartikelstrukturen wie das System AuAg/TiO<sub>2</sub> (s. Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2). In den DRS-Analysen von AuAg/TiO<sub>2</sub> und AuAg/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trat der Au-Plasmon bei 525 nm auf. Der Ag-Plasmon war in beiden Abscheidesystemen sehr breit. Er lag zwischen 400 und 450 nm, überlappte sehr stark mit dem Au-Plasmon und war besonders im System AuAg/TiO<sub>2</sub> kaum erkennbar.

Link und El-Sayed dokumentierten, dass es aufgrund der homogenen Legierungsbildung von AuAg-Nanopartikeln bei der DRS zum Auftreten einer einzigen Resonanz-Bande kommt. Diese liegt je nach Zusammensetzung zwischen der Bande für Au und jener für Ag (Link und El-Sayed, 1999b). Die Absorptionsbanden waren nicht deutlich voneinander getrennt wie es bei Au<sub>core</sub>Ag<sub>shell</sub>-Nanopartikeln der Fall gewesen wäre (Ah et al., 2001). Wären die Partikel homogen legiert, träte folglich nur eine einzige Bande zwischen der Au und derjenigen von Ag auf.

In den EDXS-Linescan-Analysen konnten jedoch neben den bimetallichen „core/shell“-Strukturen auch monometallische Au-Partikel auf den Substraten gefunden werden. Der stärker ausgeprägte Au-Plasmon der simultanen, bimetallichen AuAg-Abscheidung konnte daher neben dem höheren Au-Gehalt der Partikel mit symmetrischem oder asymmetrischem Goldkern und der intermetallischen  $\text{Au}_3\text{Ag}$ -Phase auch auf das Vorhandensein von monometallischen Au-Partikeln zurückgeführt werden.

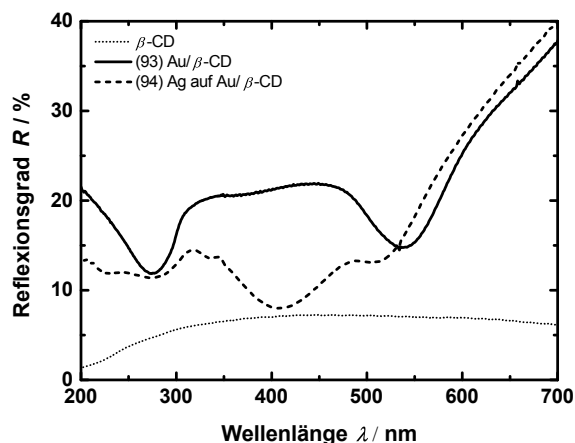
Die DRS-Analysen der bimetallichen Proben bestätigten die Ergebnisse aus den ICP-OES-Analysen, der inhomogenen Zusammensetzung der SFRD-Proben (vgl. Abschnitt 4.3.1). Von den AuAg-Abscheidungen auf  $\beta$ -CD (Versuch 104) und  $\text{TiO}_2$  (Versuch 63) wurden Proben des inneren Kerns, der obersten Schicht und der gesamten Mischung mittels DRS untersucht. Der innere Kern der Probe enthielt jeweils einen höheren Au- und die oberste Schicht einen höheren Ag-Anteil (vgl. Abbildung 4.41). Folglich drang der Ag-Komplex im Falle der simultanen, bimetallichen SFRD kaum bis in den inneren Kern der Probe vor, sondern schied sich verstärkt an die oberste Schicht der Probe (vgl. Abbildung 4.30). In den DRS-Analysen der simultanen AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD war der Ag-Plasmon bei  $\lambda = 410$  nm nur im Spektrum der obersten Schicht aufgrund des höheren Ag-Gehaltes erkennbar. Im Gegensatz dazu trat der Au-Plasmon nur im Spektrum des inneren Kerns der Probe (104iK) auf. Im Spektrum der gesamten Probe (104) überlagerten sich die Banden und die beiden Plasmonen waren nicht mehr unterscheidbar (s. Abbildung 4.41).



**Abbildung 4.41:** DRS der simultanen AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD (Versuch 104) (links) und  $\text{TiO}_2$  (Versuch 63) (rechts). ( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32$  mg, Mol.Ver. = 1:1)

Das Extremum bei 277 nm kommt durch den Einschluss des acac-Liganden in  $\beta$ -CD zustande (Ventimiglia und Motta, 2011). Diese Absorptionsbande trat bei den DRS-Analysen der

monometallischen Au und der simultanen, bimetallichen AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD auf. In der konsekutiven Abscheidung von Ag auf Au/ $\beta$ -CD (Versuch 94) war die Bande nicht mehr vorhanden. Die eingelagerten acac-Liganden wurden vermutlich durch die erneute Zugabe von  $H_2$  reduziert.



**Abbildung 4.42:** DRS der konsekutiven AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD.

( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S(93) = 1,0$  g,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg,  
 $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32$  mg, Mol.Ver. = 1:1)

In der Abbildung 4.42 sind die DRS-Analysen der Systeme Au/ $\beta$ -CD (Versuch 93) und AuAg/ $\beta$ -CD (Versuch 94) dargestellt. Im Gegensatz zu Versuch 104 war die gesamte Probe in der konsekutiven Abscheidung auf  $\beta$ -CD (Versuch 94) nach erfolgter Ag-Abscheidung braun gefärbt. Ein Grund für das vollständige Durchdringen der Probenschüttung könnte das Vorhandensein von elementaren Au-Partikeln sein, an welchen sich der Ag(cod)(hfac)-Komplex bevorzugt anlagerte (vgl. Abschnitt 4.4). Nach der Ag-Abscheidung waren die Au-Partikel von einer dünnen Ag-Schicht umgeben (vgl. Abbildung 4.35 im Abschnitt 4.4).

Im Spektrum des Versuchs 94 war eine ausgeprägte Ag-Bande bei 410 nm zu sehen. Neben dieser war eine schwache Au-Bande bei etwa 515 nm erkennbar. Ah et al. berichteten von zwei deutlich voneinander getrennten Plasmon-Banden in DRS-Analysen von  $\text{Au}_{\text{core}}\text{Ag}_{\text{shell}}$ -Nanorods, die unterschiedlich dicke Außenschichten von Ag aufwiesen (Ah et al., 2001). Mit zunehmender Dicke der Ag-Schicht verringerte sich die Intensität des Au-Plasmons und verschob sich zu kleineren Wellenlängen (siehe auch (Mallik et al., 2001)). Da die Ag-Schicht der Partikel in Versuch 94 relativ dünn war, konnte der Goldcharakter des Kerns immer noch durch das eingestrahelte Licht angeregt und detektiert werden. Das Vorhandensein von vielen monometallischen Ag-Partikeln erklärt die deutlich stärker ausgeprägte Ag-Bande.

## 4.5 Abscheidung von Au und Fe

Als weitere bimetallische Systeme wurden die Kombinationen aus  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  und den zwei Fe-Komplexen,  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  und  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  untersucht. Der Hauptfokus lag hierbei auf der Ermittlung geeigneter Prozessparameter zur Herstellung magnetischer AuFe-Nanopartikel. Auch hier beeinflusste elementares Au die Reduktion des Fe-Komplexes positiv. Die monometallische Fe-Abscheidung war dagegen nicht erfolgreich (vgl. Anhang C.4). Die beiden Fe-Komplexe wurden wegen ihrer hohen Löslichkeit in  $\text{scCO}_2$  ausgewählt (s. Tabelle 2.2), wobei sich  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  etwas schlechter löst als  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ . In den ersten Abscheidungen wurde  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  verwendet. Ein erfolgreiches Abscheidebeispiel ist Versuch 92. Das molare Verhältnis der beiden Metallkomplexe lag bei  $\frac{n_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2}}{n_{\text{Fe}(\text{acac})_3}} = \frac{2}{1}$ . Durch den größeren Au-Gehalt unterschied sich die Probe farblich sehr stark von den anderen vorgestellten SFRD-Produkten. Fotos der Produkte sind in Abbildung 4.43 dargestellt. In weitergehenden Untersuchungen wurde statt des  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  der besser lösliche Fe-Komplex  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  verwendet. Der Au-Gehalt sollte reduziert und die zur vollständigen Reduktion nötige Mindestmenge an Au-Komplex ermittelt werden. Aus dieser Messreihe werden die Ergebnisse des Versuchs 102 und zwei Abscheidungen aus der Arbeit von Güldenpfennig AG03 und AG06 vorgestellt (Güldenpfennig, 2014).

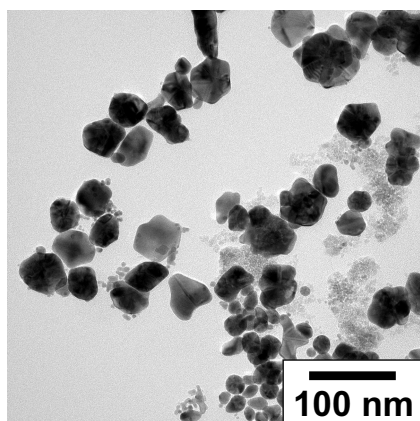
Für die simultane, bimetallische AuFe-Abscheidung haben sich Prozessbedingungen von 373 K, 15,5 MPa und eine Reduktionszeit von 7 h als geeignet erwiesen (s. Anhang C.6). Das kleinste Stoffmengenverhältnis der Metallkomplexe, bei welchem alle Komplex-Moleküle reduziert wurden, belief sich auf  $\frac{n_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2}}{n_{\text{Fe}(\text{thd})_3}} = \frac{1}{2}$ . Alle Versuchsbedingungen und erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle C.9 im Anhang C.1 angeführt.



**Abbildung 4.43:** Fotos der Proben nach der simultanen, bimetallischen AuFe-Abscheidung. (v.l.n.r.) Versuch 92, 102, AG03 und AG06. ( $T = 373 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ , weitere Prozessbedingungen finden sich in Tabelle C.9 im Anhang C.1)

Durch die Abscheidung verfärbte sich das weiße Trägermaterial  $\beta$ -CD lila-blau bis schwarz. Die lila-blaue Farbe bestätigte die Abscheidung von Au-Nanopartikeln. Die schwarze Einfärbung der obersten Schicht deutete auf die Entstehung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hin (vgl. Abbildung 4.43). Das Produkt der bimetallic Abscheidung auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  war inhomogen gefärbt. Der innere Kern war gelblich und die oberste Schicht der Probenschüttung lila-schwarz eingefärbt. Die unterschiedliche Einfärbung der AG06-Probe lässt erneut auf verschiedene Abscheideverhalten der Komplexe an  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei den gegebenen Prozessbedingungen schließen. Da die Schwarzfärbung hauptsächlich in der obersten Schicht der Probenschüttung auftrat, monometallische Abscheideexperimente mit  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  und  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferten (vgl. Anhang C.4) und der innere Kern der Probenschüttung gelblich gefärbt war, wurde vermutet, dass die Fe-Komplexe nur in Kontakt mit elementarem Au zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (schwarz) reagieren, ansonsten zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (gelb).

Die Oberfläche des  $\beta$ -CD und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  war jeweils zu klein, um alle Komplex-Moleküle aufnehmen zu können, weswegen sie sich zusätzlich auf den Probeschalen und der Reaktorwand abschieden und dort reduziert wurden. Die Probeschale II war nach allen AuFe-Abscheidungen auf  $\beta$ -CD orange-golden beschichtet (s. Abbildung 4.43). Diese Beschichtung konnte durch alleiniges Reinigen mit Aceton nicht entfernt werden. Erst die mechanische Feinreinigung befreite die Probeschalen von der rötlichen Verfärbung. Vermutlich handelte es sich hier um  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Auf den TEM-Bildern der Versuche 92, 102 und AG03 waren große, helle Partikelstrukturen erkennbar, auf welchen kleine, dunkle Nanopartikel abgeschieden waren. Bei den hellen Partikelstrukturen handelte es sich nicht, wie zunächst vermutet, um  $\beta$ -CD. Dieses wird bei der TEM-Probenvorbereitung aufgelöst und ist anschließend auf TEM-Bildern meist nicht mehr zu entdecken.

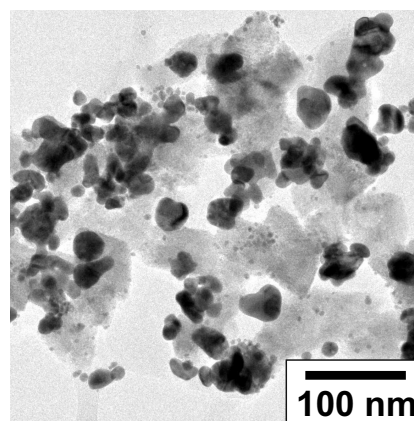


Versuch 92

$$c_P = 2,1 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1} \quad m_S = 1,0 \text{ g}$$

$$m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25 \text{ mg}$$

$$m_P(\text{Fe}(\text{acac})_3) = 14 \text{ mg}$$



Versuch 102

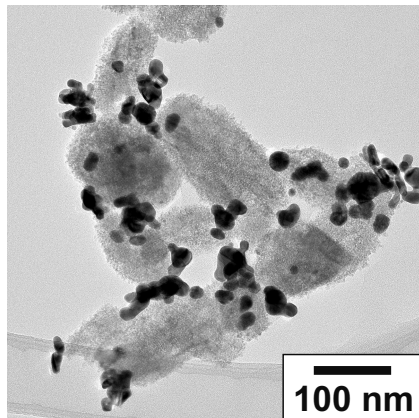
$$c_P = 2,6 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1} \quad m_S = 1,0 \text{ g}$$

$$m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25 \text{ mg}$$

$$m_P(\text{Fe}(\text{thd})_3) = 23 \text{ mg}$$

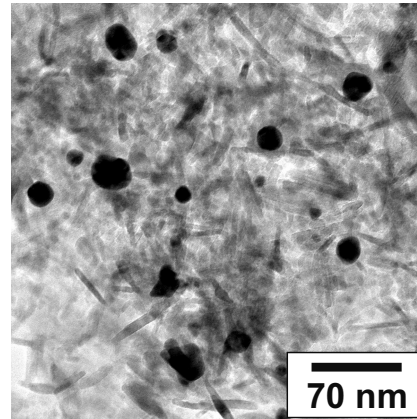
**Abbildung 4.44:** Typische TEM-Bilder der AuFe-Abscheidung auf  $\beta$ -CD.

$$(T = 373 \text{ K}, p = 15,5 \text{ MPa}, m_S = 1,0 \text{ g})$$



Versuch AG03

$c_P = 6,6 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$     $m_S = 1,0 \text{ g}$   
 $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25 \text{ mg}$   
 $m_P(\text{Fe}(\text{thd})_3) = 93 \text{ mg}$

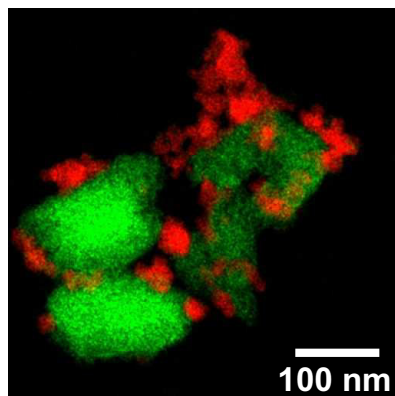


Versuch AG06

$c_P = 6,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$     $m_S = 400 \text{ mg}$   
 $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25 \text{ mg}$   
 $m_P(\text{Fe}(\text{thd})_3) = 93 \text{ mg}$

**Abbildung 4.45:** Typisches TEM-Bild der AuFe-Abscheidung auf  $\beta$ -CD (links) und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (rechts).  
 ( $T = 373 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ )

In den Abbildungen 4.44 und 4.45 sind insgesamt vier typische TEM-Bilder der Produkte dargestellt. Die Zusammensetzung der entstandenen Nanopartikel von Versuch AG03 (Abbildung 4.45 (links)) wurde mittels EDX-Analysen untersucht. In Abbildung 4.46 ist ein typisches HAADF-Bild dieser Untersuchung gezeigt. Die Au-Atome werden in rot, Fe-Atome in grün und O-Atome in gelb dargestellt. Aufgrund der Reaktivität von elementarem Fe liegen die Partikel vorwiegend in oxidischer Form vor. Die HAADF-Bilder zeigen, dass alle Au-Partikel an die Oberfläche großer, „wolken“-artiger Eisenoxid-Strukturen gebunden sind.



Versuch	AG03
$T / \text{K}$	373
$p / \text{MPa}$	15,5
$m_S / \text{g}$	1,0
$m_P / \text{mg}$	
Au(acac)Me <sub>2</sub>	2
Fe(acac) <sub>3</sub>	93
$c_P / \text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$	6,6
Mol.Ver. [Au:Fe]	1:2

**Abbildung 4.46:** Eingefärbtes HAADF-Bild der AuFe-Abscheidung auf  $\beta$ -CD (Versuch AG03);  
 Au = rot, Fe = grün, O = gelb.

Es konnten keine bimetallic bzw. intermetallischen Nanopartikelstrukturen gefunden werden. Die auf dem Eisenoxid abgeschiedenen Au-Partikel wiesen Durchmesser zwischen 3,4 und 33,8 nm in einer breiten PGV von  $\Delta = 0,9$  auf. Die entstandenen Strukturen aus Eisenoxid, die

hier als Trägermaterial fungieren, scheinen Zusammenschlüsse vieler kleiner oxidischer Nanopartikel zu sein. Auf einigen TEM-Bildern konnten Agglomerate von mehreren hundert nm Durchmesser gefunden werden. Das EDX-Spektrum zu Abbildung 4.46 ist im Anhang C.6.1 zu finden. Leider konnte mittels EDX nicht ermittelt werden, ob es sich bei dem gebildeten Eisenoxid um  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  handelte. Elementares Au kann die Reduktion des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  katalysieren (Munteanu et al., 1997), sodass in den Abscheidungen auf  $\beta$ -CD vermutlich überwiegend  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gebildet wurde. Die Proben waren zudem nur an den Stellen schwarz gefärbt, an denen Au-Partikel entstanden waren (vgl. Abbildung 4.43). In der Versuchsreihe hat sich weiterhin gezeigt, dass der Au-Gehalt im Reaktor die Reduktion der Fe-Komplexe positiv beeinflusste (Güldenpfennig, 2014). Bei einer hohen  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ -Einwaage  $\frac{n_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2}}{n_{\text{Fe}(\text{thd})_3}} < 0,5$  war die Reduktion trotz des Vorhandenseins des Au-Komplexes unvollständig (s. Anhang C.6). Bei dem Stoffmengenverhältnis von  $\frac{n_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2}}{n_{\text{Fe}(\text{thd})_3}} \geq 0,5$  war eine Dauer von 7 h ausreichend zur Reduktion der eingewogenen Precursormenge zu metallischen Nanopartikeln.

#### 4.5.1 Messung der magnetischen Eigenschaften

Die Magnetisierung der SFRD-Produkte aus der bimetalischen Abscheidung von Au und Fe auf  $\beta$ -CD wurde anhand von Hysteresekurven ermittelt (vgl. Abbildung B.1). Diese wurden persönlich mit einem Alternating Gradient Magnetometer (AGM) aufgenommen (s. Abschnitt 3.5.1). Als Maß für die Magnetisierung wurde die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  herangezogen. Nicht alle Proben zeigten magnetische Eigenschaften. Die Ergebnisse erfolgreicher Messungen der Systeme AuFe/ $\beta$ -CD finden sich in Tabelle 4.7. Versuch AG03 zeigte die größere Magnetisierung als Versuch 102. Ein naheliegender Grund könnte die höhere  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ -Einwaage sein, die zur Bildung größerer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel führte. Die TEM-Bilder der Versuche AG03 und 102 aus Abbildung 4.44 bestätigen diese Vermutung. Auf dem TEM-Bild von Versuch 102 sind deutlich weniger und viel kleinere  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel zu erkennen, als auf dem Bild von AG03.

**Tabelle 4.7:** Magnetisierung  $M_S$  der SFRD-Produkte aus der Abscheidung von  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  und  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  auf  $\beta$ -CD. ( $T = 373 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ )

Probe	$m_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2}$ mg	$m_{\text{Fe}(\text{thd})_3}$ mg	$\frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Fe}}}$ $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_S$ $\text{mA} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$
102	24,88	23,15	2:1	45,8
AG03	25,01	92,63	1:2	120,0

Die in der Literatur angegebene Magnetisierung von sehr kleinen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln liegt bei  $30 - 60 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (Sato et al., 1987). Wegen der sehr geringen und inhomogenen Beladung des Trägermaterials konnte nur eine sehr kleine Magnetisierung der Produkte gemessen werden, die im Fehlerbereich des AGM lag (vgl. Abschnitt 3.5.1) und deshalb kritisch betrachtet

werden muss. In den Experimenten hat sich gezeigt, dass der Metallgehalt des  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  mit nur 9,2 % zu gering ist, um mit einer moderaten Einwaage einen ausreichenden Metallgehalt des Produktes zu erreichen. Gegenstand weiterführender Arbeiten sollte das Finden eines geeigneten Fe-Komplexes mit höherem Metallgehalt ( $X \geq 50 \%$ ) sein, welcher sich gut im  $\text{scCO}_2$  löst und durch  $\text{H}_2$  leicht reduziert werden kann.

## 4.6 Ergebnisse der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität von mono- und bimetallicen SFRD-Produkten erfolgte in der katalytischen Oxidationsreaktion von CO zu CO<sub>2</sub> (s. Abschnitt 2.7). Hierfür wurden ausgewählte Proben der Au-, AuAg- und AuFe-Abscheidung auf den oxidischen Trägermaterialien  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  verwendet. Die Vorbereitung der Katalysatoren und die Tests erfolgten persönlich am Institut für Technische Chemie und Polymerchemie des KIT. Die Vorgehensweise ist im Anhang D.3 beschrieben.

Der Gasstrom  $\dot{V} = 500 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1}$ , welcher über den Katalysator geleitet wurde, bestand aus den Teilvolumenströmen  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 440 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1}$ ,  $\dot{V}_{\text{O}_2} = 50 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1}$  und  $\dot{V}_{\text{CO}} = 10 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1}$ . Die Proben wurden vor jedem Versuch über 30 Min in einem reinen  $\text{N}_2$ -Volumenstrom von  $300 \text{ mL} \cdot \text{Min}^{-1}$  bei 573 K ausgeheizt. Dadurch wurden die Metallnanopartikel von angelagerten organischen Verunreinigungen und CO<sub>2</sub> aus der Luft befreit (vgl. Anhang D.3).

Die SFRD-Produkte zeigten in bereits dokumentierten Untersuchungen sehr großes katalytisches Potential. In der Arbeit von Garrido et al. wurde von einem verbesserten katalytischen Verhalten von SFRD-Produkten berichtet (Garrido et al., 2008). Hier wurden Pt-Partikel auf keramische Aluminiumoxid-Schwammstrukturen, die mit Zinnoxid beschichtet waren, aufgebracht und in der PROX von CO getestet. Es zeigte sich, dass der nasschemisch beschichtete Referenzkatalysator mit einer mittleren Partikelgröße von 5,6 nm eine schlechtere Aktivität aufwies als die mittels SFRD beschichteten. Als Gründe wurden der kleinere mittlere Durchmesser von 3,2 nm und die hohe Reinheit der Pt-Partikel angegeben.

Die SFRD-Produkte der vorliegenden Arbeit wurden bezüglich einer Anwendung als Katalysatoren noch nicht optimiert. Sie schneiden im Vergleich mit herkömmlich hergestellten goldhaltigen Katalysatoren weniger gut ab. Aus zeitlichen Gründen wurden nur 2-3 Testläufe bei allen Proben durchgeführt. Nur die Probe AuAg/SiO<sub>2</sub> wurde wegen der besonderen Partikelstruktur in insgesamt fünf Versuchen getestet (s. Anhang D.3.2).

Bei allen Versuchen konnte CO zu CO<sub>2</sub> umgesetzt werden. In Tabelle 4.8 sind die Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen zusammengefasst. Die monometallische Au/TiO<sub>2</sub>-Probe und die bimetallicen Proben AuAg/SiO<sub>2</sub> und AuFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lieferten hohe Umsätze bei Temperaturen unter 473 K.



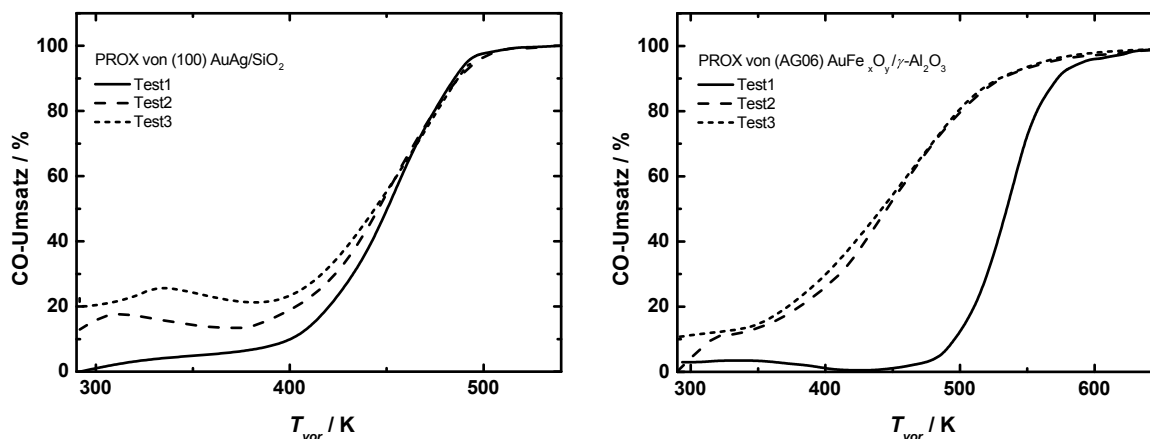
**Tabelle 4.8:** Zusammengefasste Ergebnisse der Katalysetestes mono- und bimetallischer SFRD-Produkte.

Probe	V.- Nr.	$x_{50,0}$ nm	Test 1	Test 2	Test 3
			T <sub>50</sub> K	T <sub>50</sub> K	T <sub>50</sub> K
Au/TiO <sub>2</sub>	47	20,8	573 <sup>a</sup>	445	k.M.
Au/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	11,3	591	579	k.M.
AuAg/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	20,5	475	516	539
AuAg/SiO <sub>2</sub>	100	13,1	451	446	446
AuFe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AG06	17,4	535	446	442

<sup>a</sup>ohne vorheriges Ausheizen

Dies wurde auf das Vorhandensein sehr kleiner Au-Partikel auf TiO<sub>2</sub> (s. Abschnitt 4.1.3), kleiner AuAg-Nanostrukturen innerhalb der Poren des SiO<sub>2</sub> (s. Abschnitt 4.3.2) und das Vorhandensein von Fe bzw. Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> zurückgeführt. Die AuAg/TiO<sub>2</sub>-Probe wurde aufgrund der sehr großen bimetallischen Partikel nicht getestet. Sehr kleine Au-Partikel, die auf TiO<sub>2</sub> abgeschieden sind zeigen für gewöhnlich bereits bei Raumtemperatur und einem geringen Metallgehalt <3 Gew.-% eine sehr große katalytische Aktivität (Bamwenda et al., 1997), (Kipnis, 2014), (Steyn et al., 2008). Kipnis vergleicht die Aktivität unterschiedlich hergestellter Katalysatoren miteinander und bewertet sie hinsichtlich ihrer Partikelgröße und des Metallgehalts. Die SFRD-Probe Au/TiO<sub>2</sub> schneidet mit einem  $x_{50,0} = 20,8$  nm und einem Metallgehalt von 3,2 Gew.-% mit einer T<sub>50</sub> von 445 K ebenso gut ab, wie ein von Kipnis vorgestellter, photochemisch abgeschiedener Au-Katalysator mit einer mittleren Partikelgröße von 6 nm und einem Metallgehalt von 3,6 Gew.-% (Kipnis, 2014). Verglichen mit einem nasschemisch hergestellten Au-Katalysator mit 3,1 Gew.-% Au, der eine T<sub>50</sub> von 235 K aufweist (Kipnis, 2014), schneidet der überkritisch hergestellte Katalysator jedoch deutlich schlechter ab.

Die Probe AuAg/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erlitt bereits nach dem ersten Versuch erkennbare Aktivitätsverluste. Im ersten Durchlauf konnte CO noch zu 100 % umgesetzt werden, im zweiten waren es 95 % und im dritten nur noch 88 %. Dieser starke Aktivitätsverlust kann mit einem Zusammensinken der Partikel oder der Katalysatorvergiftung durch die Anlagerung von CO<sub>2</sub> erklärt werden (Ruckenstein und Pulvermacher, 1973b).



**Abbildung 4.47:** Ergebnisse der CO-Oxidation von ausgewählten Proben der AuAg/SiO<sub>2</sub>- (links) und AuFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abscheidung (rechts).

In Abbildung 4.47 sind die CO-Umsätze der AuAg/SiO<sub>2</sub>- (Versuch 100) und der AuFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe (Versuch AG06) in Abhängigkeit der Temperatur exemplarisch dargestellt. Die Diagramme der anderen Versuche befinden sich im Anhang D.3. Die  $T_{50}$  lag bei der AuAg/SiO<sub>2</sub>-Probe (s. Abbildung 4.47 (links)) im ersten Versuch bei 451 K und sank im zweiten Testlauf auf 445 K ab. Nach dem ersten Versuch verbesserte sich der CO-Umsatz bei Raumtemperatur in den folgenden Testläufen um bis zu 20 %. Aufgrund der ungewöhnlichen Nanopartikelstruktur wurde diese Probe in weiteren Testläufen untersucht. Dabei stieg die  $T_{50}$  nicht über 445 K (s. Anhang D.3.2). Die sehr gute Stabilität der AuAg/SiO<sub>2</sub>-Probe konnte auf die Struktur des Trägermaterials zurückgeführt werden. Innerhalb der Poren des MCM-41 waren die kleinen, dort immobilisierten AuAg-Partikel vor einem Zusammensintern bewahrt. Die Zusammensetzung von Au<sub>4</sub>Ag und die Größe der bimetallic Nanostrukturen war vermutlich für die katalytische Aktivität der Probe verantwortlich. Wang et al. testeten das katalytische Verhalten von Au/SiO<sub>2</sub>(MCM-41) und AuAg/SiO<sub>2</sub>(MCM-41) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen von 8:1, 3:1 und 1:1 (Wang et al., 2005). Die reinen Au-Partikel hatten einen mittleren Durchmesser von 6,7 nm. Die bimetallic Partikel waren homogen legiert und deutlich größer als die monometallic Au-Partikel. In den Poren des MCM-41 hatten sich hier keine Nanostrukturen gebildet. Die Proben mit der Zusammensetzung 5:1, 3:1 und 1:1 wiesen mittlere Partikeldurchmesser von 21,4, 24,1 und 52,3 nm auf. In den katalytischen Tests wurde ein Gasstrom aus 1 % CO, 4 % O<sub>2</sub> und 60 % H<sub>2</sub> verwendet. Es zeigte sich, dass der CO-Umsatz mit dem reinen Au-Katalysator bei 303 K schon bei 4 % lag und durch die Zugabe von H<sub>2</sub> auf 9 % anstieg. Die Zugabe von H<sub>2</sub> führte zu einer Aktivitätssteigerung des reinen Au-Katalysators. Der AuAg-Katalysator war dagegen bei 303 K ohne H<sub>2</sub> mit einer CO-Umsatzrate von 100 % bereits äußerst aktiv. Die Zugabe von H<sub>2</sub> verschlechterte den Umsatz und führte zur irreversiblen Vergiftung des Katalysators. Die Zusammensetzung 3:1 zeigte hierbei die höchste Aktivität. Mit zunehmendem oder abnehmendem Au-Gehalt sank die Aktivität ab.

Die AuAg/SiO<sub>2</sub>-Probe der vorliegenden Arbeit zeigte eine CO-Umsatzrate von bis zu 20 % bei 303 K. Sie war trotz der geringeren Partikelgröße deutlich weniger aktiv als die AuAg/MCM-41-Probe von Wang et al.. Dies entspricht einem Ergebnis von Wang et al., die keinen Zusammenhang der Partikelgröße mit der Aktivität der Katalysatoren feststellten. Im Unterschied zu den homogen legierten AuAg-Nanopartikeln von Wang et al. waren die Partikelstrukturen der vorliegenden Arbeit hauptsächlich „core/shell“-ähnlich. Dieser strukturelle Unterschied kann die deutlich geringere Aktivität der Probe erklären. Außerdem geben Wang et al. einen Metallgehalt ihrer Probe von 8 Gew.-% an, der mehr als doppelt so groß ist wie der Metallgehalt des SFRD-Produktes von 3,4 Gew.-%. Die katalytische Aktivität wird nicht nur durch die Partikelgröße und -struktur sondern auch vom Metallgehalt des Katalysators bestimmt (Kipnis, 2014).

Die AuFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe zeigte ebenso eine gute katalytische Aktivität. Mit ihr wurden neben dem ersten Testlauf zwei weitere Versuche durchgeführt. In der Abbildung 4.47 (rechts) sind die Verläufe des CO-Umsatzes dargestellt. Die T<sub>50</sub> des ersten Versuchs lag bei einer sehr hohen Temperatur von 535 K. Beide Wiederholungen zeigten einen zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Verlauf des CO-Umsatzes. Die T<sub>50</sub> lag hier bei 446 bzw. 442 K. Die katalytische Aktivität des AuFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators verstärkte sich durch die Zugabe von O<sub>2</sub> in den Gasstrom. Eine derart starke Verbesserung der Aktivität konnte weder bei den Katalysatoren mit reinen Au- noch bei jenen mit bimetalischen AuAg-Partikeln auf γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beobachtet werden (s. Anhang D.3). Denkbare Gründe für die gute Aktivität sind, dass vorhandenes Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch CO zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduziert wird (Viswanath et al., 1976) und dass elementares Au die Reaktion von Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup> katalysiert (Jimenez-Lam et al., 2011). Verglichen mit einem nasschemisch hergestellten Au/FeO<sub>x</sub>-Katalysator mit einem Metallgehalt von 1,22 Gew.-% (Liu et al., 2010) und einer T<sub>50</sub> von etwa 273 K schneidet der vorgestellte eisenhaltige SFRD-Katalysator mit einem Au-Gehalt von 2,5 Gew.-% und einer T<sub>50</sub> von 442 K weniger gut ab. Die Au-Partikelgröße des AG06 lag bei 17,4 nm. Eine kleinere Au-Partikelgröße könnte eine Verbesserung der katalytischen Aktivität bewirken.

Die vorgestellten Katalysatoren stellen, trotz der relativ hohen T<sub>50</sub>-Werte vielversprechende Kandidaten für die CO-Oxidation dar. Mit beiden vorgestellten Katalysatoren wurden 99-100 % des zugegebenen CO zu CO<sub>2</sub> umgesetzt. Die anderen untersuchten Proben zeigten ebenfalls katalytische Aktivität, jedoch war hier entweder die Stabilität der Katalysatoren geringer oder die T<sub>50</sub> sehr hoch (vgl. Anhang D.3). Eine Korrelation der Partikelgröße mit dem CO-Umsatz konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Die gute Stabilität des AuAg/SiO<sub>2</sub>-Katalysators konnte auf die Struktur des MCM-41 und die in den Poren immobilisierten AuAg-Partikel zurückgeführt werden.

Diese ersten vorgestellten Ergebnisse sollen das katalytische Potential dieser SFRD-Produkte lediglich andeuten. Sie sind für eine Anwendung als Katalysatoren, wie bereits erwähnt, noch nicht optimiert. Die katalytische Aktivität könnte durch eine homogene Legierung der AuAg-Partikel und einer Verkleinerung der Partikeldurchmesser gesteigert werden.

## 4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse bimetallischer Abscheidungen

In der simultanen Abscheidung von Au und Ag auf den Trägermaterialien  $\beta$ -CD, BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> wurden „core/shell“-Strukturen mit einem Goldkern und einer intermetallischen Phase unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Die Partikelgrößen zeigten dieselben substratspezifischen Tendenzen wie die monometallischen Au-Abscheidungen.

Die mithilfe von EDXS-Linescan-Analysen einzelner Nanopartikel gefundenen Strukturen hatten meist einen Goldkern, welcher von einer intermetallischen Phase der mittleren Zusammensetzung Au<sub>3</sub>Ag umgeben war. Neben diesen Strukturen konnten auch durchlegierte Nanopartikel und monometallische Au- und Ag-Partikel gefunden werden. UV/Vis-Analysen der SFRD-Produkte bestätigten die ermittelten Strukturen.

Da die bimetallischen Nanopartikel hauptsächlich Goldkerne enthielten, ließ sich annehmen, dass zunächst der Au- und anschließend der Ag-Komplex reduziert wurde, wobei das elementare Au die Reduktion des Ag-Komplexes positiv beeinflusst haben könnte. Um dieser Vermutung nachzugehen wurden konsekutive Abscheidungen von Au und Ag durchgeführt. Drei Beobachtungen der monometallischen Ag- und der konsekutiven AuAg-Abscheidung bekräftigen die Vermutung der katalytischen Wirkung des elementaren Au.

- (1) Die monometallische Abscheidung von Ag(cod)(hfac) war auf allen verwendeten Trägermaterialien äußerst ineffizient. Es entstanden, wenn überhaupt nur sehr wenige, große Nanopartikel.
- (2) Nach der konsekutiven Abscheidung von Ag waren die zuerst abgeschiedenen Au-Partikel von einer Ag-Schicht ummantelt.
- (3) Im Falle der konsekutiven, bimetallischen Abscheidung auf TiO<sub>2</sub> wurden sehr viele kleine Ag-Partikel in der Nähe der neu entstandenen core/shell-Nanopartikel gefunden.

Die simultane Abscheidung von Au und Ag war auf  $\beta$ -CD weniger effizient als auf den anderen Trägermaterialien. Dies konnte auf die zur Verfügung gestellte Oberfläche des Trägermaterials zurückgeführt werden, welche bei  $\beta$ -CD viel kleiner war als bei allen anderen Trägermaterialien. Generell war die Abscheideeffizienz von Ag auf allen Trägermaterialien deutlich kleiner, als

die Abscheideeffizienz von Au. Zwei mögliche Erklärungen könnten unterschiedliche Phasenverhalten der Metallkomplexe in  $scCO_2$  oder unterschiedliche Abscheideverhalten der Komplexe an die verwendeten Trägermaterialien sein.

Die Prozessbedingungen für die simultane SFRD von Au und Fe mit den Metallkomplexen  $Au(acac)Me_2$  und  $Fe(thd)_3$  konnten erfolgreich ermittelt und erste Abscheidungen durchgeführt werden. Bei den gebildeten Nanopartikeln handelte es sich um elementare Au- und um Eisenoxid-Nanopartikel von unbekannter Zusammensetzung. Es ist jedoch anzunehmen, dass in der Nähe von Au-Nanopartikeln hauptsächlich  $Fe_3O_4$  entstanden ist, da elementares Au die Reduktion von  $Fe^{3+}$  zu  $Fe^{2+}$  katalysiert.

Die entstandenen Nanomaterialien wurden auf ihre Magnetisierung hin untersucht. Der Wert der Sättigungsmagnetisierung war aufgrund des geringen Fe-Gehaltes der Abscheideprodukte äußerst klein, weshalb die Magnetisierung im Fehlerbereich des Messgerätes lag. Gegenstand weiterer Untersuchungen sollte zunächst die Identifikation eines geeigneteren Fe-Komplexes mit einem guten Löseverhalten im  $scCO_2$  und einem höheren Metallgehalt  $\geq 50$  Gew.-% sein. Zusätzlich sollte der Komplex leicht mit  $H_2$  reduzierbar sein.

Ausgewählte Proben wurden als Katalysatoren in der CO-Oxidation getestet. Sie wurden bezüglich einer Anwendung als Katalysatoren in der PROX jedoch noch nicht optimiert und schneiden im Vergleich mit herkömmlich hergestellten goldhaltigen Katalysatoren weniger gut ab. Diese ersten katalytischen Tests sollen lediglich das katalytische Potential dieser SFRD-Produkte andeuten.

Bei den Untersuchungen haben sich zwei Systeme  $AuAg/SiO_2$  und  $AuFe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$  als beste Katalysatoren herausgestellt. Die gute katalytische Aktivität der  $AuAg/SiO_2$ -Probe konnte den länglichen bimetallischen Nanopartikeln zugesprochen werden, die sich in den Poren des  $SiO_2$  gebildet hatten und dort immobilisiert sehr gut vor einem thermischen Zusammensintern geschützt waren. Die Aktivität der  $AuFe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ -Probe konnte auf das vorhandene Eisenoxid, welches die Oxidationsreaktion von CO zu  $CO_2$  begünstigt, zurückgeführt werden. Die monometallische  $Au/\gamma-Al_2O_3$ - und die bimetallische  $AuAg/\gamma-Al_2O_3$ -Probe waren jeweils weniger aktiv und weniger stabil.



# 5 Modell der Partikelbildung im SFRD-Prozess

In der Arbeit von Markthaler wurde eine MATLAB-Routine zur Beschreibung der Partikelbildung während der Reduktionsphase im SFRD-Prozess entworfen (Markthaler, 2013). Das Modell beschreibt die Partikelbildung als reinen Koagulationsvorgang von zweidimensionalen Inseln nach der Smoluchowski-Theorie. Eine vollständige Auflistung aller Annahmen, die diesem Modell zugrunde liegen finden sich in Abschnitt 2.5.3. Mithilfe des Partikelbildungsmodells kann der zeitliche Verlauf der Anzahlkonzentration, des mittleren Durchmessers und der Breite der PGV grafisch dargestellt werden. Die zugehörige PGV kann zu jedem Zeitpunkt der Simulation ausgegeben werden. Die benötigten Eingabeparameter sind der Bedeckungsgrad, welcher aus der Beladung des Trägermaterials und der vorgelegten Trägeroberfläche berechnet wird, die Reduktionszeit und die beiden Koagulationsparameter  $a$  und  $b$ .

## 5.1 Parameterstudie

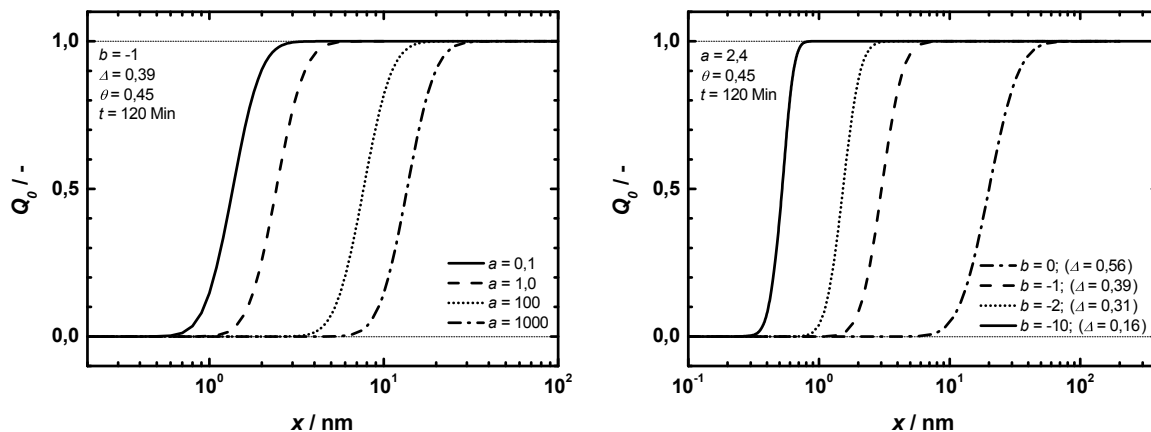
Wird der Koagulationskoeffizient ausgedrückt zu  $K_{ij} = a \cdot (i^b + j^b)$  nehmen die Koeffizienten  $a$  und  $b$  großen Einfluss auf das Partikelwachstum. Der Koagulationsparameter  $b$  wird hierbei durch den ablaufenden Mechanismus (diffusions- oder reaktionskontrolliert) bestimmt. Mit  $a$  werden alle übrigen Einflüsse wie Druck, Temperatur, Trägermaterial und umgebende Atmosphäre berücksichtigt (Markthaler, 2013).

In einer Parameterstudie wurden die Einflüsse von  $a$  und  $b$  auf den mittleren Clusterdurchmesser  $x_{50,0}$  und die Breite der Verteilung  $\Delta$  untersucht. Folgende wichtige Annahmen, die für das Partikelbildungsmodell getroffen wurden, müssen an dieser Stelle erwähnt werden. Die mittlere Clustergröße zum Zeitpunkt  $t = 0$  entspricht dem Adatom- bzw. Monomerdurchmesser. In der Parameterstudie wurde hierfür ein Pt-Durchmesser von 0,27 nm verwendet. Zu Beginn der Partikelbildung entspricht die Anfangsverteilung der Cluster einer monodispersen Verteilung von Adatomen. Die PGV am Ende der Reduktionszeit kann durch eine log-Normalverteilung beschrieben werden.

Im Folgenden werden einige Ergebnisse der Parameterstudie vorgestellt. Für eine ausführliche Erläuterung und eine vollständige Auflistung der Ergebnisse sei auf die Arbeit von Markthaler verwiesen (Markthaler, 2013).

## 5.2 Einfluss der Koagulationsparameter

Zunächst wurde jeweils einer der beiden Koagulationsparameter  $a$  und  $b$  variiert und der zweite konstant gehalten. Anschließend wurden beide derart verändert, dass am Ende der Reduktionszeit von 2 h stets ein  $x_{50,0}$  von 3 nm erhalten wurde (Markthaler, 2013).



**Abbildung 5.1:** Einfluss der Koagulationsparameter auf die PGV (Markthaler, 2013). Variation von  $a$  bei  $b = \text{konst.}$  (links), Variation von  $b$  bei  $a = \text{konst.}$  (rechts).

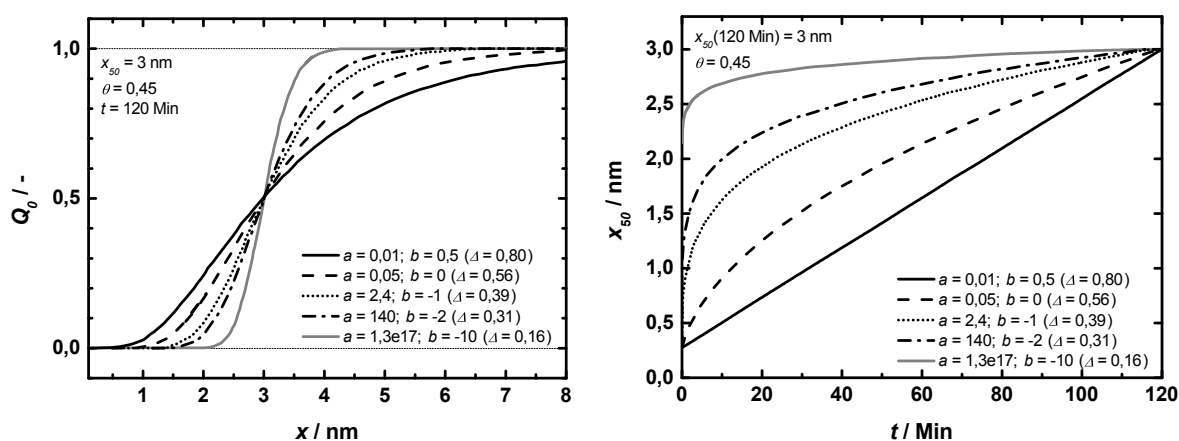
In der Abbildung 5.1 (links) sind die Ergebnisse der Variation des Parameters  $a$  über mehrere Zehnerpotenzen in Form von PGV dargestellt. Es hat sich herausgestellt, dass eine Erhöhung von  $a$  eine Vergrößerung der mittleren Clustergröße bewirkt. Die Breite und Form der PGV werden dadurch jedoch nicht beeinflusst. Mithilfe der vorgestellten Verteilungen konnte folgendes Potenzgesetz für den Zusammenhang des  $x_{50,0}$  mit  $a$  aufgestellt werden (Markthaler, 2013):

$$x_{50,0} = 2,4171 \cdot a^{0,25} \quad (5.1)$$

Das Ergebnis der Variation des Koagulationsparameters  $b$  bei konstantem  $a$  ist in Abbildung 5.1 (rechts) dargestellt. Aus den Auftragungen folgt, dass  $b$  sowohl den  $x_{50,0}$  als auch die Breite der PGV  $\Delta$  beeinflusst. Je kleiner  $b$  ist, desto schmaler wird die PGV und desto kleiner wird die mittlere Clustergröße. Der Wert von  $b$  wurde in den Berechnungen zwischen 0 und -10 variiert. Positive Werte sind physikalisch wenig sinnvoll, da diese eine schnellere Diffusion größerer Partikel bedeuten (Markthaler, 2013). Eine Erniedrigung von  $b$  bedeutet eine stärkere Immobilisierung der Cluster und so eine verminderte Koagulation. Im Falle von  $b \rightarrow -\infty$  gilt  $K_{ij} \rightarrow 0$ , was gleichbedeutend ist mit einer vollständigen Immobilisierung der Cluster (Markthaler, 2013). Das Ergebnis der Variation beider Parameter ist in Abbildung 5.2 dargestellt.  $a$  und  $b$  wurden derart variiert, dass die mittlere Clustergröße konstant bei 3 nm lag. Aus den Auftragungen wird ersichtlich, dass  $a$  bei einer Abnahme von  $b$  zunehmen muss, um einen konstanten  $x_{50,0}$ -Wert nach einer Reduktionszeit von 2 h zu gewährleisten.



Mit der Auftragung der mittleren Clustergröße gegen die Zeit wird deutlich, dass die Länge der Reduktionsdauer ebenfalls Einfluss auf den  $x_{50,0}$  nimmt. Nach der instantanen Reduktion aller Pt-Komplexe zu elementaren Pt-Atomen beginnen sie sich zusammen zu lagern und anzuwachsen. Beim Betrachten der Kurven des zeitabhängigen Partikelwachstums in Abbildung 5.2 fällt auf, dass nach einem anfänglich sehr starken Anwachsen innerhalb der ersten 20 Min für sehr große Werte von  $a$  ein quasi-stationärer Zustand erreicht wird. In der Untersuchung wurde zum Vergleich auch mit dem Wert  $b = 0,5$  gerechnet, was jedoch, wie bereits erwähnt, physikalisch wenig Sinn macht.



**Abbildung 5.2:** Variation von  $a$  und  $b$  bei konstantem  $x_{50,0} = 3$  nm (Markthaler, 2013).  
 $Q_0$ -Verteilung (links),  $x_{50} = f(t)$  (rechts).

### 5.3 Einfluss des Bedeckungsgrads

Der Bedeckungsgrad  $\theta$  stellt in dem Partikelbildungsmodell einen bedeutenden Faktor dar, denn er liefert die Anfangswerte für die Koagulation (Markthaler, 2013). Die Ergebnisse der Variation des Bedeckungsgrades sind in Abbildung 5.3 dargestellt.  $\theta$  wurde hier bei einem festen Wert von  $b = -1$  zwischen 0,2 und 1,2 variiert. In dem Fall dass sich  $\theta$  nur auf die Anfangswerte der monodispersen Verteilung auswirkt wurde  $a = 1$  gesetzt.

Höhere Bedeckungsgrade führen folglich zu einem größeren Clusterdurchmesser. Materialien mit einer großen spezifischen Oberfläche besitzen eine höhere Anzahl an Besetzungsplätzen und deshalb eine größere Adsorptionskapazität. Bei gleicher Beladung sollte eine höhere Adsorptionskapazität zu einer kleineren Cluster- bzw. Partikelgröße führen. Dieser Zusammenhang konnte bei den mono- und bimetalischen Abscheidungen auf BP2000,  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und  $TiO_2$  beobachtet werden (vgl. Abschnitt 4.1.4).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte zudem gezeigt werden, dass hohe Bedeckungsgrade  $\theta > 1$  nicht notwendigerweise die Entstehung von größeren Partikeln mit sich bringen,

sondern sich stark auf die Belegungsdichte der Partikel auf den Substraten auswirken (vgl. Abschnitt 4.1.6).

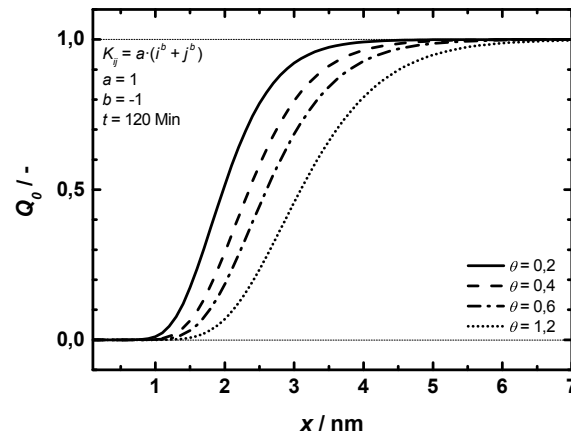


Abbildung 5.3: Einfluss von  $\theta$  auf die PGV (Markthaler, 2013).

### 5.3.1 Schlussfolgerungen

Aus der Parameterstudie gehen folgende wichtige Erkenntnisse hervor: Wird der Koagulationskoeffizient über  $K_{ij} = a \cdot (i^b + j^b)$  mit konstanten Parametern  $a$  und  $b$  ausgedrückt, beeinflusst alleine der Parameter  $b$  die Breite der PGV  $\Delta$  (unter der Annahme einer log-Normalverteilung der Partikelgrößen und einer monodispersen Anfangsverteilung).

Dagegen wird der zeitabhängige mittlere Clusterdurchmesser von beiden Parametern und zusätzlich vom Bedeckungsgrad  $\theta$  bestimmt:  $x_{50,0} = f(t, a, b, \theta)$  (Markthaler, 2013). In der Parameterstudie hat sich herausgestellt, dass sich der zeitliche Verlauf des  $x_{50,0}$  anhand eines Potenzgesetzes der Form

$$x_{50,0}(t) = x_{50,0}(0) \cdot (1 + C \cdot t)^n \quad \text{mit} \quad x_{50,0}(0) = d_0 \quad (5.2)$$

ausdrücken lässt. Hierbei entspricht  $d_0$  dem Adatom- bzw. Monomerdurchmesser. Für eine ausführliche Erläuterung der Zusammenhänge sei auf die Arbeit von Markthaler verwiesen (Markthaler, 2013).

## 5.4 Anpassung an experimentelle Verteilungen

Zur Anpassung an experimentellen Daten ist die Eingabe des Bedeckungsgrades erforderlich. Dieser kann entweder mithilfe des Adsorptionsverhaltens der Metallkomplexe oder aus dem Metallgehalt des SFRD-Produktes nach Gleichung (5.3) ermittelt werden.

$$\theta_{exp} = \frac{m_{Pr} \cdot X_{me} \cdot N_A \cdot A}{S_{BET} \cdot m_S \cdot \bar{M}_{me}} \quad (5.3)$$

$m_{Pr}$ : Probengewicht

$X_{me}$ : Metallgehalt

$N_A$ : Avogadro-Konstante

$A$ : Größe eines Besetzungsplatzes

$S_{BET}$ : Spezifische Oberfläche

$m_S$ : Einwaage des Trägermaterials

$\bar{M}_{me}$ : Molare Masse des abgeschiedenen Metalls

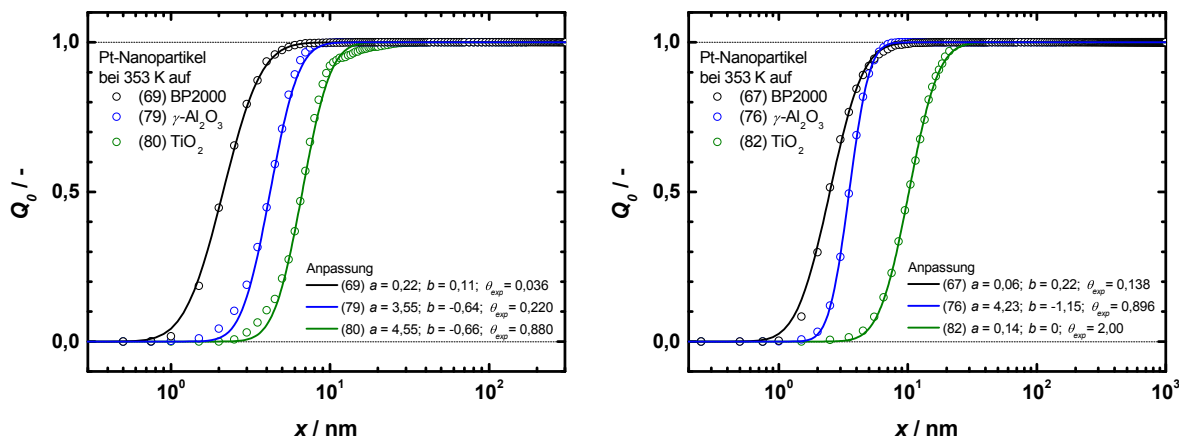
Das Adsorptionsverhalten des Pt(cod)Me<sub>2</sub> an die verwendeten Trägermaterialien ist nicht bekannt. Es war im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen nicht möglich das jeweilige Adsorptionsverhalten zu bestimmen, sodass der Bedeckungsgrad über den Metallgehalt der Probe abgeschätzt wurde. Die Untersuchung der Adsorptionsverhalten sollte Gegenstand weiterführender Arbeiten sein, um die theoretischen Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen verifizieren zu können.

In Tabelle 5.1 sind sechs Beispiele angepasster PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> aufgelistet. In den Experimenten wurden entweder 25 oder 100 mg Pt(cod)Me<sub>2</sub> bei 353 K und 15,5 MPa auf jeweils etwa 400 mg Trägermaterial abgeschieden. Die zugehörigen Diagramme sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

Beim Vergleich der berechneten Koagulationsparameter fällt auf, dass  $b$  auch positive Werte annimmt, was aus physikalischer Sicht nicht sinnvoll ist. Zudem ist kein Trend in den Werten von  $a$  und  $b$  erkennbar. Sie können hier nur als reine Fit-Parameter angesehen werden und lassen keine physikalische Interpretation zu (Markthaler, 2013).

**Tabelle 5.1:** Experimentelle Ergebnisse und aus der Anpassung an die Daten ermittelte Parameter der Pt-Abscheidung auf BP2000. ( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg)

Versuch	69	79	80	67	76	82
<b>Träger</b>	BP2000	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	BP2000	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
$S_b / \text{m}^2$	566,7	67,2	21,2	568,0	67,1	21,7
$m_P / \text{mg}$	25	25	25	100	100	100
$\theta_{exp} / -$	0,036	0,220	0,880	0,138	0,896	2,0
<b>Experiment</b>						
$x_{10,0} / \text{nm}$	1,2	2,5	3,9	1,5	2,4	5,7
$x_{50,0} / \text{nm}$	2,1	4,2	6,7	2,5	3,5	10,2
$x_{90,0} / \text{nm}$	3,7	6,1	9,6	4,7	5,0	17,1
$\Delta / -$	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4	0,6
<b>Anpassung</b>						
$a / -$	0,22	3,55	4,55	0,06	4,23	0,14
$b / -$	0,11	-0,64	-0,66	0,22	-1,15	0
$x_{10,0} / \text{nm}$	1,1	2,8	4,4	1,4	2,4	6,0
$x_{50,0} / \text{nm}$	2,0	4,2	6,7	2,5	3,5	10,2
$x_{90,0} / \text{nm}$	3,5	6,4	10,1	4,5	5,1	17,4
$\Delta / -$	0,6	0,4	0,4	0,6	0,4	0,6



**Abbildung 5.4:** Vergleich der experimentell ermittelten mit den anhand des Partikelbildungsmodells angepassten PGV der Pt-Abscheidung auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>.  $m_P = 25$  mg (links),  $m_P = 100$  mg (rechts). ( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg)

Ein Vergleich der angepassten mit den experimentellen PGV der monometallischen Pt-Abscheidung zeigt, dass mit dem Partikelbildungsmodell eine recht gute Übereinstimmung der Daten erreicht wird. Nach der Anpassung lassen sich besonders die Pt-Abscheidungen mit 100 mg Pt(cod)Me<sub>2</sub> sehr gut mit einer log-Normalverteilung beschreiben.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

Motivation der vorliegenden Arbeit war die Herstellung von geträgerten mono- und bimetalischen Nanopartikeln in der Überkritischen Reaktivabscheidung (SFRD) mithilfe von überkritischem CO<sub>2</sub>. Als Reduktionsmittel wurde H<sub>2</sub> eingesetzt. Um den SFRD-Prozess besser verstehen und die Partikel- und Produkteigenschaften besser kontrollieren zu können, sollten noch unbekannte Einflussfaktoren untersucht werden. Hierbei standen die Charakterisierung und Klassifizierung der entstandenen Nanopartikel und -materialien im Vordergrund der Untersuchungen.

Der Zusammenhang der Precursorkonzentration und der Prozesstemperatur mit den Partikeleigenschaften wurde mithilfe monometallischer Pt- und Au-Abscheidungen auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> und  $\beta$ -CD untersucht. Die Prozesstemperatur wurde in den Systemen Pt/BP2000, Pt/ $\beta$ -CD und Au/BP2000 von 313 bis 373 K und in den Systemen Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> und Au/ $\beta$ -CD von 333 bis 373 K variiert. Bei einigen Produkten wurde – falls es möglich war – der Metallgehalt entweder mittels ICP-OES-Analysen oder gravimetrisch ermittelt.

In den Untersuchungen zeigten sich unerwartete Tendenzen der Partikelgröße und der Belegungsdichte auf den Substraten mit großer spezifischer Oberfläche in Abhängigkeit von der eingestellten Prozesstemperatur. Eine Erhöhung selbiger führte nicht zur Bildung großer, aggregierter Metallnanopartikel, sondern zur Bildung von sehr kleinen, homogen verteilten Partikeln. Je nach System und Temperatur maßen die Pt-Partikel einen mittleren Durchmesser von 1,5 bis 13,7 nm mit einer Verteilungsbreite von  $\Delta = 0,3-1,1$ . Der Metallgehalt lag zwischen 2,4 und 13,2 Gew.-%. Die Abscheideeffizienz variierte in der monometallischen Pt-Abscheidung je nach System sehr stark zwischen 9 und 89 %.

Die mittleren Au-Partikelgrößen maßen je nach System und Temperatur zwischen 2,2 und 25,5 nm mit einer Verteilungsbreite von  $\Delta = 0,4-3,9$ . Der mittels ICP-OES-Analysen ermittelte Metallgehalt lag bei 0,5-3,6 Gew.-%. Die Abscheideeffizienz variierte je nach System zwischen 31 und 91 %.

Für die monometallische Abscheidung von Ag und Fe konnten keine geeigneten Prozessbedingungen zur Abscheidung von kleinen, homogen verteilten Metallnanopartikeln auf den verwendeten Substraten gefunden werden.

Die noch unbekanntesten Einflussfaktoren des Trägermaterials, insbesondere der zur Verfügung gestellten Oberfläche wurden mithilfe der monometallischen Abscheidungen von Pt und Au untersucht und bewertet. Es stellte sich heraus, dass die Partikelgröße bei ansonsten gleichen Bedingungen mit der vorgelegten Oberfläche – sprich mit der jeweiligen Adsorptionskapazität der Trägermaterialien – korreliert. Auf dem Substrat mit der größten spezifischen Oberflächen

entstanden die kleinsten Partikel, auf demjenigen mit der kleinsten spezifischen Oberfläche entstanden die größten Partikel.

$$x_{50,0}(\text{BP2000}) < x_{50,0}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) < x_{50,0}(\text{TiO}_2)$$

Weitere Untersuchungen beinhalteten die gleichzeitige Abscheidung von Au auf drei unterschiedliche, kohlenstoffhaltige Materialien und die Pt-Abscheidung auf die Metalloxide  $\text{TiO}_2$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Hierbei stellten die Trägermaterialien jeweils die gleiche Oberfläche und somit die gleiche Adsorptionskapazität zur Verfügung. Wesentliche Erkenntnisse aus der Versuchsreihe umfassen die Zusammenhänge der Partikeleigenschaften mit der Art des Trägermaterials und der Adsorptionskapazität der Substratoberfläche. Die Partikelgrößen und die Belegungsdichte des Substrats werden hauptsächlich von den physikochemischen Eigenschaften und den Wechselwirkungen der Partikel mit der Oberfläche des Substrats bestimmt. Sie konnten als substratspezifisch beschrieben werden.

Erstmals wurde die simultane Abscheidung von Au und Ag mithilfe von  $\text{scCO}_2$  bei 353 K, 15,5 MPa, einer Imprägnierdauer von 20 h und einer Reduktionszeit von 2 h durchgeführt mit einem molaren Einwaageverhältnis der Komplexe von [1:1]. Die SFRD-Produkte waren hier inhomogen gefärbt, weshalb eine inhomogene Zusammensetzung der Probe vermutet und durch ICP-OES- und UV/Vis-Analysen der unterschiedlichen Schichten bestätigt wurde. Die mittlere Partikelgröße lag je nach System zwischen 4,2 und 27,8 nm mit einer Verteilungsbreite von  $\Delta = 0,3\text{-}1,4$ . Der Metallgehalt der Produkte lag zwischen 3,4 und 4,7 Gew.-%.

EDXS-Linescan-Analysen der entstandenen, bimetallic Partikel offenbarten eine „core/-shell“-Struktur mit einem Goldkern, welcher von einer bimetallic, legierten Schicht umgeben war. Die mittlere Zusammensetzung der legierten Schicht betrug  $\text{Au}_3\text{Ag}$  auf BP2000,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Auf  $\text{SiO}_2$  wiesen die bimetallic Partikel eine intermetallische Phase unterschiedlicher Zusammensetzung auf. Neben diesen Strukturen konnten auch monometallische Au- und Ag-, sowie vollständig legierte Partikel gefunden werden. Die Zusammensetzung der legierten Schicht entsprach dem Verhältnis der ermittelten Metallgehalte der Produkte. Diese standen jedoch in keinem Zusammenhang mit dem molaren Einwaageverhältnis der Komplexe. Der Unterschied in den Metallgehalten und die inhomogene Zusammensetzung der Probe kann möglicherweise auf unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Metallkomplexe zurückgeführt werden. Diese sind nicht hinreichend bekannt und sollten Gegenstand weiterführender Forschungsarbeiten sein.

Die Struktur der bimetallic Partikel ließ vermuten, dass der  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ -Komplex leichter von  $\text{H}_2$  zum elementaren Au reduziert wird als  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  zu Ag und dass das entstandene elementare Au die Reduktion des  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  positiv beeinflusst. Konsekutive Abscheidungen von Au und Ag auf  $\beta\text{-CD}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 353 K und 15,5 MPa bestätigten den positiven Einfluss von Au auf die Reduktion von  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  dadurch dass alle Au-Partikel

von einer 2-4 nm dicken Schicht Ag ummantelt waren. Zusätzliche befanden sich monometallischen Ag-Partikel der Nähe dieser core/shell-Strukturen. Des Weiteren war die rein monometallische Ag-Abscheidung auf den Trägermaterialien nicht erfolgreich. Erst in Kombination mit  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  konnte Ag erfolgreich abgeschieden werden.

In der simultanen Abscheidung von Fe und Au wurden zwei organische Fe-Komplexe getestet.  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  und  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  weisen beide gute Löslichkeit in  $\text{scCO}_2$  auf, wobei  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  besser löslich ist und aus diesem Grund nach ersten Abscheideversuchen weiter verwendet wurde. In der Studie von Güldenpfennig konnten geeignete Prozessbedingungen zur Herstellung magnetischer Nanopartikel ermittelt werden (Güldenpfennig, 2014). Die Abscheidung von Au und Fe war bei 373 K, 15,5 MPa, einem molaren Einwaageverhältnis von mindestens  $\frac{n_{\text{Au}}}{n_{\text{Fe}}} = 0,5$  und einer Reduktionszeit von 7 h erfolgreich. Es hatte sich herausgestellt, dass das elementare Au auch hier eine katalytische Wirkung auf die Reduktion des Fe-Komplexes ausübte. Bei einem kleineren Einwaageverhältnis verblieb ein Teil nicht-reduzierter Fe-Komplex auf dem Trägermaterial.

Die schwarze Farbe der SFRD-Produkte war eine erste Bestätigung der Eisenoxidbildung, welche sich durch TEM-Analysen verifizieren ließ. Aufgrund der Einfärbung und des Vorhandenseins von elementarem Au, welches die Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  katalysiert, wurde vermutet, dass vorwiegend  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entstanden war. Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Oxidationszustand des Fe jedoch nicht geklärt werden.

Aus den Magnetisierungsmessungen der eisenhaltigen Nanomaterialien kann geschlossen werden, dass sich bei den genannten Prozessbedingungen grundsätzlich magnetische Nanopartikel herstellen lassen. Jedoch liegt die Magnetisierung der ausgewählten Proben mit sehr kleinen Werten im Fehlerbereich des Messgeräts und ist deshalb kritisch zu betrachten.

Das katalytische Potential ausgewählter SFRD-Produkte wurde in der PROX von CO zu  $\text{CO}_2$  getestet. Die vorgestellten Ergebnisse sind Daten aus ersten katalytischen Tests und sollen lediglich das katalytische Potential der SFRD-Produkte andeuten. Zwei Proben,  $\text{AuAg}/\text{SiO}_2$  und  $\text{AuFe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , stellten sich als beste Katalysatoren heraus. Mit beiden konnten 99-100 % des zugegebenen CO zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt werden. Die  $T_{50}$  lag bei beiden Katalysatoren auch nach mehreren Zyklen bei 442-445 K. Jedoch schnitten beide im Vergleich zu nasschemisch hergestellten goldhaltigen Katalysatoren weniger gut ab.

Unter den untersuchten SFRD-Produkten zeigte die  $\text{AuAg}/\text{SiO}_2$ -Probe eine besonders gute Stabilität, die auf die Struktur des  $\text{SiO}_2$ , bzw. auf die in den Poren immobilisierten  $\text{AuAg}$ -Partikel der mittleren Zusammensetzung  $\text{Au}_4\text{Ag}$  zurückgeführt werden konnte. In den Poren immobilisiert waren die Partikel äußerst gut vor einem Zusammensintern geschützt. Durch einen Vergleich mit dem monometallischen  $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator stellte sich heraus, dass das vorhandene Eisenoxid beim  $\text{AuFe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator die Oxidationsreaktion begünstigte.

Diese ersten Ergebnisse bedürfen einer weiteren Untersuchung des Zusammenhanges der Partikelgröße, -struktur und des Trägermaterials mit der katalytischen Aktivität der SFRD-Produkte. Hinsichtlich eines Einsatzes der Katalysatoren sollte der CO-Umsatz und die Selektivität der Oxidationsreaktion zusätzlich untersucht werden. Des Weiteren könnte eine homogene Legierung der AuAg-Partikel und eine Verkleinerung der Partikeldurchmesser die katalytische Aktivität der SFRD-Produkte steigern.

In der Diplomarbeit von Markthaler wurde eine MATLAB-Routine zur Beschreibung der Partikelbildung während der Reduktionsphase im SFRD-Prozess entworfen (Markthaler, 2013). Mithilfe dieses Partikelbildungsmodells lässt sich das Partikelwachstum als reiner Koagulationsvorgang von zweidimensionalen Inseln nach der Smoluchowski-Theorie beschreiben. Das Modell ermöglicht es den zeitlichen Verlauf der Anzahlkonzentration, des mittleren Durchmessers und der Breite der Partikelgrößenverteilung grafisch darzustellen. Die zugehörige Partikelgrößenverteilung kann zu jedem Zeitpunkt der Simulation ausgegeben werden. Die für die Berechnungen benötigten Eingabeparameter sind der Bedeckungsgrad, welcher mit der Beladung des Trägermaterials und der vorgelegten Trägeroberfläche ermittelt wird, die Reduktionszeit und die beiden Koagulationsparameter  $a$  und  $b$ .

Aus einer Parameterstudie hat sich ergeben, dass die Breite der Partikelgrößenverteilung alleine vom Koagulationsparameter  $b$  bestimmt wird. Der mittlere Partikeldurchmesser hängt dagegen von  $a$  und  $b$  ab. Beispielhaft wurde ein Vergleich von angepassten mit experimentellen Daten der monometallischen Pt-Abscheidung aufgeführt. Es hat sich gezeigt, dass mit dem Partikelbildungsmodell eine recht gute Übereinstimmung der Daten erreicht wird. Um das Programm zu erweitern, sodass Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilung hervorgesagt werden können, werden die Diffusionskoeffizienten der Metallatome auf den Trägermaterialien benötigt. Sie sind noch weitgehend unbekannt. Ihre Ermittlung wird für eine Erweiterung des Programmes nötig sein.



## 7 Summary and outlook

The motivation for this work was the production of supported mono- and bimetallic nanoparticles by the Supercritical Fluid Reactive Deposition (SFRD) using supercritical CO<sub>2</sub>. Hydrogen was used as a reducing agent. In order to better understand the SFRD-process and for an easier control of the particle and product properties unknown influencing factors were to be clarified. Therefore, the focus of this work was on the characterization and classification of the produced nanoparticles.

The correlation of the precursor concentration and the process temperature with the resulting particle properties has been investigated in monometallic Pt- and Au-depositions onto BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and  $\beta$ -CD. The process temperature varied between 313 and 373 K in the systems Pt/BP2000 and Au/BP2000 and between 333 and 373 K in the systems Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/TiO<sub>2</sub>, Au/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>, and Au/ $\beta$ -CD. The weight amount of the substrate usually was 400 mg. The weight amount of the precursor was either 25 mg, 50 mg or 100 mg. In the experiments with several supports 0,6-10,4 mg substrate and at least 1,2 mg precursor was used. The metal content was determined by ICP-OES or gravimetrically for some products – when it was possible.

The investigations revealed unexpected tendencies of the resulting particle size and the particle density on the surface of the substrates with large specific surface area depending on the process conditions. A temperature increase did not lead to the formation of large, aggregated metal nanoparticles but to the formation of very small homogeneously distributed particles. Depending on the system and on the temperature the Pt-particles had an average diameter of 1,5 to 13,7 nm with a particle size distribution width of  $\Delta = 0,3-1,1$ . The metal content was between 2,4 and 13,2 wt.-% and the deposition efficiency varied significantly between 9 and 89 %.

Depending on the system and on the temperature the average Au-particle size was between 2,2 and 25,5 nm with a particle size distribution width of  $\Delta = 0,4-3,9$ . The metal content determined by ICP-OES was found to be 0,5-3,6 wt.-%. The deposition efficiency varied between 31 and 91 %.

No suitable process conditions could have been found for the monometallic deposition of small, homogeneously distributed Ag- and Fe-nanoparticles on the used substrates .

The unknown influence of the substrate, in particular the provided surface area was examined and evaluated considering the monometallic depositions of Pt and Au. It could have been found that the particle size correlated with the provided surface area, respectively the adsorption capacity of the substrate, under otherwise identical process conditions. The smallest particles were formed on the substrate with the largest specific surface area and the largest particles were formed on the substrate with the smallest specific surface area.

$$x_{50,0}(\text{BP2000}) < x_{50,0}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) < x_{50,0}(\text{TiO}_2)$$

Further studies involved the simultaneous deposition of Au onto three different carbonaceous substances and the Pt deposition onto the metal oxides  $\text{TiO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Here, each substrate provided the same surface area and thus provided the same adsorption capacity. Fundamental insights out of the experimental series include the correlations of the particle properties with the type of substrate and its adsorption capacity. The particle sizes and the particle density on the substrate are mainly controlled by its physicochemical properties and the interactions of the particles with its surface. The found particle sizes could be described as substrate specific.

For the first time the simultaneous deposition of Au and Ag has been carried out using supercritical  $\text{CO}_2$  at 353 K, 15,5 MPa, with a impregnation period of 20 h and a reduction time of 2 h with a molar complex ratio of [1:1]. Due to the inhomogeneous coloration of the SFRD-products an inhomogeneous composition of the sample was suspected. ICP-OES- and UV/Vis-analyses of different sample layers confirmed the assumption of a varying sample composition. The average particle sizes was between 4,2 and 27,8 nm depending on the system with a particle size distribution width of  $\Delta = 0,3\text{-}1,4$ . The metal content of the products was between 3,4 and 4,7 wt.-%. EDXS-linescan-analyses of the formed bimetallic particles revealed a „core/shell“-structure with a Au core that is surrounded by an alloyed bimetallic layer of Au and Ag. On BP2000,  $\text{TiO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  the average composition of this alloyed layer was  $\text{Au}_3\text{Ag}$ . The bimetallic particles on  $\text{SiO}_2$  had an intermetallic phase with varying composition. Next to these structures monometallic Au-, Ag- and fully alloyed particles could have been found. The composition of the alloyed layer corresponded to the ratio of the determined metal content of the products. However, these were not related to the molar weight ratio of the precursors. The difference in the metal content and the inhomogeneous composition of the sample may possibly be attributed to a different adsorption behavior of the metal complexes. The adsorption behavior of the used precursors is not well known and should be the subject of further work.

The structure of the bimetallic particles suggested that the precursor  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  is reduced more easily to elemental Au by  $\text{H}_2$  than  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$  to Ag and that the elemental Au has a positive influence on the reduction of  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ . Consecutive depositions of Au and Ag onto  $\beta\text{-CD}$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  at 353 K, 15,5 MPa, with a impregnation period of 20 h and a reduction time of 2 h confirmed the positive influence of Au on the reduction of  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ . All Au-particles were surrounded by a 2-4 nm Ag-layer. In addition many small monometallic Ag-particles were found near this core/shell-structures and the purely monometallic Ag deposition on the used substrates was unsuccessful. Only in combination with  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  Ag was successfully deposited.

In the simultaneous deposition of Au and Fe two different organometallic Fe-complexes were tested.  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  and  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  both have good solubility in  $\text{scCO}_2$ . However,  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  is bet-

ter soluble and has therefore been used for further experiments. In the study of Gldenpfennig suitable process conditions for the production of magnetic nanoparticles could have been determined (Gldenpfennig, 2014). The deposition of Au and Fe was successful at 373 K, 15,5 MPa, with a molar weight ratio of at least  $\frac{n_{Au}}{n_{Fe}} = 0,5$  and a reduction time of 7 h. It could have been found that the elemental Au also had a catalytic effect on the reduction of the Fe-complex. With a smaller molar weight ratio a certain amount of non-reduced Fe(thd)<sub>3</sub> remained on the substrate.

The black color of the SFRD-products was a first confirmation of the formation of iron oxide which has been proven in TEM-analyses. Due to the coloration and the presence of elemental Au which catalyzes the reduction of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup>, it was suggested that mainly Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> has been formed. In this work the oxidation state of Fe could not be clarified.

From the magnetization measurements of the ferrous nanomaterials it can be concluded that it is possible to produce magnetic nanomaterials under the applied process conditions. However, the magnetization of the selected products is as small as the error margin of the instrument and must therefore be considered critically.

The catalytic potential of selected SFRD-products was tested in the oxidation of CO to CO<sub>2</sub>. The presented results are the data from first catalytic tests and are merely intended to indicate the catalytic potential of SFRD-products. The two samples AuAg/SiO<sub>2</sub> and AuFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> turned out to be the best catalysts of this test series. With both 99-100 % of the added CO could be converted to CO<sub>2</sub>. The T<sub>50</sub> was constant at about 442-445 K even after several cycles. However, both were less active in comparison to auriferous catalyts produced by wet-chemical deposition processes.

Among the tested SFRD-products the AuAg/SiO<sub>2</sub>-sample showed a particularly good stability which could be attributed to the pore structure of SiO<sub>2</sub> or to the AuAg-particles immobilized inside the pores, respectively. These particles had an average composition of Au<sub>4</sub>Ag. Immobilized inside the pores they were extremely well protected against sintering. By comparing the AuFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- with the monometallic Au/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyst it could have been found that the iron oxide facilitated the oxidation reaction.

These first results need further studies of the correlation of the particle size, particle structure and the support with the catalytic activity of the SFRD-products. Regarding an application as catalysts the CO conversion and the selectivity of the oxidation reaction should be studied additionally. Furthermore the catalytic activity may be increased by the homogeneous alloying of Au and Ag and by a smaller particle size.

In the diploma thesis of Markthaler a MATLAB routine was designed to describe the particle formation during the reduction in the SFRD-process (Markthaler, 2013). This particle formation model describes the particle growth as a pure coagulation process of two-dimensional islands

according to the theory of Smoluchowski ripening. The model allows the graphical time profile output of the number concentration, the average particle diameter and the distribution width. The corresponding particle size distribution can be displayed at any time of the simulation. The parameters required for the calculations are the reduction time, the two coagulation parameters  $a$  and  $b$  and the coverage of the substrate, which is calculated with the metal loading of the product and the provided surface area.

A parameter study revealed that the distribution width is determined solely by the coagulation parameter  $b$ . Contrary to this the average particle size is dependent on  $a$  and  $b$ . Exemplary adjusted data has been compared to experimental data of the monometallic Pt-deposition. It has been found that a good correspondance of the data can be achieved with the particle formation model. To predict particle sizes and distributions the program has to be expanded by the largely unknown diffusion coefficients of the metal atoms on the used substrates. In further work their determination should be considered.

# Anhang



# A Löslichkeitsdaten, Adsorptionsverhalten und Partikelwachstum

## A.1 Löslichkeit der verwendeten Metallkomplexe in scCO<sub>2</sub>

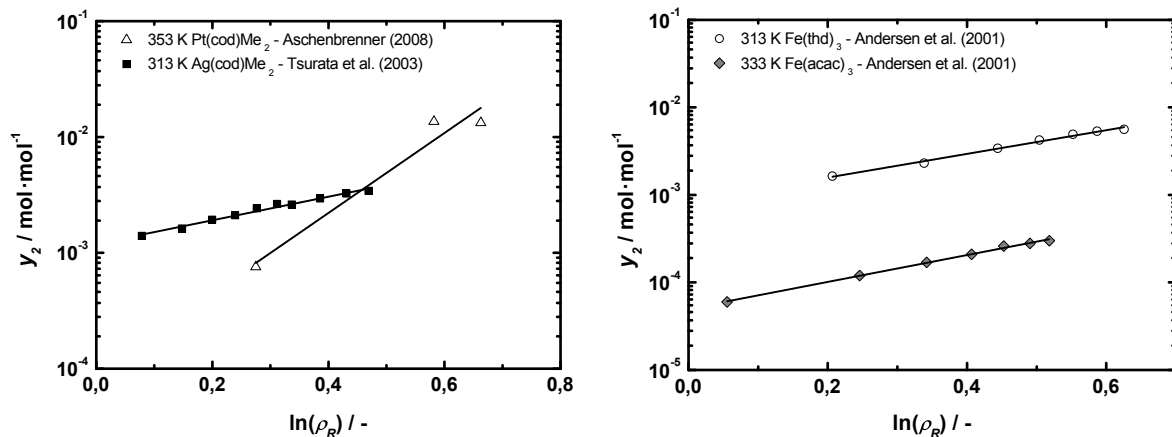


Abbildung A.1: Löslichkeit von Pt(cod)Me<sub>2</sub><sup>[1]</sup>, Ag(cod)(hfac)<sup>[2]</sup> (links) und Fe(thd)<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, Fe(acac)<sub>3</sub><sup>[3]</sup> (rechts) in scCO<sub>2</sub>; [1] (Aschenbrenner, 2008), [2] (Tsuruta et al., 2003), [3] (Andersen et al., 2001).

## A.2 S<sub>2</sub>LG-Linie von Pt(cod)Me<sub>2</sub>

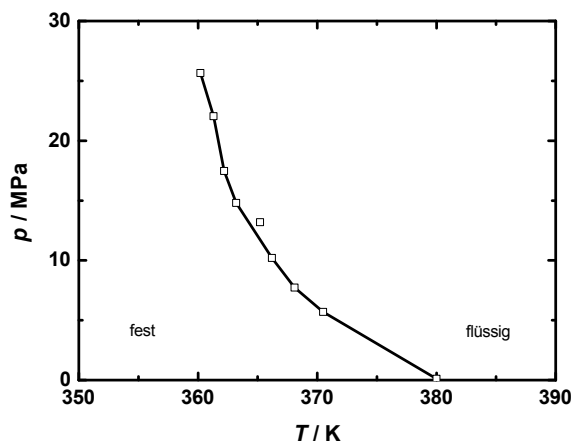
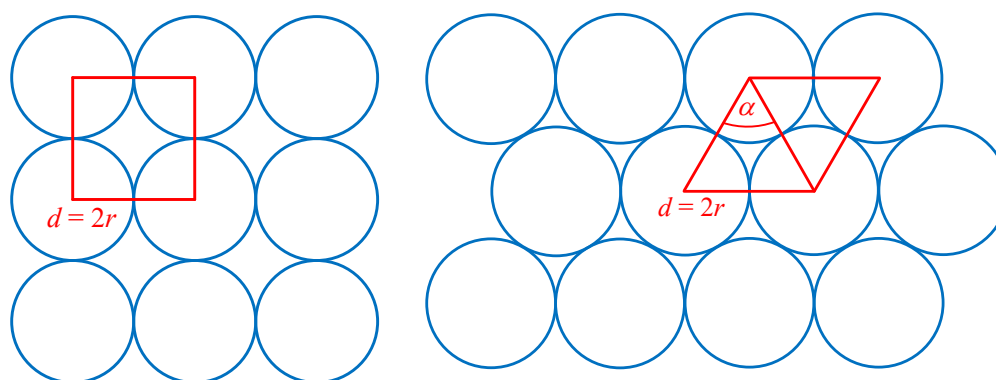


Abbildung A.2: S<sub>2</sub>LG-Linie von Pt(cod)Me<sub>2</sub> in CO<sub>2</sub> nach (Upper, 2009).

### A.3 Anordnung der Metallkomplexe und Flächennutzung

Zur Berechnung des Platzbedarfs der Precursoreinwaage wurde angenommen, dass die Komplex-Moleküle in einer monomolekularen Schicht an die Oberfläche des eingesetzten Trägermaterials adsorbieren. Die Moleküle können sich entweder in quadratischer oder in dichtester Kugelpackung anordnen, wobei die Anordnung in quadratischer Kugelpackung eine schlechtere Flächennutzung mit sich bringt (s. Abbildung A.3) (Holleman und Wiberg, 2007). In den Berechnungen wurde nur der Fall einer Anordnung in dichtester Kugelpackung berücksichtigt.

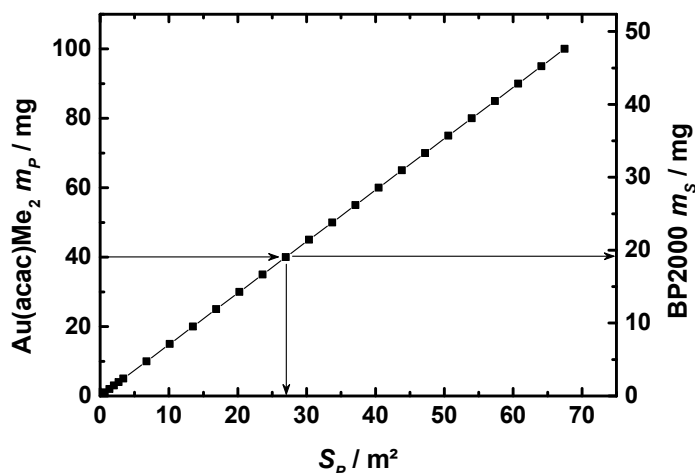


**Abbildung A.3:** Anordnung der Komplex-Moleküle in zweidimensionaler quadratischer (links) und dichtester Kugelpackung (rechts).

Es ist ersichtlich, dass nur eine begrenzte Anzahl von Precursormolekülen auf der Substratoberfläche in einer monomolekularen Schicht Platz finden. Für eine gegebene Precursoreinwaage kann die zur Adsorption in mml-csp benötigte Fläche  $S_P$  und aus dieser die dementsprechende Mindesteinwaage an Trägermaterial  $m_S$  berechnet werden.

Beispielhaft wurde die Mindesteinwaage für das System Au/BP2000 berechnet. Hierfür wurden die Ergebnisse der Au-Abscheidung auf BP2000 bei unterschiedlichen Temperaturen herangezogen. Die entstandenen Partikel waren temperaturunabhängig einheitlich groß mit einer mittleren Abscheideeffizienz von 80 % (vgl. Abschnitt 4.1.3). Das Ergebnis dieser Berechnungen ist in Abbildung A.4 dargestellt. Es zeigt den Zusammenhang zwischen der Au-Komplexeinwaage und der zur 80%igen Abscheidung von 2-3 nm großen Au-Partikeln auf BP2000 benötigten Mindesteinwaage. Sollen Au-Partikel dieser Größe auf BP2000 abgeschieden werden, benötigt man bei einer Precursoreinwaage von 40 mg eine Substratoberfläche von mindestens 27 m<sup>2</sup>, was einer BP2000-Einwaage von mindestens 19 mg entspricht.





**Abbildung A.4:** Zur Au-Abscheidung in mml-csp benötigte Oberfläche  $S_p$  und die hierfür nötige Mindesteinwaage an BP2000  $m_s$ .

## A.4 Wachstum von Au-Partikeln auf amorphen Kohlenstoffoberflächen

Die Arbeiten von Takeuchi und Kinosita (Takeuchi und Kinosita, 1981), (Takeuchi und Kinosita, 1982) behandeln das Wachstum von Au-Partikeln auf amorphen Kohlenstoffoberflächen. Der Ansatz zur Beschreibung des Koagulationskoeffizienten aus Gleichung (2.13) ist hier durch den Stoßquerschnitt  $\sigma_{ij}$  erweitert, der den Zusammenstoß zweier Cluster mit  $i$  bzw.  $j$  Monomeren bestimmt:

$$K_{ij} = \sigma_{ij} \cdot (D_i + D_j) \quad (\text{A.1})$$

Der größenabhängige Diffusionskoeffizient  $D_i$  bzw.  $D_j$  wird proportional dem Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_0$  und der Clustergröße  $i$  gesetzt und kann mit der Gleichung (A.2) beschrieben werden:

$$D_i \propto D_0 \cdot i^{-z} \quad (\text{A.2})$$

Eingesetzt in Gleichung (A.1) ergibt sich:

$$K_{ij} = \sigma_{ij} \cdot D_0 \cdot (i^{-z} + j^{-z}) \quad \text{mit} \quad \sigma_{ij} = \text{const.} \quad (\text{A.3})$$

Durch einen Vergleich mit Gleichung (2.13) kann der Exponent  $-z$  gleich dem Parameter  $b$  und das Produkt aus  $\sigma_{ij} \cdot D_0$  gleich dem Parameter  $a$  gesetzt werden.

Die Einführung einer flächenspezifischen Anfangskonzentration an Au-Atomen  $c_1$ , welche die Anzahl von Au-Atomen pro  $\text{m}^2$  wiedergibt, berücksichtigt in Gleichung (A.1) die höhere Stoß-

wahrscheinlichkeit von Clustern bei größerer Anfangsbeladung.

$$K_{ij} = \sigma_{ij} \cdot D_0 \cdot c_1 \cdot (i^{-z} + j^{-z}) \quad \text{mit} \quad c_1 = \frac{q}{S_b} \cdot N_A \quad (\text{A.4})$$

# B Magnetisierung und Hysterese von Festkörpern

Wird ein Festkörper in ein magnetisches Feld der Flussdichte  $B$  eingebracht, gibt es zwei Möglichkeiten, wie dieser die magnetischen Feldlinien beeinflussen kann. Im Falle eines diamagnetischen Stoffes werden die Feldlinien auseinander gedrängt, im Falle eines paramagnetischen Stoffes werden sie im Innern des Festkörpers verdichtet (Holleman und Wiberg, 2007). Je nach ihren magnetischen Eigenschaften können Festkörper in drei Stoffklassen eingeordnet werden (s. Tabelle B.1).

**Tabelle B.1:** Klassifikation von Materialien nach ihren magnetischen Eigenschaften (Erdmann und Flüge, 2012).

Stoff	Dipolmoment	Permeabilität	Suszeptibilität
Diamagnetisch	induzierbar	$\mu_r < 1$	$\chi < 0$
Paramagnetisch	ausrichtbar	$\mu_r > 1$	$\chi > 0$
Ferromagnetisch	ausgerichtet	$\mu_r \gg 1$	$\chi > 0$

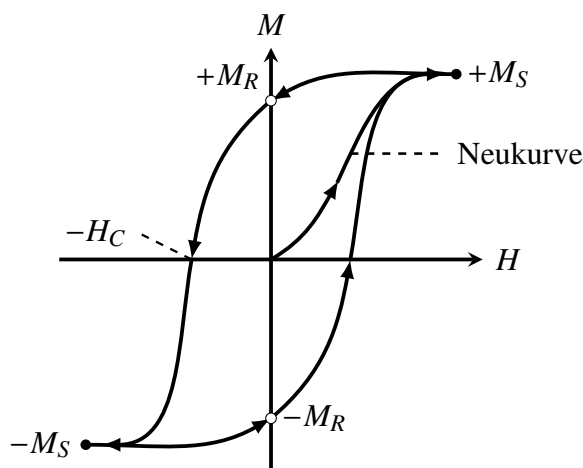
Die magnetische Aufnahmefähigkeit  $\chi$ , auch Suszeptibilität genannt, ist ein Maß dafür, wie stark ein Material – abhängig von der Stärke des angelegten Magnetfeldes – magnetisiert werden kann. Dagegen gibt die Permeabilität eines Stoffes dessen Durchlässigkeit für magnetische Felder an.

Diamagnetische Materialien sind durch abgeschlossene Elektronenschalen gekennzeichnet, weswegen sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen aufheben und der Stoff nicht-magnetisch erscheint. Wird ein diamagnetischer Stoff in ein Magnetfeld eingebracht, entsteht ein magnetisches Moment, welches der äußeren Magnetfeldstärke entgegen gerichtet ist ( $\chi < 0$ ) (Holleman und Wiberg, 2007).

Bei paramagnetischen Stoffen, die in ein äußeres Magnetfeld eingebracht werden, richten sich die Dipolmomente entlang der Feldlinien des Magnetfelds aus. Es entsteht ein magnetisches Moment, das dem angelegten Magnetfeld gleichgerichtet ist. Paramagnetismus kommt bei Stoffen mit ungepaarten Elektronen und nicht abgeschlossenen Elektronenschalen vor (Holleman und Wiberg, 2007).

Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus beruhen auf kollektiven Wechselwirkungen und der mit den magnetischen Momenten verknüpften Elektronenspins einzelner benachbarter oder durch diamagnetische Stoffteilchen getrennter paramagnetischer Zentren, die sich unterhalb bestimmter Temperaturen räumlich anordnen. Sind gleich große Elektronenspins parallel zueinander angeordnet, spricht man von Ferromagnetismus; sind sie antiparallel angeordnet, wird

von Antiferromagnetismus gesprochen. Im Falle der antiparallelen Anordnung von unterschiedlich großen magnetischen Momenten wird von Ferrimagnetismus gesprochen. Nach außen erscheinen ferromagnetische Materialien nicht magnetisch, da die paramagnetischen Zentren statistisch im Raum verteilt sind und sich die magnetischen Momente gegenseitig aufheben. Eine Magnetisierung erfolgt erst, wenn sie in ein Magnetfeld gelangen und sich die magnetischen Momente parallel zu den Feldlinien des angelegten Magnetfeldes ausrichten. Der Betrag der Magnetisierung  $M$  korreliert hierbei mit der Feldstärke des angelegten Feldes. Die sogenannte Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  ist erreicht, sobald alle Elektronenspins bei der Feldstärke  $H$  parallel ausgerichtet sind (vgl. Neukurve in Abbildung B.1). Wird die Magnetfeldstärke wieder herabgesetzt, geht der Magnetisierungsbetrag nicht über die Neukurve zurück, sondern folgt der sogenannten „Hysterese-Schleife“ in Pfeilrichtung bis  $H = 0$ .



**Abbildung B.1:** Schematischer Verlauf der Hysterese-Schleife eines ferromagnetischen Stoffes (Holleman und Wiberg, 2007).

Die Elektronenspins bleiben dabei ausgerichtet und es verbleibt eine etwas weniger starke Remanenzmagnetisierung  $M_R$ . Der ferromagnetische Festkörper hat sich in einen Permanentmagneten umgewandelt. Die Magnetisierung des Festkörpers kann durch Umdrehen der angelegten Magnetfeldstärke sukzessive bis auf Null zurückgehen. Bei Erreichen der negativen Koerzitivfeldstärke  $-H_C$  erscheint der Festkörper wieder nicht-magnetisch. Durch weiteres Vergrößern der Feldstärke  $-H$  wird schließlich die negative Sättigungsmagnetisierung  $-M_S$  erreicht. Die positive Sättigungsmagnetisierung kann wiederum durch Verringern bis  $H = 0$ , Umdrehen der Richtung und langsames Vergrößern der Feldstärke von  $-M_S$  nach  $+M_S$  entlang der Pfeilrichtung erreicht werden.

# C Experimentelle Ergebnisse

## C.1 Aufstufung der SFRD-Versuche

**Tabelle C.1:** Monometallische Abscheidungen von Pt(cod)Me<sub>2</sub> auf  $\beta$ -CD und BP2000.

Trägermaterial	V.-Nr.	$T$ K	$p$ MPa	$m_P$ mg	$c_P$ mg · gCO <sub>2</sub>	$m_S$ mg	$S_b$ m <sup>2</sup>	$\theta \leq 1$ -	$x_{10,0}$ nm	$x_{50,0}$ nm	$x_{90,0}$ nm	$\Delta$ -	$X_{me}$ Gew.-%	$E$ %
$\beta$ -CD	03	353	15,59	50,39	n.b.	2364,00	2,4	nein	3,2	6,4	15,9	1,0	n.b.	n.b.
	08	333	15,57	50,06	1,63	2524,00	2,5	nein	9,0	11,7	18,9	0,4	n.b.	n.b.
	14	313	15,49	50,08	n.b.	2004,35	2,0	nein	9,2	13,7	33,9	0,9	n.b.	n.b.
	15	323	15,50	50,01	1,32	1867,86	1,9	nein	8,3	10,9	14,8	0,3	n.b.	n.b.
	16	343	15,50	50,12	1,79	1756,42	1,8	nein	5,6	8,4	13,7	0,5	n.b.	n.b.
BP2000	67	353	15,60	100,30	4,32	400,85	568,0	ja	1,5	2,5	4,7	0,6	10,7	84
	68	373	15,63	99,80	5,47	404,79	573,6	ja	1,1	1,5	2,3	0,4	9,8	78
	69	353	15,58	26,12	1,12	399,90	566,7	ja	1,2	2,1	3,7	0,6	3,2	87
	72	353	15,69	24,81	n.b.	400,08	566,9	ja	1,5	2,5	4,5	0,6	n.b.	n.b.
	73	333	15,59	24,99	0,79	400,23	567,1	ja	2,0	3,7	10,0	1,1	n.b.	n.b.
	74	313	15,57	25,70	0,64	396,71	562,1	ja	2,0	4,4	15,8	1,6	3,5	96

**Tabelle C.2:** Monometallische Abscheidungen von Pt(cod)Me<sub>2</sub> auf BP2000,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>.

Trägermaterial	V.-Nr.	$T$ K	$p$ MPa	$m_P$ mg	$c_P$ mg · gCO <sub>2</sub>	$m_S$ mg	$S_b$ m <sup>2</sup>	$\theta \leq 1$ -	$x_{10,0}$ nm	$x_{50,0}$ nm	$x_{90,0}$ nm	$\Delta$ -	$X_{me}^a$ Gew.-%	$E$ %
BP2000	123	353	15,56	25,09	1,16	6,89	9,8	nein	1,3	2,6	6,6	1,0	n.b.	n.b.
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	76	353	15,56	101,50	4,39	399,24	67,1	ja	2,4	3,5	5,0	0,4	9,1	70
	77	373	15,63	100,64	5,38	399,52	67,1	ja	1,3	2,2	3,7	0,5	11,0	86
	78	333	15,64	25,29	0,80	399,74	67,2	ja	1,9	3,0	4,6	0,4	2,5	68
	79	353	15,54	25,04	1,08	400,14	67,2	ja	2,5	4,2	6,1	0,4	2,4	68
TiO <sub>2</sub>	80	353	15,55	25,88	1,12	400,37	21,2	ja	3,9	6,7	9,6	0,4	3,0	81
	81	333	15,54	25,64	0,81	399,65	21,2	ja	3,7	6,4	9,9	0,5	2,9	81
	82	353	15,59	99,29	4,28	409,14	21,7	nein	5,7	10,2	17,1	0,6	6,6	53
	83	373	15,69	100,05	5,40	404,97	21,5	nein	3,6	7,2	17,6	1,0	9,1	72

**Tabelle C.3:** Monometallische Abscheidungen von Ag(cod)(hfac).

Trägermaterial	V.-Nr.	T K	p MPa	m <sub>P</sub> mg	c <sub>P</sub> mg · gCO <sub>2</sub>	m <sub>S</sub> mg	S <sub>b</sub> m <sup>2</sup>	θ ≤ 1 -	x <sub>10,0</sub> nm	x <sub>50,0</sub> nm	x <sub>90,0</sub> nm	Δ -	X <sub>me</sub> <sup>a</sup> Gew.-%	E %
BP2000	50 (Imp.)	313	15,62	26,48	0,66	414,26	587,0	ja	-	-	-	-	-	-
	50 (Red.)	353	7,02 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	1,7	3,1	11,7	1,6	n.b.	n.b.
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114-Al	353	15,59	4,85	0,23	7,00	1,2	ja	9,1	16,7	34,3	0,8	5,7	68
TiO <sub>2</sub>	114-Ti	353	15,59	4,85	0,23	7,38	0,4	ja	4,4	8,8	16,2	0,7	4,3	68
SiO <sub>2</sub>	114-Si	353	15,59	4,85	0,23	7,78	6,4	ja	6,2	12,3	30,1	1,0	1,1	68

<sup>a</sup>reiner H<sub>2</sub>**Tabelle C.4:** Monometallische Abscheidungen von Pt(cod)Me<sub>2</sub> auf BP2000, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> in gemeinsamer Trägermaterialvorlage.

Trägermaterial	V.-Nr.	T K	p MPa	m <sub>P</sub> mg	c <sub>P</sub> mg · gCO <sub>2</sub>	m <sub>S</sub> mg	S <sub>b</sub> m <sup>2</sup>	θ ≤ 1 -	x <sub>10,0</sub> nm	x <sub>50,0</sub> nm	x <sub>90,0</sub> nm	Δ -	X <sub>me</sub> <sup>a</sup> Gew.-%	E %
BP2000	123	353	15,56	25,09	1,16	6,89	9,8	nein	1,3	2,6	6,6	1,0	n.b.	n.b.
	NJ05	353	15,72	2,03	0,10	4,17	5,9	ja	1,5	2,3	3,5	0,4	n.b.	n.b.
	NJ12	353	15,87	10,16	0,50	4,25	6,0	ja	1,7	2,7	4,5	0,5	n.b.	n.b.
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NJ14a	353	15,67	24,86	1,20	3,89	1,2	nein	2,8	4,2	6,7	0,5	13,2	9
	NJ19a	353	15,67	4,99	0,20	3,90	1,2	ja	2,6	3,9	5,1	0,3	6,5	22
TiO <sub>2</sub>	NJ14b	353	15,67	24,86	1,20	10,38	1,2	nein	2,3	5,8	10,0	0,7	6,4	9
	NJ19b	353	15,67	4,99	0,20	10,44	1,2	ja	2,9	4,6	6,3	0,4	3,5	22

Versuche NJ aus der Arbeit von Just (Just, 2013).

Tabelle C.5: Monometallische Abscheidungen von Au(acac)Me<sub>2</sub>.

Trägermaterial	V.-Nr.	T K	p MPa	m <sub>P</sub> mg	c <sub>P</sub> mg · gCO <sub>2</sub>	m <sub>S</sub> mg	S <sub>b</sub> m <sup>2</sup>	θ ≤ 1 -	x <sub>10,0</sub> nm	x <sub>50,0</sub> nm	x <sub>90,0</sub> nm	Δ -	X <sub>me</sub> Gew.-%	E %
β-CD	93	353	15,69	25,17	n.b.	1052,01	1,1	nein	3,5	25,5	48,2	0,9	0,5	31
	109	333	15,49	12,86	0,40	499,64	0,5	nein	3,9	12,7	32,7	1,1	n.b.	n.b.
	AG01	373	15,6	24,67	1,39	1003,02	1,0	nein	3,2	6,0	50,3	3,9	n.b.	n.b.
BP2000	31	353	15,75	51,52	2,08	402,14	569,8	ja	1,0	2,2	5,0	0,9	n.b.	n.b.
	41	313	15,56	26,78	0,71	405,63	574,8	ja	1,4	2,9	6,4	0,8	2,8	74
	42	323	15,69	25,85	0,7	410,35	581,5	ja	1,5	2,9	5,5	0,7	3,1	85
	43	333	15,78	26,46	0,81	405,88	575,1	ja	1,2	2,5	5,1	0,8	3,1	83
	45	343	15,66	26,12	0,92	425,15	602,4	ja	1,2	2,6	5,1	0,8	3,1	85
	49	353	15,68	26,18	1,08	409,60	580,4	ja	1,2	2,4	4,8	0,8	3,3	89
	55	353	15,71	26,18	1,07	412,86	585,0	ja	1,8	3,3	6,4	0,7	2,9	82
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48	353	15,73	28,08	1,21	412,55	69,3	ja	5,2	11,3	22,2	0,8	3,6	91
	54	353	15,02	25,12	1,07	432,60	72,7	ja	5,4	10,7	22,9	0,8	3,0	89
	70	333	15,62	24,96	0,78	405,87	68,2	ja	2,4	3,1	11,0	1,3	n.b.	n.b.
TiO <sub>2</sub>	47	353	15,66	25,25	1,05	404,99	21,5	ja	11,9	20,8	34,9	0,6	3,2	89
	53	353	15,59	24,86	1,07	397,25	66,7	ja	5,9	18,0	33,3	0,8	3,0	82
	66	333	15,69	26,87	0,84	401,01	21,3	ja	10,3	22,6	30,6	0,4	n.b.	n.b.

<sup>a</sup>S<sub>b</sub> = 21,1 m<sup>2</sup>, <sup>b</sup>S<sub>b</sub> = 12,2 m<sup>2</sup>, <sup>c</sup>S<sub>b</sub> = 2,4 m<sup>2</sup>, Versuche AG aus der Arbeit von Güldenpfennig (Güldenpfennig, 2014).

**Tabelle C.6:** Simultane, bimetallische Abscheidungen von Au(acac)Me<sub>2</sub> und Ag(cod)(hfac).

Trägermaterial	V.-Nr.	T K	p MPa	m <sub>Au-Kom</sub> mg	m <sub>Ag-Kom</sub> mg	c <sub>P</sub> mg · gCO <sub>2</sub>	m <sub>S</sub> mg	S <sub>b</sub> m <sup>2</sup>	θ ≤ 1 -	x <sub>10,0</sub> nm	x <sub>50,0</sub> nm	x <sub>90,0</sub> nm	Δ -	X <sub>Au</sub> Gew.-%	X <sub>Ag</sub> Gew.-%	E <sub>Au</sub> %	E <sub>Ag</sub> %
β-CD	32	353	22,19	27,46	27,63	1,59	1400,04	1,4	nein	4,9	8,1	17,9	0,8	0,006	0,04	0,5	7
	104	353	15,65	25,02	31,62	2,44	1130,00	1,1	nein	3,7	9,6	28,3	1,3	0,2	0,05	15	7
BP2000	59	353	15,70	25,77	32,00	2,46	401,99	569,6	ja	1,9	4,2	8,6	0,9	3,3	0,8	89	38
	107	353	15,63	25,14	37,49	2,68	399,69	566,4	ja	3,0	5,7	9,6	0,6	2,8	1,3	77	54
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	353	15,60	25,04	32,59	2,47	398,30	66,9	ja	8,6	17,8	39,2	0,9	3,2	1,0	86	49
	97	353	15,70	25,65	32,43	2,47	402,04	67,6	ja	12,7	20,5	30,9	0,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
TiO <sub>2</sub>	63	353	15,66	25,29	32,47	2,47	415,60	22,0	nein	14,8	27,8	48,1	0,6	>3,6	1,1	>100	57
	98	353	15,45	25,24	32,25	2,50	402,0	21,3	nein	3,8	14,4	35,1	1,1	2,6	1,5	70	75
	119	353	15,66	24,98	33,69	2,45	399,76	21,2	nein	3,9	11,8	20,7	0,7	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
SiO <sub>2</sub>	100	353	15,60	24,90	33,18	2,49	400,04	326,8	ja	8,8	13,1	17,0	0,3	2,0	1,4	56	68

**Tabelle C.7:** Monometallische Abscheidungen von Au(acac)Me<sub>2</sub> auf BP2000, Vulcan und MWCNT(1) in gemeinsamer Trägermaterialvorlage.

Trägermaterial	V.-Nr.	T K	p MPa	m <sub>P</sub> mg	c <sub>P</sub> mg · gCO <sub>2</sub>	m <sub>S</sub> mg	S <sub>b</sub> m <sup>2</sup>	θ ≤ 1 -	x <sub>10,0</sub> nm	x <sub>50,0</sub> nm	x <sub>90,0</sub> nm	Δ -	X <sub>me</sub> Gew.-%	E %
BP2000	108 <sup>a</sup>	353	15,58	25,00	1,19	7,69	10,9	nein	2,9	6,1	16,9	1,2	n.b.	n.b.
	118 <sup>b</sup>	353	15,63	1,34	0,06	7,02	9,9	ja	2,0	3,1	5,6	0,6	n.b.	n.b.
	121 <sup>c</sup>	353	15,59	1,21	0,06	0,6	0,8	nein	1,1	3,6	7,4	0,9	n.b.	n.b.
Vulcan	118 <sup>b</sup>	353	15,63	1,34	0,06	7,18	1,7	ja	1,6	5,3	10,5	0,8	n.b.	n.b.
	121 <sup>c</sup>	353	15,59	1,21	0,06	3,49	0,8	nein	1,6	6,0	12,2	0,9	n.b.	n.b.
MWCNT(1)	118 <sup>b</sup>	353	15,63	1,34	0,06	7,43	0,6	ja	7,8	14,0	26,3	0,7	n.b.	n.b.
	121 <sup>c</sup>	353	15,59	1,21	0,06	9,34	0,8	nein	8,2	17,6	30,3	0,6	n.b.	n.b.

<sup>a</sup>S<sub>b</sub> = 21,1 m<sup>2</sup>, <sup>b</sup>S<sub>b</sub> = 12,2 m<sup>2</sup>, <sup>c</sup>S<sub>b</sub> = 2,4 m<sup>2</sup>



**Tabelle C.8:** Konsekutive, bimetallische Abscheidungen von Au(acac)Me<sub>2</sub> und Ag(cod)(hfac).

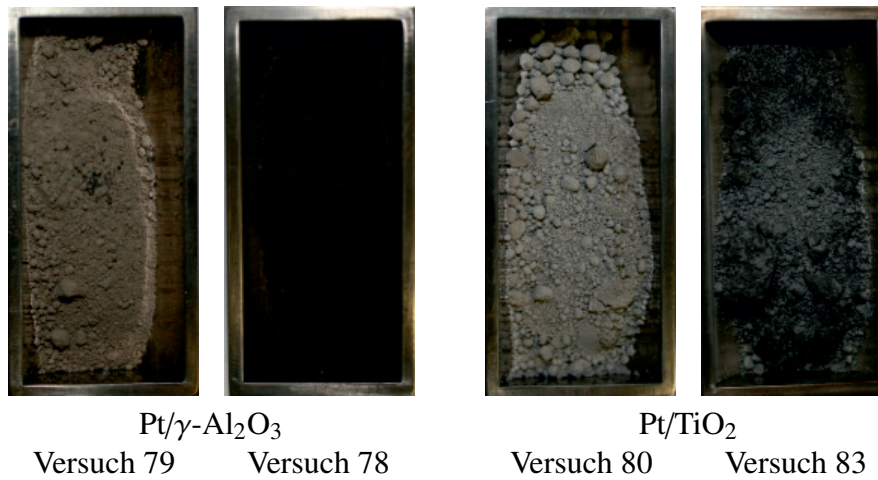
Träger- material	V.- Nr.	T K	p MPa	$m_{Ag-Kom}$ mg	$c_P$ mg · gCO <sub>2</sub>	$m_S$ mg	$S_b$ m <sup>2</sup>	$\theta \leq 1$ -	$x_{10,0}$ nm	$x_{50,0}$ nm	$x_{90,0}$ nm	$\Delta$ -	$X_{Au}$ Gew.-%	$X_{Ag}$ Gew.-%	$E_{Au}$ %	$E_{Ag}$ %
$\beta$ -CD	94	353	15,57	32,07	1,34	803,45	0,8	nein	4,8	17,0	45,3	1,2	0,6	0,5	42	53
	111-109	353	15,65	6,12	0,29	29,66	0,03	nein	3,9	12,7	32,7	1,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	111-48	353	15,65	6,12	0,29	5,96	1,0	nein	7,3	13,4	22,9	0,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
TiO <sub>2</sub>	111-47	353	15,65	6,12	0,29	6,37	0,4	nein	2,9	11,7	29,7	1,1	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

**Tabelle C.9:** Simultane, bimetallische Abscheidungen von Au(acac)Me<sub>2</sub> und Fe(acac)<sub>3</sub>bzw. Fe(thd)<sub>3</sub>.

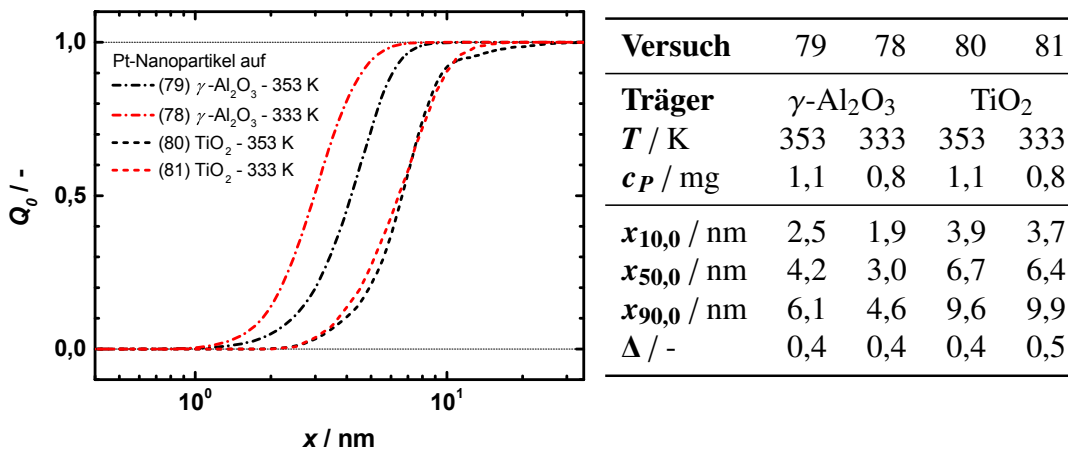
Träger- material	V.- Nr.	T K	p MPa	$m_{Au-Kom}$ mg	$m_{Fe-Kom}$ mg	$c_P$ mg · gCO <sub>2</sub>	$m_S$ mg	$S_b$ m <sup>2</sup>	$\theta \leq 1$ -	$x_{10,0}$ nm	$x_{50,0}$ nm	$x_{90,0}$ nm	$\Delta$ -	$X_{Au}$ Gew.-%	$X_{Fe}$ Gew.-%	$E_{Au}$ %	$E_{Fe}$ %
$\beta$ -CD	92	373	15,63	24,47	13,78 <sup>a</sup>	2,09	1028,43	1,0	nein	3,7	7,5	36,4	2,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	102	373	15,53	24,88	23,15 <sup>b</sup>	2,64	1036,33	1,0	nein	3,3	5,5	24,2	1,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	AG03	373	15,55	25,01	92,63 <sup>b</sup>	6,57	1003,2	1,0	nein	3,4	17,5	33,8	0,9	0,5	0,5	34	55
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AG06	373	15,57	25,02	92,67 <sup>b</sup>	6,17	399,96	67,2	nein	11,5	17,4	28,3	0,5	2,5	69,0	2	76

<sup>a</sup>Fe(acac)<sub>3</sub>, <sup>b</sup>Fe(thd)<sub>3</sub>, Versuche AG aus der Arbeit von Güldenpfennig (Güldenpfennig, 2014).

## C.2 Abscheidung von Pt



**Abbildung C.1:** Fotos der Proben nach der monometallischen Pt-Abscheidung (v.l.n.r.) auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Versuch 79 und 77, auf  $\text{TiO}_2$  80 und 83. ( $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg, weitere Prozessbedingungen finden sich in Tabelle C.1 im Anhang C.1)



**Abbildung C.2:** PGV der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 333 und 353 K. ( $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg,  $m_P = 25$  mg)

### C.3 Abscheidung von Ag



Versuch 111

$T = 353 \text{ K}$     $p = 15,5 \text{ MPa}$     $c_P = 0,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$

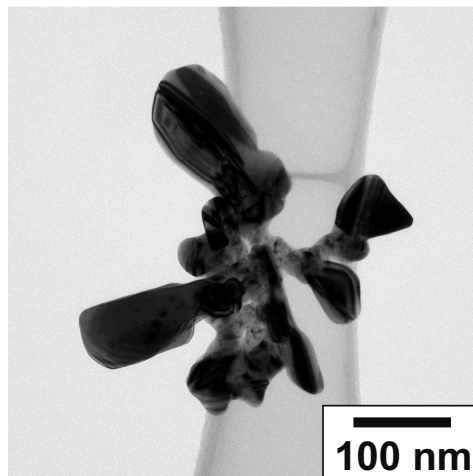
$m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 4,9 \text{ mg}$

Träger:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$     $m_S = 7,0 \text{ mg}$

Träger:  $\text{TiO}_2$     $m_S = 7,4 \text{ mg}$

Träger:  $\text{SiO}_2$     $m_S = 7,8 \text{ mg}$

Abbildung C.3: Foto der monometallischen Ag-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ .



Versuch 114-Si

$m_S = 7,8 \text{ mg}$     $S_b = 6,4 \text{ m}^2$

Abbildung C.4: Typisches TEM-Bild der Ag-Artefakte, die in der monometallischen Ag-Abscheidung auf  $\text{SiO}_2$  entstanden.

( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 7,8 \text{ mg}$ ,  $m_P = 4,9 \text{ mg}$ ,  $c_P = 0,23 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ )

Im Hintergrund ist ein Teil des etwa 2 nm dicken Kohlefilms zu sehen, welcher auf das TEM-Netzchen aufgedampft ist.

## C.4 Abscheidung von Fe

Die monometallische Fe-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\beta\text{-CD}$  wurde erstmals in dieser Arbeit mittels überkritischem  $\text{CO}_2$  durchgeführt. Hierbei wurden die beiden metallorganischen Komplexe  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  und  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  verwendet. Die Prozessbedingungen der ersten Abscheidungen mit  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  waren auf eine Temperatur von 313 und 373 K, ein Druck von 15,5 MPa, etwa 27 mg Precursor und 400 mg Trägermaterial. Die Dauer der Imprägnierung belief sich in allen Abscheidungen auf 20 h.



Versuch 84

$$\begin{aligned} T &= 313 \text{ K} & t_{\text{Red}} &= 3 \text{ h} \\ m_S &= 400 \text{ mg} & m_P &= 27 \text{ mg} \\ c_P &= 0,7 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1} \end{aligned}$$



Versuch 85

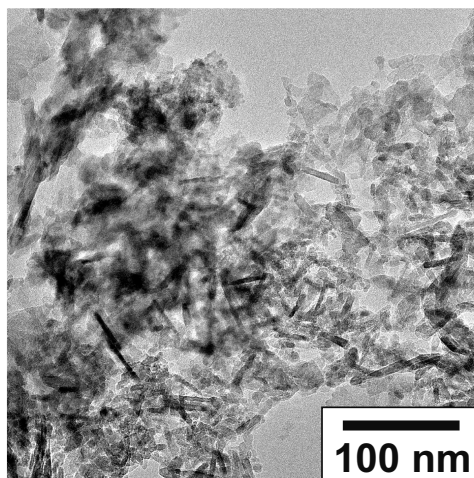
$$\begin{aligned} T &= 373 \text{ K} & t_{\text{Red}} &= 6 \text{ h} \\ m_S &= 400 \text{ mg} & m_P &= 28 \text{ mg} \\ c_P &= 1,5 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1} \end{aligned}$$

**Abbildung C.5:** Fotos der Produkte aus der Fe-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . ( $p = 15,5 \text{ MPa}$ )

Zunächst wurde die Fe-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bei 313 K durchgeführt (Versuch 84). Hierbei färbte sich das weiße Trägermaterial gelb-orange. In der Probeschale II war eine braun-rote Substanz entstanden, welche in der Nähe eines starken Magnets von diesem angezogen wurde. Die Einfärbung des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bestätigte die Abscheidung des Fe-Komplexes, jedoch war die Reduktion durch  $\text{H}_2$  bei 313 K nicht vollständig. Nach Zugabe einer kleinen Produktmenge in Aceton löste sich der Restkomplex auf und das farblose Lösungsmittel verfärbte sich gelb-orange.

Die Erhöhung der Prozesstemperatur auf 373 K führte zur vollständigen Reduktion des  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , erkennbar durch die dunklere Einfärbung des Produktes (vgl. Abbildung C.5). Die oberste Schicht war braun gefärbt, der innere Kern der Probeschüttung war jedoch fast weiß geblieben. Jedoch war die Menge des entstandenen Eisenoxids zu gering, sodass das Produkt keine Magnetisierung aufwies. Auf TEM-Aufnahmen waren die Eisenoxid-Nanopartikel kaum von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  unterscheidbar, da beide Metalloxide die selbe Kristallstruktur besitzen (vgl. Abbildung C.6).

Es waren keine einzelnen Partikel, sondern längliche Eisenoxid-Nadeln auf dem Trägermaterial  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu erkennen.



**Abbildung C.6:** Typisches TEM-Bild der monometallischen Fe-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Versuch 85). ( $T = 373\text{ K}$ ,  $p = 15,5\text{ MPa}$ ,  $m_S = 400\text{ mg}$ ,  $m_P = 28\text{ mg}$ ,  $c_P = 1,5\text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ ,  $t_{\text{Red}} = 6\text{ h}$ )

In der Fe-Abscheidung auf  $\beta\text{-CD}$  wurde die Imprägnierung bei 313 und 373 K durchgeführt und die Temperatur der Reduktion auf 373 K eingestellt. Die Reduktionszeit betrug 3 bzw. 4 h und reichte in beiden Fällen nicht aus, um die  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Einwaage vollständig zu reduzieren, weswegen keine TEM-Bilder der Produkte aufgenommen wurden. Fotos der Proben sind jedoch in Abbildung C.7 dargestellt. In Versuch 89 befanden sich orange-rote Kristalle auf dem Trägermaterial und den Probeschalen, bei denen es sich um  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  handelte.



Versuch 88

$$T_{\text{Imp}} = 313\text{ K}$$

$$T_{\text{Red}} = 373\text{ K} \quad t_{\text{Red}} = 4\text{ h}$$

$$m_S = 1,2\text{ g} \quad m_P = 28\text{ mg}$$



Versuch 89

$$T_{\text{Imp}} = 373\text{ K}$$

$$T_{\text{Red}} = 373\text{ K} \quad t_{\text{Red}} = 3\text{ h}$$

$$m_S = 1,2\text{ g} \quad m_P = 26\text{ mg}$$



Versuch 101

$$T_{\text{Imp}} = 353\text{ K}$$

$$T_{\text{Red}} = 353\text{ K} \quad t_{\text{Red}} = 3\text{ h}$$

$$m_S = 1,2\text{ g} \quad m_P = 46\text{ mg}$$

**Abbildung C.7:** Fotos der Produkte aus der Fe-Abscheidung auf  $\beta\text{-CD}$  mit  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (links und Mitte) und  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  (rechts). ( $p = 15,5\text{ MPa}$ )

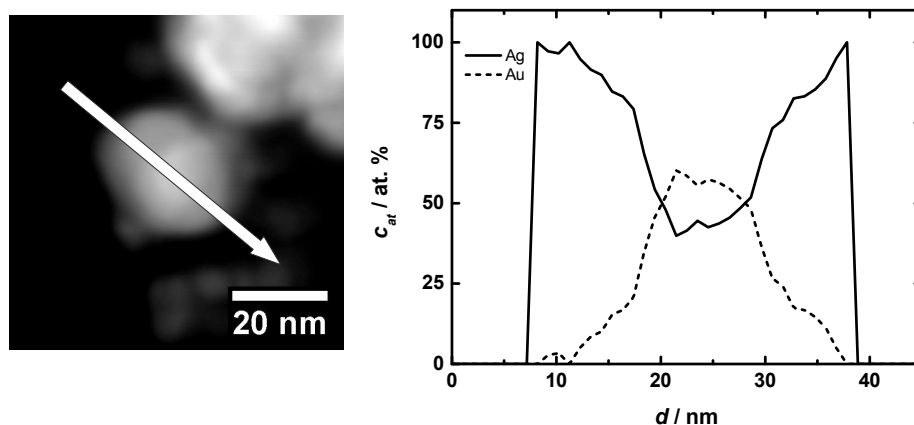
Die Fe-Abscheidung auf  $\beta$ -CD mit dem Fe-Komplex  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  konnte ebenfalls nicht erfolgreich durchgeführt werden. Auch hier wurde ein Anteil nicht-reduzierter Fe-Komplex auf dem Trägermaterial und den Probeschalen gefunden (vgl. Abbildung C.7 (rechts)). In diesen Versuchen wurde die gleiche Stoffmenge, wie in den Abscheidungen mit  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  eingesetzt. Aufgrund des größeren Molekulargewichts von  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  war dessen Einwaage deutlich höher. In der Probeschale II befand sich nach den monometallischen Fe-Abscheidungen stets eine braun-rote Substanz, die magnetisches Verhalten zeigte.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine geeigneten Prozessbedingungen zur Abscheidung von kleinen monometallischen Fe-Partikeln gefunden werden. Zudem verblieb stets ein Anteil nicht-reduzierter Fe-Komplex auf den Trägermaterialien.

## C.5 Abscheidung von Au und Ag

### C.5.1 Einfluss des Drucks


Durch einen höheren Druck von 22 MPa und bei einem Einwaageverhältnis von  $\frac{m_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2}}{m_{\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})}} = 1$  konnten bei der simultanen AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD bei 353 K weitere bimetallische Nanopartikelstrukturen hergestellt werden. Alle Prozessbedingungen und erhaltenen Partikelgrößen sind in Tabelle C.6 im Anhang C.1 zu finden. Die bereits bekannte Struktur eines Goldkerns, welcher von einer legierten Schicht der mittleren Zusammensetzung  $\text{Au}_3\text{Ag}$  ummantelt war, war hier von einer weiteren Schicht reinen Ag umgeben. Die intermetallische Phase war zwischen 4 und 7 nm dick. Die umgebende Ag-Schicht wies eine Dicke von 3-6 nm auf. Die mittels einer EXDS-Linescan-Analyse ermittelte typische Zusammensetzung ist in Abbildung C.8 (rechts) dargestellt.



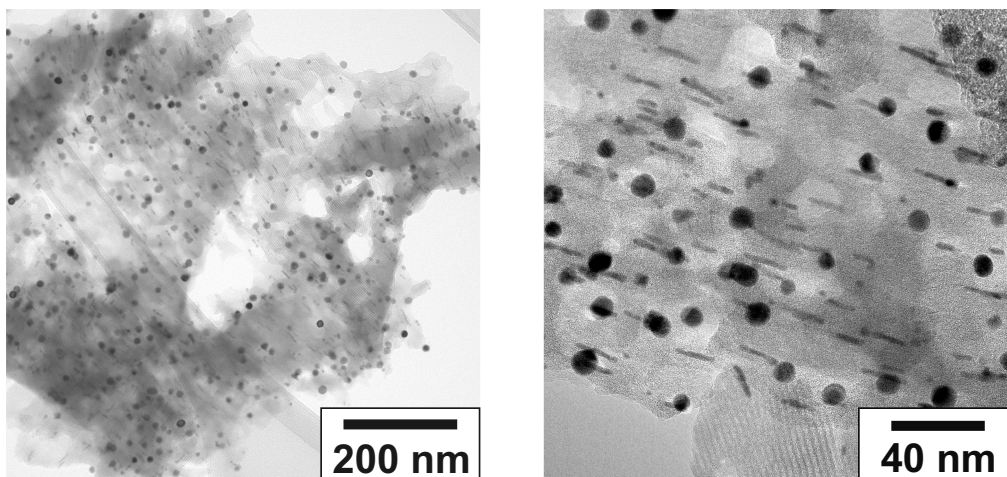
**Abbildung C.8:** HAADF-Bild (links) eines Partikels aus dem System AuAg/ $\beta$ -CD und dazugehöriger EDXS-Linescan (rechts). ( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 22 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 1,4 \text{ g}$ ,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 27,5 \text{ mg}$ ,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 27,6 \text{ mg}$ , Einw.Ver. = 1:1)

Neben solchen symmetrischen wurden auch Partikel mit asymmetrischem Goldkern und viele monometallische Silber-Partikel gefunden. Die Ergebnisse der EDXS-Linescan-Analyse sind in Tabelle C.10 zusammengefasst.

**Tabelle C.10:** Mit EDXS-Linescan-Analysen ermittelte Strukturen der bimetallic Nanopartikel aus der simultanen AuAg-Abscheidung auf  $\beta$ -CD. ( $T = 353$  K,  $p = 22$  MPa,  $m_S = 1,4$  g,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 27,5$  mg,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 27,6$  mg, Einw.Ver. = 1:1)

Trägermaterial	V.-Nr.	$d$ nm	$d_I$ nm	$d_{Ag}$ nm	Anteile	Intermet. Phase	Core	Struktur
$\beta$ -CD	32	$27 \pm 5$	4-7	3-6	35 % AuAg 65 % Ag	AgAu ~(40:60)	Au	

### C.5.2 TEM-Bild des Systems AuAg/SiO<sub>2</sub>



**Abbildung C.9:** Typische TEM-Bilder der simultanen AuAg-Abscheidung auf SiO<sub>2</sub> in zwei unterschiedlichen Auflösungen. ( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 400$  mg,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 32$  mg,  $c_P = 2,5$  mg  $\cdot$  g<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>-1</sup>, Mol.Ver. = 1:1)

### C.5.3 EDXS-Linescans der simultanen Abscheidung von Au und Ag

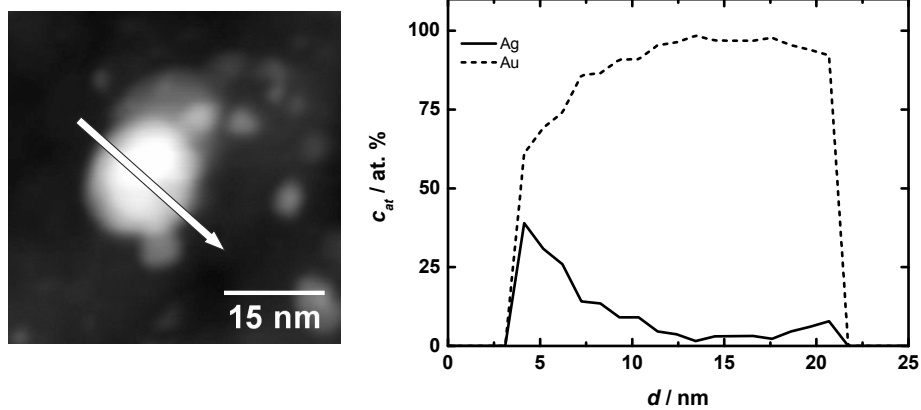


Abbildung C.10: HAADF-Bild (links) eines Partikels aus dem System AuAg/BP2000 (Versuch 59) und die aus dem EDXS-Linescan ermittelte Zusammensetzung (rechts).

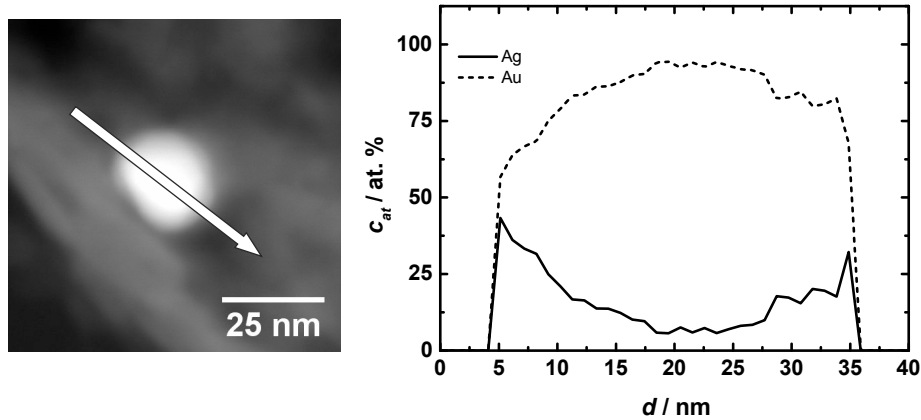


Abbildung C.11: HAADF-Bild (links) eines Partikels aus dem System AuAg/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Versuch 62) und die aus dem EDXS-Linescan ermittelte Zusammensetzung (rechts).

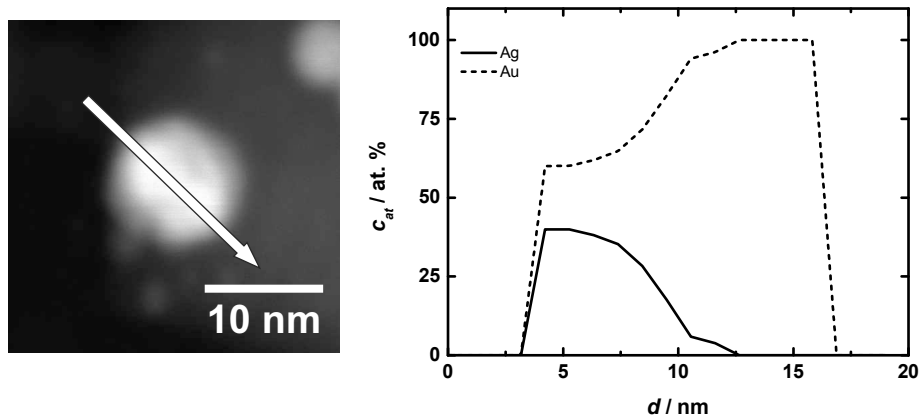
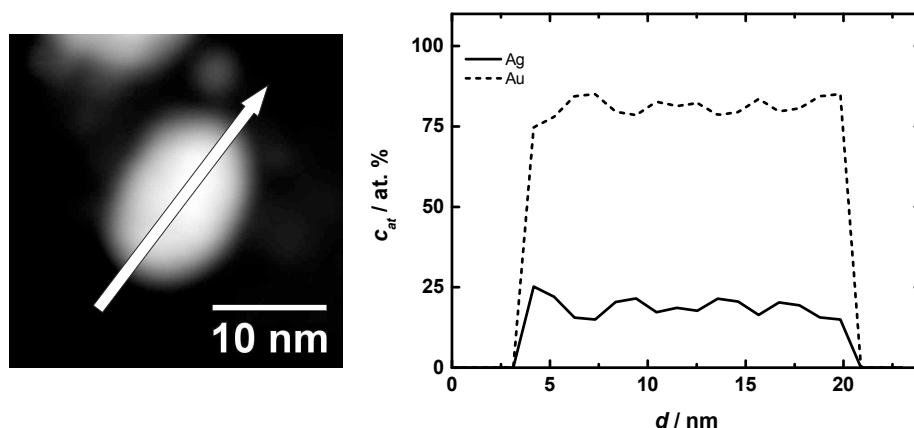


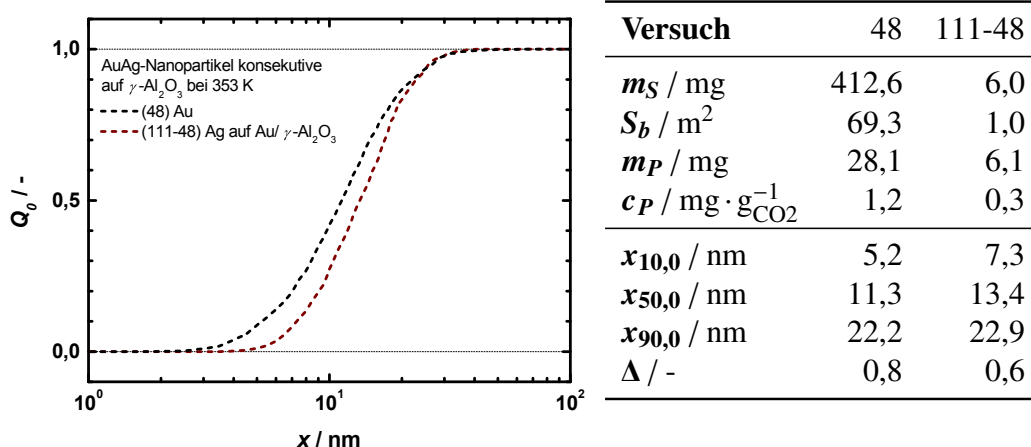
Abbildung C.12: HAADF-Bild (links) eines Partikels aus dem System AuAg/SiO<sub>2</sub> (Versuch 100) und die aus dem EDXS-Linescan ermittelte Zusammensetzung (rechts).





**Abbildung C.13:** HAADF-Bild (links) eines Partikels aus dem System AuAg/ $\beta$ -CD (Versuch 104) und die aus dem EDXS-Linescan ermittelte Zusammensetzung (rechts).

### C.5.4 PGV der konsekutiven Abscheidung von Au und Ag auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



**Abbildung C.14:** PGV der konsekutiven AuAg-Abscheidung auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Versuch 111-48).  
( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 6,0 \text{ mg}$ ,  $m_P(\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})) = 6,1 \text{ mg}$ )

## C.6 Abscheidung von Au und Fe mit $\text{Fe}(\text{thd})_3$

In einer weiterführenden Messreihe der Abscheidung von Au und Fe unter Verwendung von  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  und  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  auf unterschiedliche Trägermaterialien wurden die optimalen Prozessbedingungen zur Herstellung von magnetischen Nanomaterialien ermittelt. Hierfür wurden die Reduktionszeit und das molekulare Einwaageverhältnis der Metallkomplexe variiert. Der Prozessdruck lag bei 15,5 MPa, die Temperatur bei 373 K und die Dauer der Imprägnierphase betrug 20 h. Die Substrateinwaage belief sich auf 400 und im Fall von  $\beta$ -CD auf 1000 mg. In einigen Fällen wurden drei Trägermaterialien in geringer Einwaage von etwa 7 mg gleichzeitig

unter Verwendung der Probeschalen III (s. Abbildung 3.4 (rechts)) beschichtet. Die Sättigungslöslichkeit der Komplexe in  $scCO_2$  wurde in den Versuchen nicht erreicht. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass sich die eingewogene Precursormenge vollständig in der überkritischen Phase löste.

Es hat sich in der Messreihe herausgestellt, dass die Dauer der Reduktionsphase und der Au-Gehalt im Reaktor die Reduktion des  $Fe(thd)_3$  positiv beeinflussen. Tabelle C.11 fasst die durchgeführten Versuche zusammen und gibt Auskunft über die erfolgreiche Reduktion der Komplexeinwaage.

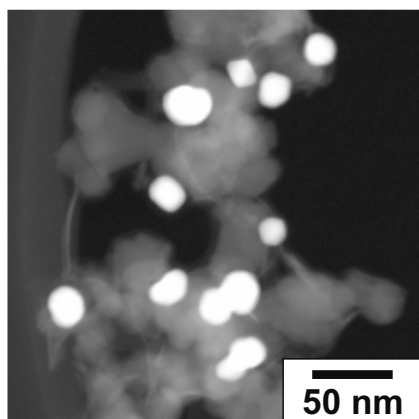
**Tabelle C.11:** Zusammenstellung ausgewählter Versuchsbedingungen und deren Einfluss auf die Reduktion des  $Fe(thd)_3$  (Güldenpfennig, 2014).

Probe	$m_{Au(acac)Me_2}$ mg	$m_{Fe(thd)_3}$ mg	Stoffmengen- verhältnis $n_{Au}/n_{Fe}$	$t$ h	Reduktion vollständig
AG07	4,40	8,10	1:1	5	ja
AG09	4,40	16,20	1:2	5	ja
AG03	25,01	92,63	1:2	7	ja
AG05	24,97	92,67	1:2	7	ja
AG06	25,02	92,67	1:2	7	ja
AG04	25,00	185,44	1:4	7	nein
AG08	4,40	81,00	1:10	5	nein

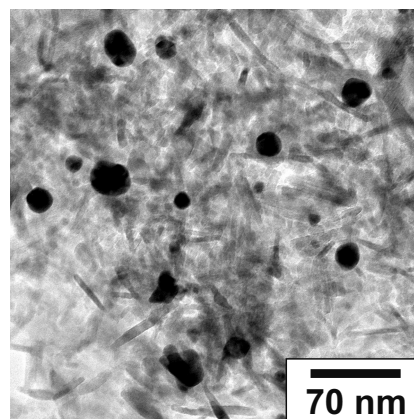
War der Au-Gehalt im Reaktor groß genug  $\frac{n_{Au}}{n_{Fe}} \geq 0,5$  reichte eine Dauer von 5 bis 7 h zur vollständigen Reduktion des  $Fe(thd)_3$  aus. Bei AG04 und AG08 mit einem kleineren Einwaageverhältnis der Metallkomplexe konnten orange-rote Verunreinigungen an der Reaktorwand und den Probeschalen gefunden werden. Diese waren in Aceton löslich. Es handelte sich folglich um einen Anteil nicht-reduzierten  $Fe(thd)_3$ .

Einige zugehörige TEM-Bilder sind in Abbildung C.15 dargestellt. Aufgrund der Reaktivität von elementaren Fe-Nanopartikeln mit Luftsauerstoff ist anzunehmen, dass diese nach dem Herausholen aus dem Reaktor sofort zu Eisenoxid umgewandelt wurden. Auf den TEM-Bildern der Versuche AG04-09 konnten nur monometallische Au-Partikel gefunden werden. Die TEM-Bilder der Abscheidung auf  $\beta$ -CD zeigen Au-Partikel, die auf großen „wolkenartigen“ Strukturen abgeschieden sind (vgl. Abbildung C.15). EDXS-Analysen offenbarten, dass es sich hierbei um Eisenoxid-Nanostrukturen handelt (s. Abschnitt C.6.1). Diese konnten in der Art nur auf TEM-Bildern der Abscheidungen auf  $\beta$ -CD gefunden werden. Da das stark wasserlösliche  $\beta$ -CD während der TEM-Probenpräparation aufgelöst wird, ist es auf den TEM-Bildern nicht mehr zu finden. Das entstandene Eisenoxid fungiert hier nun als Trägermaterial für die monometallischen Au-Partikel. Auf  $\gamma$ - $Al_2O_3$  und  $TiO_2$  konnten Eisenoxid-Nadeln gefunden werden. Diese unterscheiden sich jedoch kaum von dem eingesetzten Substrat (vgl. Abbildung C.15).

Die Einfärbung der Probenschüttung nach einem SFRD-Versuch deutet darauf hin, dass neben gelbem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auch schwarzes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entstanden ist. Die oberste Schicht der Schüttung war stets tiefschwarz eingefärbt. Munteanu et al. berichten, dass elementares Au die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  katalysiert (Munteanu et al., 1997). Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass in den Abscheidungen hauptsächlich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gebildet wurde (Güldenpfennig, 2014).



Versuch AG04  
 $c_P = 10,9 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$      $m_S = 400 \text{ mg}$   
 $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25 \text{ mg}$   
 $m_P(\text{Fe}(\text{acac})_3) = 185 \text{ mg}$



Versuch AG06  
 $c_P = \text{mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$      $m_S = \text{g}$   
 $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = \text{mg}$   
 $m_P(\text{Fe}(\text{thd})_3) = \text{mg}$

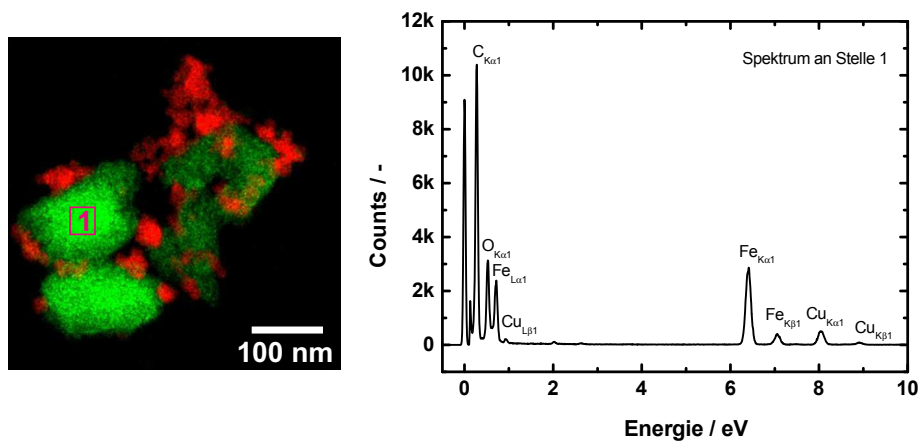
**Abbildung C.15:** Typische TEM-Bilder der simultanen AuFe-Abscheidung auf  $\text{TiO}_2$  (links) und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (rechts). ( $T = 373 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ )

Mit ICP-OES-Analysen wurden die Metallgehalte der SFRD-Produkte aus der AuFe-Abscheidung ermittelt (vgl. Tabelle D.4 im Anhang D.1.1). Tabelle C.12 gibt das jeweilige Abscheideverhältnis der beiden Metalle und die Abscheideeffizienz wieder. Die ermittelten molaren Abscheideverhältnisse entsprachen etwa den Einwaageverhältnissen der Metallkomplexe. Hier muss angemerkt werden, dass mit der ICP-OES nicht zwischen reduziertem und nicht-reduziertem Precursor unterschieden wird. Die Ergebnisse in Tabelle C.12 sind unabhängig vom Erfolg einer Abscheidung zu betrachten.

**Tabelle C.12:** Ergebnisse der ICP-OES-Analysen aus der Arbeit von Güldenpfennig (Güldenpfennig, 2014).

Probe	Träger	Abscheideeffizienz			$S_b$ m <sup>2</sup>	Einwaage- verhältnis $n_{Au}/n_{Fe}$	Abscheide- verhältnis $n_{Au}/n_{Fe}$
		$E_{Au}$ %	$E_{Fe}$ %	$E_{ges}$ %			
AG03	$\beta$ -CD	34	55	42	1	0,50	0,31
AG04	TiO <sub>2</sub>	63	60	62	21	0,25	0,26
AG06	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69	76	71	67	0,50	0,46
AG05	SiO <sub>2</sub>	84	88	85	327	0,50	0,48

### C.6.1 EDX-Spektrum der Abscheidung von Au und Fe auf $\beta$ -CD



**Abbildung C.16:** Eingefärbtes HAADF-Bild der simultanen AuFe-Abscheidung auf  $\beta$ -CD (AG03) und das zugehörige EDX-Diffraktogramm. Au = rot, Fe = grün, O = gelb.  
 ( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 1,0$  g,  $m_P(\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2) = 25$  mg,  $m_P(\text{Fe}(\text{thd})_3) = 93$  mg, Mol. Ver. = 1:2)

# D Methoden, Berechnungen und Langzeitstabilität

## D.1 ICP-OES Probenpräparation

Zur quantitativen Bestimmung der abgeschiedenen Metallmenge wurden 50-150 mg Probesubstanz mit konzentrierter Säure in einer Mikrowelle bei einer maximalen Temperatur von 573 K aufgeschlossen. Je nach vorhandener Substanzmenge konnten 1–3 Proben hergestellt werden. Im Falle der Goldbestimmung wurden 3 mL HNO<sub>3</sub> Suprapur 65 % und 9 mL HCl Suprapur 30 % verwendet. Die Bestimmung von Ag, Pt und Fe erfolgte mit 12 mL reiner HNO<sub>3</sub> Suprapur 65 %. Zum Aufschluss durchliefen die Proben ein 55 minütiges Temperaturprogramm, welches in D.1 dargestellt ist. Nach dem Aufschluss wurden die flüssige Probe aufgenommen, mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von 50 mL verdünnt und anschließend analysiert.

**Tabelle D.1:** Temperaturprogramm zum Aufschluss der ICP-OES–Proben

<b>Dauer Min</b>		<b>T K</b>	<b>Dauer Min</b>
10	heizen	373	10
10	heizen	423	5
10	heizen	573	10
	abkühlen	293	

### D.1.1 Metallgehalte der ICP-OES Analysen

**Tabelle D.2:** Ergebnisse aus ICP-OES Analysen – Ag-Gehalte.

<b>Probe</b>	$X_{me}$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	$\sigma$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	$X_{me,max}$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	<b>E</b> <b>%</b>
32	365,5	0,91	5006	7
59	7479	25	19891	38
62	9977	163	20434	49
63	11082	51	19530	57
94	5288	23	10074	53
98	15001	243	20043	75
100	14069	119	20708	68
104	464	4	7083	7
104iK	41	0,5	7083	0,6
104oS	913	3	7083	13
107	12612	144	23355	54

**Tabelle D.3:** Ergebnisse aus ICP-OES Analysen – Pt-Gehalte.

<b>Probe</b>	$X_{me}$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	$\sigma$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	$X_{me,max}$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	<b>E</b> <b>%</b>
67	106790	1372	127734	84
68	97710	1912	126096	78
69	32001	411	36819	87
74	35232	507	36529	96

**Tabelle D.4:** Ergebnisse aus ICP-OES Analysen – Fe-Gehalte.

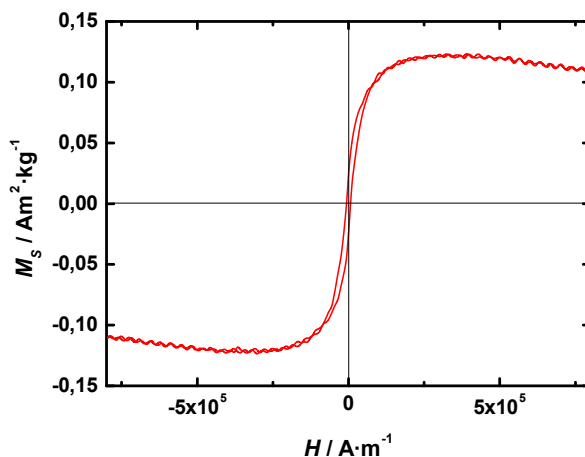
<b>Probe</b>	$X_{me}$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	$\sigma$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	$X_{me,max}$ <b>mg · kg<sup>-1</sup></b>	<b>E</b> <b>%</b>
AG03	4673	62	8442	55
AG04	24542	437	40995	60
AG05	17811	296	20917	85
AG06	15497	195	20917	74

**Tabelle D.5:** Ergebnisse aus ICP-OES Analysen – Au-Gehalte.

<b>Probe</b>	$X_{me}$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\sigma$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$X_{me,max}$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$E$ %
32	58	0,7	11690	0,5
41	28340	236	38291	74
42	30973	420	36601	85
43	31277	263	37829	83
45	30466	205	35728	85
47	32187	188	36238	89
48	35722	278	39430	91
49	32963	313	37116	89
53	29886	259	36368	82
54	30249	324	33835	89
55	29044	133	35517	82
59	32646	208	37222	89
62	31568	491	36529	86
63	40754	54	35399	>100
93	4458	10	14224	31
94	5928	39	14224	42
98	25639	257	36484	70
100	20356	151	36180	56
104	1945	10	13177	15
104iK	1134	9	13177	9
104oS	2559	5	13177	19
107	27991	176	36547	77
AG03	5034	64	14812	34
AG04	22654	284	36324	62
AG05	30163	552	36285	83
AG06	24969	344	36355	69

## D.2 Messung der Magnetisierung

Die in der Arbeit von Güldenpfennig hergestellten SFRD-Produkte wurde mit einem AGM auf ihre Magnetisierung untersucht (Güldenpfennig, 2014). Hierfür wurden jeweils 1-2,5 mg Probe-substanz eingewogen und pro Versuch 1-4 Messungen durchgeführt. Anhand der aufgenommenen Hysteresekurven wurde die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  als Maß für die Magnetisierung der Probe bestimmt. In Abbildung D.1 ist beispielhaft eine Hysteresekurve des Versuchs AG07a dargestellt.



**Abbildung D.1:** Hysteresekurve des Versuchs AG07a; Trägermaterial: MWCNT,  $M_S = 109,7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (Güldenpfennig, 2014).

Aufgrund der unterschiedlichen Einfärbung wurden bei den Versuchen AG05 und AG06 zusätzlich Proben des inneren Kerns und der obersten Schicht der Probenschüttung untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle D.6 zusammengefasst. Bei einigen Produkten konnte keine Magnetisierung festgestellt werden. Die gemessenen Werte weichen bei einigen Versuchen stark voneinander ab. Ein Grund hierfür kann die sehr geringe Probeneinwaage sein, die es erlaubt nur einen äußerst kleinen Ausschnitt der Probe zu untersuchen. Diese starke Streuung der Messwerte und auch die Einfärbung der Probenschüttung sind Hinweise darauf, dass die Partikel nicht homogen auf dem Trägermaterial abgeschieden wurden (Güldenpfennig, 2014). Die kleinen Messwerte der Magnetisierung sind sehr kritisch zu betrachten, da sie im Fehlerbereich des Messgeräts liegen. Ein Vergleich mit dem Ni-Standard zeigt, dass die Magnetisierung der Proben um bis zu drei Größenordnungen kleiner sind (Güldenpfennig, 2014). Es können folglich keine quantitativen Aussagen zur Magnetisierung einzelner Proben getroffen werden. Die äußerst kleinen Werte können mit dem geringen Metallgehalt der Produkte erklärt werden. Dieser liegt, aufgrund der Einwaage des  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  und dessen Abscheideeffizienz, bei 1-2,5 Gew.-%. Des Weiteren ist nicht geklärt, ob tatsächlich hauptsächlich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in den Abscheidungen entstanden ist.

Es kann festgehalten werden, dass es mit der SFRD grundsätzlich möglich ist magnetische Nanopartikel herzustellen, wobei der Wert der Magnetisierung bei einem sehr kleinen Metallgehalt der Produkte im Fehlerbereich des Messgeräts liegt. In weiteren Arbeiten sollte ein Fe-Komplex mit einem höheren Metallgehalt und besserer Abscheideeffizienz gefunden werden, um den Metallgehalt der Produkte erhöhen zu können.



**Tabelle D.6:** Übersicht der Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen aus (Güldenpfennig, 2014).

Probe	Trägermaterial	$M_S / \text{mA} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$				Mittelwert
		Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	
AG03	$\beta$ -CD	54,24	60,97	244,90	x	120,04
AG04	TiO <sub>2</sub>	131,10	x	116,50	x	123,80
AG05oS	SiO <sub>2</sub>	x	k.M.	k.M.	k.M.	x
AG05iK	SiO <sub>2</sub>	x	x	k.M.	k.M.	x
AG06iK	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x	k.M.	k.M.	k.M.	x
AG06oS	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65,09	x	x	k.M.	65,09
AG07	MWCNT(1)	71,37	72,61	109,70	k.M.	84,56
	MWCNT(2)	92,87	82,06	113,50	92,86	95,32
	BP2000	x	x	x	k.M.	x
AG09	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,25	k.M.	k.M.	k.M.	37,25
	TiO <sub>2</sub>	x	30,06	k.M.	k.M.	30,06
	SiO <sub>2</sub>	x	x	k.M.	k.M.	x
Ni-Standard		56590,00	55250,00	55390,00	k.M.	55743,33

Bei Feldern, welche mit k.M. (keine Messung) gekennzeichnet sind, konnte aufgrund der geringen Probenmenge keine Messung durchgeführt werden. Die mit x gekennzeichneten Messungen konnten zwar durchgeführt, jedoch keine Magnetisierung gemessen werden.

## D.3 Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>

### D.3.1 Vorbereitung der Katalysatoren

Etwa 100 mg SFRD-Produkt werden mit einer Tablettenpresse unter einem Druck von 98 MPa zu einem sehr dünnen, äusserst spröden Plättchen  $\leq 1$  cm zusammengedrückt. Nach dem groben Zerkleinern des Plättchens werden die Bruchteile gesiebt und nur die Fraktion zwischen 125 und 250  $\mu\text{m}$  weiterverwendet. Hiervon werden 25-30 mg mit Quarzsand auf ein Probengewicht von 1 g verdünnt. Diese wird in die Mitte eines Glasrohrs zwischen Glaswolle eingefüllt und in die Anlage eingebaut.

Die Oberfläche der Metallnanopartikel ist nach dem Herstellungsprozess und der Lagerung an Luft mit unterschiedlichen, mitunter organischen Molekülen verunreinigt. Bei diesen Verunreinigungen handelt es sich um CO, CO<sub>2</sub> und organische Liganden, die nach der Reduktion des Metallkomplexes an die Oberfläche der Nanopartikel binden. Diese Verunreinigungen müssen vor einem katalytischen Testlauf entfernt werden, sodass die aktiven Zentren der Nanopartikel für die Reaktionspartner der Katalyse zur Verfügung stehen. Hierfür werden die bestückten Reaktoren über eine Dauer von 30 Min bei 573 K mit einem N<sub>2</sub>-Strom gespült.

### D.3.2 Ergebnisse der Katalysetests

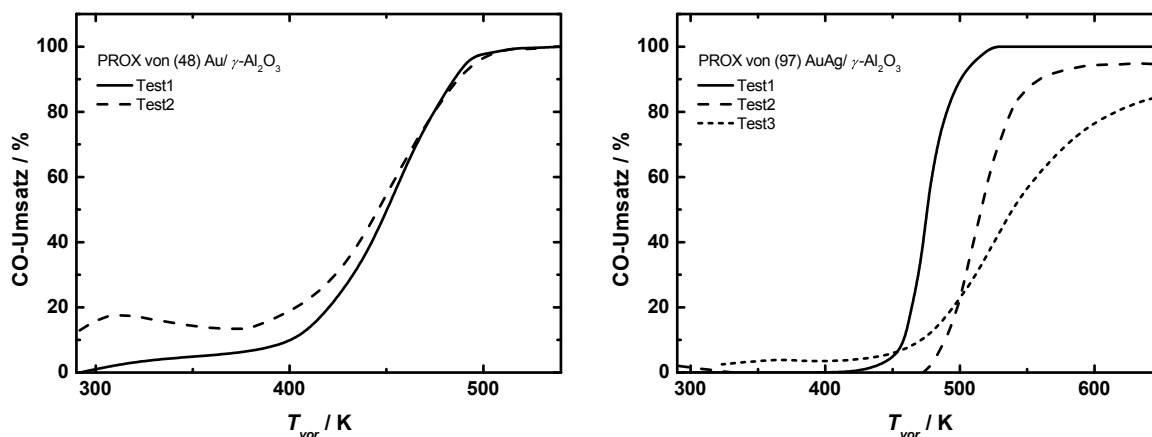


Abbildung D.2: Ergebnisse der CO-Oxidation von der Au/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- (links) und AuAg/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Probe (rechts).

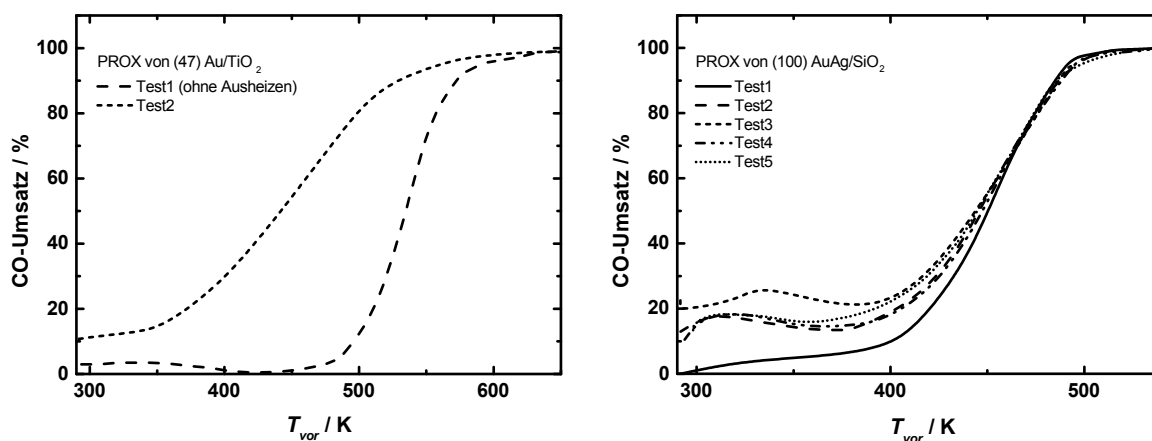


Abbildung D.3: Ergebnisse der CO-Oxidation von der Au/TiO<sub>2</sub>- (links) und AuAg/SiO<sub>2</sub>-Probe (rechts).

## D.4 Funktionalisierung der MWCNT

Die verwendeten MWCNT wurden nach zwei unterschiedlichen Versuchsvorschriften von Avilés et al. am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (KIT) von herstellungsbedingten metallischen Verunreinigungen befreit und gleichzeitig funktionalisiert (Avilés et al., 2009). Die beiden Vorschriften werden im Folgenden erläutert.

### MWCNT(1)

0,311 g der unbehandelten MWCNT werden mit 70 mL einer 3 molaren HNO<sub>3</sub> versetzt und auf 333 K erhitzt. Die Suspension wird 15 Min lang gerührt und anschließend 2 h im Ultraschallbad

belassen. Danach werden die MWCNT abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird bei 423 K über Nacht getrocknet.

### MWCNT(2)

0,301 g der unbehandelten MWCNT werden mit 70 mL einer 3 molaren HNO<sub>3</sub> versetzt und über eine Dauer von 15 Min bei 333 K gerührt. Danach wird die Suspension über 2 h im Ultraschallbad belassen und wird anschließend filtriert. Der Filterkuchen wird mit 35%-igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gewaschen und nachfolgend in 70 mL 35%-igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aufgenommen. Die Suspension wird erneut über eine Dauer von 2 h bei 333 K gerührt, 2 h ins Ultraschallbad gestellt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wird nun mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 423 K über Nacht im Trockenschrank getrocknet.

## D.5 Struktur von SiO<sub>2</sub> (MCM-41) und β-CD

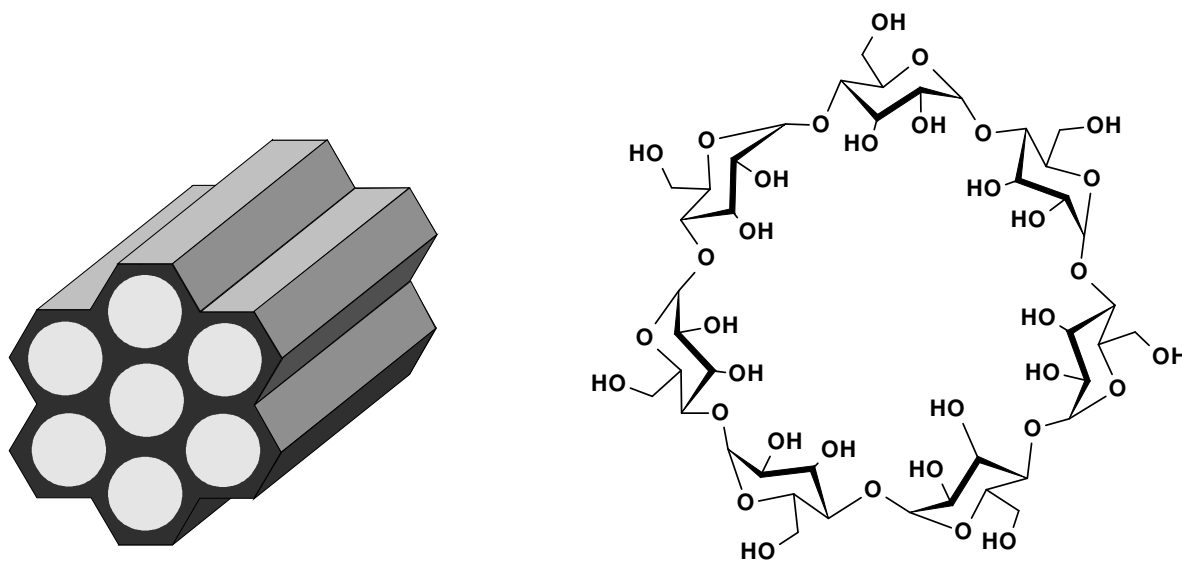
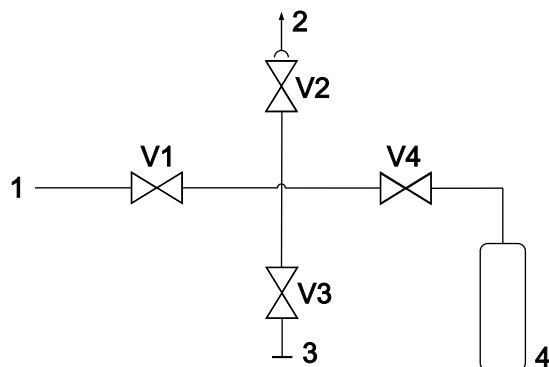


Abbildung D.4: Struktur von SiO<sub>2</sub> (MCM-41) (links) und β-CD (rechts).

## D.6 Befüllen des Wägekondensators

Mithilfe von flüssigem Stickstoff wird der Wägekondensator 1 (WK1) eingefroren, die Zuleitung zum WK1 und alle Leitungen des Befüllungskreuzes werden über V3 evakuiert (vgl. Abbildung D.5). Der WK1 wird anschließend auf eine Waage platziert. Die Zuleitung wird über Ventil V1 mit CO<sub>2</sub> geflutet und V4 leicht geöffnet, sodass der WK1 langsam mit CO<sub>2</sub> befüllt

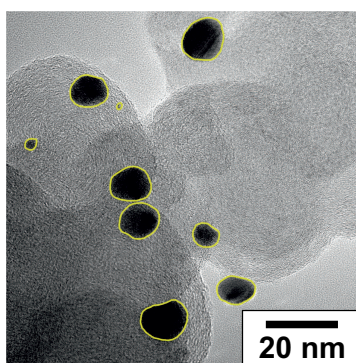
wird. Das CO<sub>2</sub> kondensiert im gekühlten WK1 ein. Zu beachten ist, dass der Befüllvorgang sehr langsam erfolgen muss damit die Kapillarzuleitung zum WK1 nicht zufriert.



**Abbildung D.5:** Schematischer Aufbau der Leitungen zum Befüllen des WK1. (1) CO<sub>2</sub>-Vorrat, (2) Abluft, (3) Vakuum, (4) WK1.

## D.7 Auszählverfahren

Die Umrisse der hergestellten Nanopartikel werden mithilfe eines elektronischen Zeichenbretts und des Bildbearbeitungsprogramms ImageJ Version 1.45s gesammelt und als kreisäquivalente Flächen ausgegeben (s. Abbildung D.6). Aus diesen werden die Durchmesser berechnet und in Form von Partikelgrößenverteilungen (PGV) dargestellt. Für jedes SFRD-Produkt wird eine charakteristische PGV erhalten.



**Abbildung D.6:** Umrisse von Au-Nanopartikeln, die auf Vulcan abgeschieden wurden (Versuch 121-Vulcan).

### D.7.1 Berechnung von PGV

In der DIN ISO 9276 zur Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen werden Regeln zu deren grafischer Darstellung aufgestellt (DIN ISO 9276-1). Die allgemeine Definition

der Summenhäufigkeit lautet wie folgt (Sommer, 2000):

$$Q_r = \frac{\text{Menge der Partikel} \leq x}{\text{Menge aller Partikel}} \quad (\text{D.1})$$

Die Summenhäufigkeit kann sich auf drei unterschiedliche Mengenarten beziehen. Bei  $r = 0$  auf die Anzahl, bei  $r = 1$  auf die Länge, bei  $r = 2$  auf die Fläche und ist  $r = 3$  bezieht sich die Summenhäufigkeit auf das Volumen oder die Masse. Zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung werden Klassen von  $x_{min}$  bis  $x_{max}$  festgelegt, in die die vermessenen Partikel eingeteilt werden. Ein jedes Größenintervall  $\Delta x_i = (x_{i-1}, x_i)$  beinhaltet eine gewisse Anzahl an Partikeln dieser Größe. In einem Intervall befindet sich folglich die relative Menge  $\Delta Q_{r,i}$ .

$$\Delta Q_{r,i} = \Delta Q_r(x_{i-1}, x_i) = \bar{q}_r(x_{i-1}, x_i) \quad (\text{D.2})$$

Die Summe aller normierten relativen Mengen ergibt 100 % oder eins (DIN ISO 9276-1)

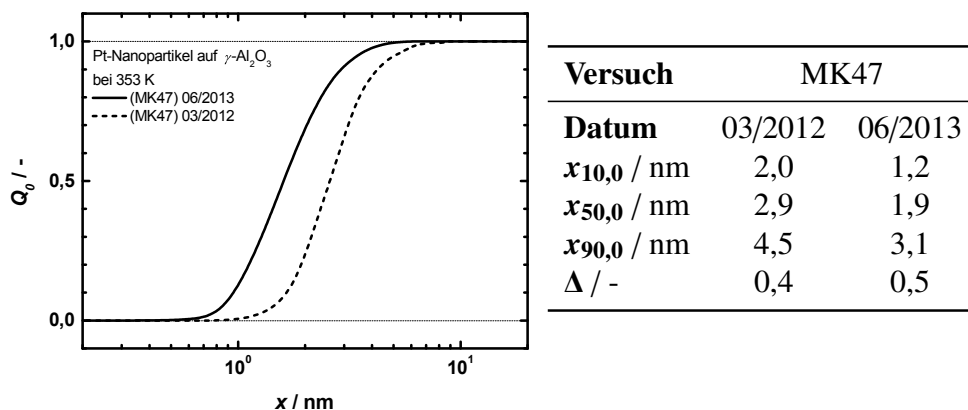
$$\sum_{i=1}^n \Delta Q_{r,i} = 1 = 100\% \quad (\text{D.3})$$

Die jeweilige Verteilungssumme eines Intervalls  $Q_{r,i} = Q_r(x_i)$  wird gegen die Partikelgröße  $x_i$  in Form einer Partikelgrößenverteilung aufgetragen. Anschließend können der  $x_{10,0}$ -,  $x_{50,0}$ - und  $x_{90,0}$ -Wert der Verteilung durch lineare Regression ermittelt werden. Mithilfe dieser Werte lässt sich die charakteristische Breite der Verteilung  $\Delta$  berechnen zu

$$\Delta = \frac{x_{90,0} - x_{10,0}}{2 \cdot x_{50,0}} \quad (\text{D.4})$$

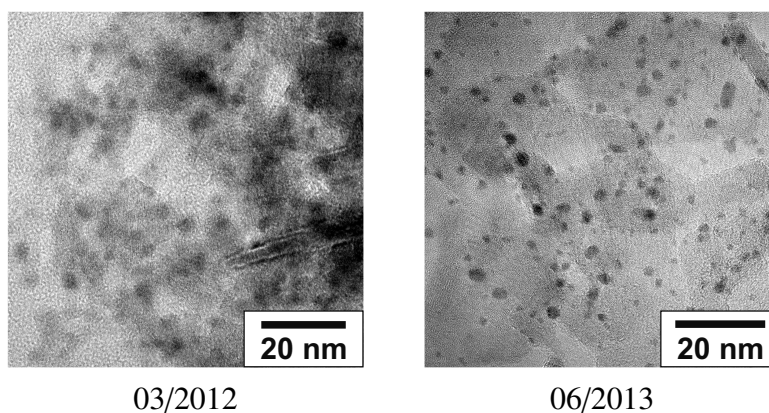
## D.8 Langzeitstabilität der SFRD-Produkte

Die herangezogenen Pt-Abscheidungen stammen aus der Arbeit von Knuplesch (Knuplesch, 2012). Für eine detaillierte Ausführung der Prozessbedingungen und alle ermittelten Ergebnisse sei auf diese Arbeit verwiesen.

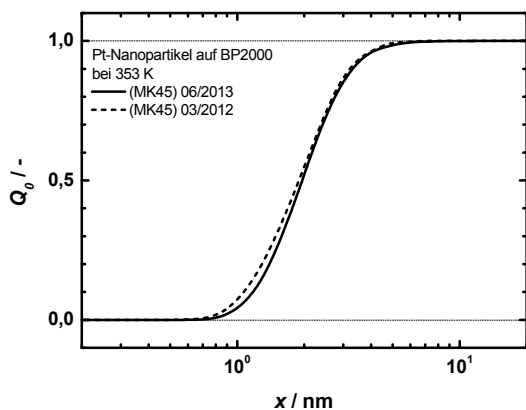


**Abbildung D.7:** Größenänderung der Pt-Partikel auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach 15 Monaten Lagerung.  
( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 560 \text{ mg}$ ,  $m_P = 100 \text{ mg}$ ,  $c_P = 4,4 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ )

Typische TEM-Bilder des Versuchs MK47 aus beiden Jahren befinden sich in Abbildung D.8. Auf dem linken TEM-Bild (03/2012) sind die Pt-Partikel nur schwer erkennbar. Sie sind derart klein, dass es kaum möglich war sie vom Trägermaterial zu unterscheiden. Es konnten nur die größeren Partikeldurchmesser gesammelt werden. Über ein Jahr später war die Qualität der TEM-Aufnahmen deutlich besser, die Partikel waren gut vom Trägermaterial unterscheidbar und konnten leicht vermessen werden. Die angebliche Verkleinerung der Partikel kann folglich auf einen Vermessungsfehler der Partikelgrößen zurückgeführt werden. Bei Versuch MK48 wurde diese Tendenz ebenfalls gefunden.

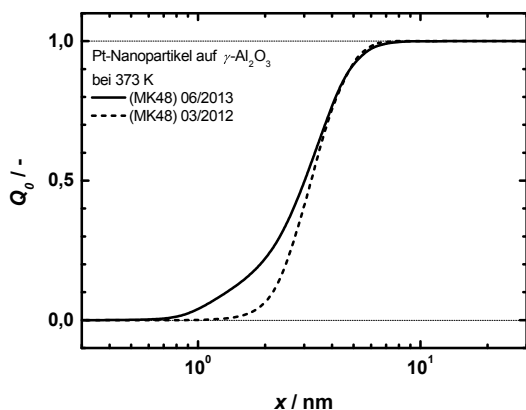


**Abbildung D.8:** Typische TEM-Bilder der monometallischen Pt-Abscheidung auf  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Versuch MK47).



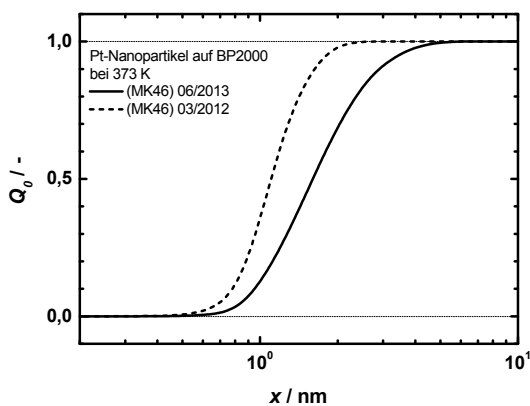
Versuch	MK45	
Datum	03/2012	06/2013
$x_{10,0}$ / nm	1,3	1,5
$x_{50,0}$ / nm	2,2	2,2
$x_{90,0}$ / nm	3,4	3,5
$\Delta$ / -	0,5	0,5

**Abbildung D.9:** Größenänderung der Pt-Partikel auf BP2000 nach 15 Monaten Lagerung.  
( $T = 353$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 430$  mg,  $m_P = 100$  mg,  $c_P = 4,5$  mg  $\cdot$  g $_{CO_2}^{-1}$ )



Versuch	MK48	
Datum	03/2012	06/2013
$x_{10,0}$ / nm	2,5	1,6
$x_{50,0}$ / nm	3,5	3,3
$x_{90,0}$ / nm	5,1	4,8
$\Delta$ / -	0,4	0,5

**Abbildung D.10:** Größenänderung der Pt-Partikel auf BP2000 nach 15 Monaten Lagerung.  
( $T = 373$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 560$  mg,  $m_P = 96$  mg,  $c_P = 5,5$  mg  $\cdot$  g $_{CO_2}^{-1}$ )



Versuch	MK46	
Datum	03/2012	06/2013
$x_{10,0}$ / nm	1,0	1,2
$x_{50,0}$ / nm	1,3	1,9
$x_{90,0}$ / nm	1,9	3,1
$\Delta$ / -	0,3	0,5

**Abbildung D.11:** Größenänderung der Pt-Partikel auf BP2000 nach 15 Monaten Lagerung.  
( $T = 373$  K,  $p = 15,5$  MPa,  $m_S = 430$  mg,  $m_P = 98$  mg,  $c_P = 5,5$  mg  $\cdot$  g $_{CO_2}^{-1}$ )

## D.9 Wiederholbarkeit von SFRD-Versuchen

Die vorgestellten SFRD-Versuche stellen jeweils typische Ergebnisse der mono- und bimetalischen Abscheidungen dar. In wiederholten Abscheidungen zeigten sich sehr ähnliche Partikelgrößen (s. Tabellen D.7 und D.8). Verglichen mit den anderen waren die Abscheidungen auf  $\text{TiO}_2$  weniger einheitlich. Ein Grund für die unterschiedlichen Partikelgrößen könnte die zu geringe Adsorptionskapazität der vorgelegten Substrateinwaage sein (s. Tabelle C.6 im Anhang C.1).

**Tabelle D.7:** Wiederholbarkeit von SFRD-Versuchen mit  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$ .

( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_P = 25 \text{ mg}$ ,  $c_P = 1,2 \text{ mg} \cdot \text{g}_{\text{CO}_2}^{-1}$ )

Trägermaterial	V.-Nr.		$x_{10,0}$ nm	$x_{50,0}$ nm	$x_{90,0}$ nm	$\Delta$ -
Au/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	48,54	MW	5,5	11,1	22,8	0,8
		$\sigma$	0,0	0,4	0,1	0,0
Au/ $\text{TiO}_2$	47,53	MW	8,9	19,4	34,1	0,7
		$\sigma$	3,0	1,4	0,8	0,1
Au/BP2000	49,55	MW	1,5	2,8	5,6	0,7
		$\sigma$	0,3	0,4	0,8	0,0
Pt/BP2000	69,72	MW	1,4	2,3	4,1	0,6
		$\sigma$	0,2	0,2	0,4	0,0

**Tabelle D.8:** Wiederholbarkeit von SFRD-Versuchen mit  $\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2$  und  $\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})$ .

( $T = 353 \text{ K}$ ,  $p = 15,5 \text{ MPa}$ ,  $m_S = 400 \text{ mg}$ ,  $m_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2} = 25 \text{ mg}$ ,  $m_{\text{Au}(\text{acac})\text{Me}_2} = 32 \text{ mg}$ , Mol.Ver. = 1:1)

Trägermaterial	V.-Nr.		$x_{10,0}$ nm	$x_{50,0}$ nm	$x_{90,0}$ nm	$\Delta$ -
AuAg/BP2000	59,107	MW	2,4	4,8	9,1	0,7
		$\sigma$	0,6	0,9	0,5	0,1
AuAg/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	62,97	MW	10,7	19,1	34,9	0,7
		$\sigma$	2,0	1,4	4,1	0,2
AuAg/ $\text{TiO}_2$	63,98,119	MW	7,5	18,0	34,6	0,8
		$\sigma$	5,2	7,0	11,2	0,2



# E Kalibrierdaten

**Tabelle E.1:** Kalibrierdaten Temperatur (01/2011).

$T_{korr} = A \cdot T_{Anzeige} + B$	
$A_{T_{Leitung}}$	1,0046
$B_{T_{Leitung}}$	0,9308
$A_{T_{Reaktor}}$	0,9960
$B_{T_{Reaktor}}$	-0,0576

**Tabelle E.2:** Kalibrierdaten Druck (01/2011).

$p_{korr} = A \cdot p_{Anzeige} + B$	
$A_{p_{CO_2}}$	0,9994
$B_{p_{CO_2}}$	0,00502
$A_{p_{Reaktor}}$	1,0019
$B_{p_{Reaktor}}$	0,05221
$A_{p_{H_2}}$	1,0072
$B_{p_{H_2}}$	0,05031



# Literaturverzeichnis

DIN ISO 9276-1:2004-09: Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen – Teil 1: Grafische Darstellung (ISO 9276-1:1998) (1998)

Aggarwal, V.; Reichenbach, L.F.; Enders, M.; Muller, T.; Wolff, S.; Crone, M.; Türk, M. und Bräse, S.: Influence of perfluorinated end groups on the SFRD of [Pt(cod)Me(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1)</sub>)] onto porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CO<sub>2</sub> under reductive conditions, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 19 (2013), S. 12794–9

Ah, C.S.; Hong, S.D. und Jang, D.J.: Preparation of Au core Ag shell nanorods and characterization of their surface plasmon, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), S. 0–2

Andersen, W.C.; Sievers, R.E.; Lagalante, A.F. und Bruno, T.J.: Solubilities of cerium(IV), terbium(III), and iron(III)  $\beta$ -diketonates in supercritical carbon dioxide, *Journal of Chemical and Engineering Data* 46 (2001), S. 1045–49

Angelov, I.B.: Synthese und Charakterisierung von ferromagnetischen Nanopartikeln, Dissertation, Univ. Berlin (2008)

Arora, H.; Doty, C.; Yuan, Y.; Boyle, J.; Petras, K.; Rabatic, B.; Paunesku, T. und Woloschak, G.: *Titanium Dioxide Nanocomposites*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN 978-3527610419 (2007) S. 1–51

Aschenbrenner, O.: Untersuchungen zu Phasengleichgewichten und Transportvorgängen gelöster Metallverbindungen in überkritischem Kohlendioxid, Dissertation, Univ. Karlsruhe (TH) (2008)

Avgouropoulos, G. und Ioannides, T.: Selective CO oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003), S. 155–167

Avilés, F.; Cauch-Rodríguez, J.; Moo-Tah, L.; May-Pat, A. und Vargas-Coronado, R.: Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon* 47 (2009), S. 2970–75

Baldan, A.: Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I: Ostwald ripening theories, *Journal of Materials Science* 37 (2002), S. 2171–202

- Bamwenda, G.R.; Tsubota, S.; Nakamura, T. und Haruta, M.: The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO<sub>2</sub> for CO oxidation, *Catalysis Letters* 44 (1997), S. 83–87
- Banerjee, M.; Sharma, S.; Chattopadhyay, A. und Ghosh, S.S.: Enhanced antibacterial activity of bimetallic gold-silver core-shell nanoparticles at low silver concentration, *Nanoscale* 3 (2011), S. 5120–5
- Bao, F.; Yao, J.L. und Gu, R.A.: Synthesis of magnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au core/shell nanoparticles for bioseparation and immunoassay based on surface-enhanced Raman spectroscopy, *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 25 (2009), S. 10782–7
- Baschuk, J.J. und Li, X.: Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Energy Research* 25 (2001), S. 695–713
- Bayrakçeken, A.; Kitkamthorn, U.; Aindow, M. und Erkey, C.: Decoration of multi-wall carbon nanotubes with platinum nanoparticles using supercritical deposition with thermodynamic control of metal loading, *Scripta Materialia* 56 (2007), S. 101–103
- Bayrakçeken, A.; Smirnova, A.; Kitkamthorn, U.; Aindow, M.; Turker, L.; Eroglu, I. und Erkey, C.: Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique, *Journal of Power Sources* 179 (2008), S. 532–540
- Beckman, E.J.: Supercritical and near-critical CO<sub>2</sub> in green chemical synthesis and processing, *The Journal of Supercritical Fluids* 28 (2004), S. 121–191
- Blackburn, J.M.; Long, D.P. und Watkins, J.J.: Reactive deposition of conformal palladium films from supercritical carbon dioxide solution, *Chemistry of Materials* 12 (2000), S. 2625–31
- Bond, G.C. und Thompson, D.T.: Catalysis by gold, *Catalysis Reviews* 41 (1999), S. 319–388
- Bourdon, J.: *Growth and properties of metal clusters: Applications to catalysis and the photographic process; proceedings of the Soc. de Chimie Physique, Villeurbanne, 24-28 Sept. 1979*, Elsevier, Amsterdam (1980), ISBN 0-444-41877-6
- Bozbağ, S.E. und Erkey, C.: Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures, *The Journal of Supercritical Fluids* 96 (2015), S. 298–312
- Bozbağ, S.E.; Kostenko, S.O.; Kurykin, M.A.; Khrustalev, V.N.; Khokhlov, A.R.; Zhang, L.; Aindow, M. und Erkey, C.: Aerogel-copper nanocomposites prepared using the adsorption of a polyfluorinated complex from supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012), S. 973–986

- Cabañas, A.; Long, D.P. und Watkins, J.J.: Deposition of gold films and nanostructures from supercritical carbon dioxide, *Chemistry of Materials* 16 (2004), S. 2028–33
- Casciato, M.J.; Levitin, G.; Hess, D.W. und Grover, M.A.: Controlling the properties of silver nanoparticles deposited on surfaces using supercritical carbon dioxide for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Journal of Nanoparticle Research* 14 (2012), S. 836–851
- Chakraverty, B.: Grain size distribution in thin film – 1. Conservative systems, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28 (1967), S. 2401–12
- Chatterjee, M.; Ikushima, Y.; Hakuta, Y. und Kawanami, H.: In situ synthesis of gold nanoparticles inside the pores of MCM-48 in supercritical carbon dioxide and its catalytic application, *Advanced Synthesis & Catalysis* 348 (2006), S. 1580–90
- Chen, Z.; Zhuo, M.; Xue, F.; Chen, J. und Xu, Q.: Preparation of magnetically separable mesoporous silica microspheres with open pore systems in supercritical carbon dioxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), S. 3441–5
- Dehm, G. (Editor): *In-situ electron microscopy: Applications in physics, chemistry and materials science*, Wiley-VCH, Weinheim (2012), ISBN 978-3-527-31973-2
- Douglas, F.; Yañez, R.; Ros, J.; Marín, S.; Escosura-Muñiz, A.; Alegret, S. und Merkoçi, A.: Silver, gold and the corresponding core shell nanoparticles: Synthesis and characterization, *Journal of Nanoparticle Research* 10 (2008), S. 97–106
- Ehrburger, P.: Dispersion of small particles on carbon surfaces, *Advances in Colloid and Interface Science* 21 (1984), S. 275–302
- Erdmann, M. und Flügge, G.: *Experimentalphysik 6: Elektrizität, Magnetismus*, 1. Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2012), ISBN 978-3642172953
- Erkey, C.: *Supercritical fluids and organometallic compounds*, 1. Edition, Elsevier, Amsterdam (2011), ISBN 978-0080453293
- Erkey, C.: Preparation of metallic supported nanoparticles and films using supercritical fluid deposition, *The Journal of Supercritical Fluids* 47 (2009), S. 517–522
- Friedlander, S.K.: *Smoke, dust, and haze: Fundamentals of aerosol dynamics*, Topics in chemical engineering, 2. Edition, Oxford Univ. Press, New York (2000), ISBN 978-0-19-512999-1
- Garrido, G.I.; Patcas, F.; Upper, G.; Türk, M.; Yilmaz, S. und Kraushaar-Czarnetzki, B.: Supercritical deposition of Pt on SnO<sub>2</sub>-coated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foams: Phase behaviour and catalytic performance, *Applied Catalysis A: General* 338 (2008), S. 58–65

- Gehrke, H.; Pelka, J.; Hartinger, C.G.; Blank, H.; Bleimund, F.; Schneider, R.; Gerthsen, D.; Bräse, S.; Crone, M.; Türk, M. und Marko, D.: Platinum nanoparticles and their cellular uptake and DNA platination at non-cytotoxic concentrations, *Archives of Toxicology* 85 (2011), S. 799–812
- Gittard, S.D.; Hojo, D.; Hyde, G.K.; Scarel, G.; Narayan, R.J. und Parsons, G.N.: Antifungal textiles formed using silver deposition in supercritical carbon dioxide, *Journal of Materials Engineering and Performance* 19 (2010), S. 368–373
- Gruber, E.E.: Calculated size distributions for gas bubble migration and coalescence in solids, *Journal of Applied Physics* 38 (1967), S. 243–250
- Güldenpfennig, A.: Untersuchungen zur Reaktivabscheidung von Gold, Silber und Eisen auf porösen Trägermaterialien mittels SFRD, Diplomarbeit, Karlsruher Insitut für Technologie (KIT) (2014)
- Gupta, R.B. und Shim, J.J.: *Solubility in supercritical carbon dioxide*, CRC Press Taylor & Francis Group (2007), ISBN 0-8493-4240-6
- Guzman, J. und Gates, B.C.: Reactions of Au(acac)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Characterization of the surface organic, organometallic, metal oxide, and metallic species, *Langmuir* 19 (2003), S. 3897–903
- Haiss, W.; Thanh, N.T.K.; Aveyard, J. und Fernig, D.G.: Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-vis spectra, *Analytical Chemistry* 79 (2007), S. 4215–21
- Haji, S.; Zhang, Y. und Erkey, C.: Atmospheric hydrodesulfurization of diesel fuel using Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by supercritical deposition for fuel cell applications, *Applied Catalysis A: General* 374 (2010), S. 1–10
- Haruta, M.: When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles, *Chemical Record (New York, NY)* 3 (2003), S. 75–87
- Hasell, T.; Lagonigro, L.; Peacock, A.C.; Yoda, S.; Brown, P.D.; Sazio, P.J.A. und Howdle, S.M.: Silver nanoparticle impregnated polycarbonate substrates for surface enhanced Raman spectroscopy, *Advanced Functional Materials* 18 (2008), S. 1265–71
- Holleman, A.F. und Wiberg, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Edition, de Gruyter, Berlin [u.a.] (2007), ISBN 978-3-11-017770-1
- Hubenthal, F.; Ziegler, T.; Hendrich, C.; Alschinger, M. und Träger, F.: Tuning the surface plasmon resonance by preparation of gold-core/silver-shell and alloy nanoparticles, *The European Physical Journal D* 34 (2005), S. 165–168

- Hudson, L.K.; Misra, C.; Perrotta, A.J.; Wefers, K. und Williams, F.S.: *Aluminum Oxide*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN 978-3527306732 (2012) S. 607–645
- Ishida, T.; Kinoshita, N.; Okatsu, H.; Akita, T.; Takei, T. und Haruta, M.: Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation, *Angewandte Chemie (International edition in English)* 47 (2008), S. 9265–8
- Jimenez-Lam, S.A.; Cardenas-Galindo, M.G.; Handy, B.E.; Gomez, S.A.; Fuentes, G.A. und Fierro-Gonzalez, J.C.: Influence of supported gold on the dynamics of reduction and crystallization of iron oxides: A dispersive X-ray absorption near edge structure spectroscopy and X-ray diffraction Study, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), S. 23519–26
- José-Yacamán, M.; Gutierrez-Wing, C.; Miki, M.; Yang, D.Q.; Piyakis, K. und Sacher, E.: Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), S. 9703–11
- Just, N.: Untersuchung zum Einfluss des Trägermaterials auf die durch überkritische Reaktivabscheidung hergestellten metallischen Nanopartikel, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2013)
- Kahlich, M.J.; Gasteiger, H.A. und Behm, R.J.: Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gas over Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Catalysis* 182 (1999), S. 430–440
- Kang, K.; Redner, S.; Meakin, P. und Leyvraz, F.: Long-time crossover phenomena in coagulation kinetics, *Physical Review A* 33 (1986), S. 1171–82
- Karanikas, C.F. und Watkins, J.J.: Kinetics of the ruthenium thin film deposition from supercritical carbon dioxide by the hydrogen reduction of Ru(cod)(tmhd)<sub>2</sub>, *Chemistry of Materials* 87 (2010), S. 566–572
- Kipnis, M.: Gold in CO oxidation and PROX: The role of reaction exothermicity and nanometer-scale particle size, *Applied Chemistry B: Environmental* 152–153 (2014), S. 38–45
- Klingeler, R.; Kramberger, C.; Müller, C.; Pichler, T.; Leonhardt, A. und Büchner, B.: Funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren: Materialforschung in der Nanowelt, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden* 56 (2007), S. 105–110
- Knuplesch, M.: Adsorption und Reaktivabscheidung von organischen Platin- und Edelmetallkomplexen auf Kohlenstoffträgermaterialien, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2012)
- Kumar, S.K. und Johnston, K.P.: Modelling the solubility of solids in supercritical fluids with density as the independent variable, *The Journal of Supercritical Fluids* 1 (1988), S. 15–22

- Lang, S.; Türk, M. und Kraushaar-Czarnetzki, B.: Novel PtCuO/CeO<sub>2</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sponge catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) prepared by means of supercritical fluid reactive deposition (SFRD), *Journal of Catalysis* 286 (2012), S. 78–87
- Lee, Y.; Garcia, M.A.; Frey Huls, N.a. und Sun, S.: Synthetic tuning of the catalytic properties of Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Angewandte Chemie (International Edition in English)* 49 (2010), S. 1271–4
- Lemert, R.M. und Johnston, K.P.: Solid-liquid-gas equilibria in multikomponent supercritical fluid systems, *Fluid Phase Equilibria* 45 (1989), S. 265–286
- Lin, C.; Tao, K.; Hua, D.; Ma, Z. und Zhou, S.: Size effect of gold nanoparticles in catalytic reduction of p-nitrophenol with NaBH<sub>4</sub>, *Molecules (Basel, Switzerland)* 18 (2013), S. 12609–20
- Link, S. und El-Sayed, M.A.: Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999a), S. 3529–33
- Link, S. und El-Sayed, M.A.: Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999b), S. 8410–26
- Liu, Y.; Jia, C.J.; Yamasaki, J.; Terasaki, O. und Schüth, F.: Highly active iron oxide supported gold catalysts for CO Oxidation: How small must the gold nanoparticles be?, *Angewandte Chemie Internationale Edition* 49 (2010), S. 5771–5
- Lo, A. und Skodje, R.T.: Kinetic and Monte Carlo models of thin film coarsening: Cross over from diffusion-coalescence to Ostwald growth modes, *Journal of Chemical Physics* 112 (2000), S. 1966–74
- Lu, A.H.; Salabas, E. und Schüth, F.: Magnetische Nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung, *Angewandte Chemie* 119 (2007), S. 1242–66
- Mallik, K.; Mandal, M.; Pradhan, N. und Pal, T.: Seed mediated formation of bimetallic nanoparticles by UV irradiation: A photochemical approach for the preparation of “core-shell” type structures, *Nano Letters* 1 (2001), S. 319–322
- Markthaler, D.: Modellierung der Partikelbildung in überkritischem Kohlenstoffdioxid, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2013)
- Miller, T.M.; Izumi, A.N.; Shih, Y.s. und Whitesides, G.M.: Heterogeneous, platinum-catalyzed hydrogenation of (diolefin)dialkylplatinum(II) complexes: Kinetics, *Journal of the American Chemical Society* 110 (1988), S. 3146–56



- Morley, K.S.; Marr, P.C.; Webb, P.B.; Berry, A.R.; Allison, F.J.; Moldovan, G.; Brown, P.D. und Howdle, S.M.: Clean preparation of nanoparticulate metals in porous supports: A supercritical route, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002), S. 1898–905
- Müller, S. und Türk, M.: Production of supported gold and gold-silver nanoparticles by supercritical fluid reactive deposition: Effect of substrate properties, *The Journal of Supercritical Fluids* 96 (2015), S. 287–297
- Munteanu, G.; Ilieva, L. und Andreeva, D.: Kinetic parameters obtained from TPR data for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems, *Thermochimica Acta* 291 (1997), S. 171–177
- Nazem, N.; Taylor, L.T. und Rubira, A.F.: Metallized poly(etherether-ketone) films achieved by supercritical fluid impregnation of a silver precursor followed by thermal curing, *Carbon* 23 (2002), S. 43–57
- NIST: National Institute of Standards and Technology [Online] (2014), <http://webbook.nist.gov/>
- Oezel, M.Z.; Burford, M.D.; Clifford, A.A.; Bartle, K.D.; Shadrin, A.; Smart, N.G. und Tinker, N.D.: Supercritical fluid extraction of cobalt with fluorinated and non-fluorinated  $\beta$ -diketones, *Analytica Chimica Acta* 346 (1997), S. 73–80
- Okumura, M.; Nakamura, S.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Azuma, M. und Haruta, M.: Chemical vapor deposition of gold on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> for the oxidation of CO and of H<sub>2</sub>, *Chemistry Letters* 51 (1998a), S. 53–58
- Okumura, M.; Tsubota, S.; Iwamoto, M. und Haruta, M.: Chemical vapor deposition of gold nanoparticles on MCM-41 and their catalytic activities for the low-temperature oxidation of CO and H<sub>2</sub>, *Catalysis Letters* (1998b), S. 315–316
- Park, E.; Lee, D. und Lee, H.: Recent progress in selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream, *Catalysis Today* 139 (2009), S. 280–290
- Patcas, F.; Garrido, G. und Kraushaar-Czarnetzki, B.: CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads, *Chemical Engineering Science* 62 (2007), S. 3984–90
- Pelka, J.; Gehrke, H.; Esselen, M.; Türk, M.; Crone, M.; Bräse, S.; Müller, T.; Blank, H.; Send, W.; Zibat, V.; Brenner, P.; Schneider, R.; Gerthsen, D. und Marko, D.: Cellular uptake of platinum nanoparticles in human colon carcinoma cells and their impact on cellular redox systems and DNA integrity, *Chemical Research in Toxicology* 22 (2009), S. 649–659
- Peters, R. und Meißner, J.: Gasaufbereitung für Brennstoffzellen, *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004), S. 1555–8

- Popescu, R.; Schneider, R.; Gerthsen, D.; Böttcher, A.; Löffler, D.; Weis, P. und Kappes, M.: Coarsening of mass-selected Au clusters on amorphous carbon at room temperature, *Surface Science* 603 (2009), S. 3119–25
- Prestat, E.: Vergrößerung von Platin-Nanopartikeln, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2009)
- Puddephatt, J.: Reactivity and mechanism in the chemical vapour deposition of late transition metals, *Science* 13 (1994), S. 1233–43
- Puniredd, S.R.; Weiyi, S. und Srinivasan, M.P.: Pd-Pt and Fe-Ni nanoparticles formed by covalent molecular assembly in supercritical carbon dioxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 320 (2008), S. 333–340
- Randall, L.G.: The present status of dense (supercritical) gas extraction and dense gas chromatography: Impetus for DGC/MS development, *Separation Science and Technology* 17 (1982), S. 1–118
- Raveendran, P.; Fu, J. und Wallen, S.L.: A simple and “green“ method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles, *Green Chemistry* 8 (2006), S. 34–38
- Risse, T.; Shaikhutdinov, S.; Nilius, N.; Sterrer, M. und Freund, H.J.: Gold supported on thin oxide films: From single atoms to nanoparticles, *Accounts of Chemical Research* 41 (2008), S. 949–956
- Rodríguez-González, B.; Burrows, A.; Watanabe, M.; Kiely, C.J. und Liz Marzán, L.M.: Multi-shell bimetallic AuAg nanoparticles: Synthesis, structure and optical properties, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005), S. 1755–59
- Romang, A.H. und Watkins, J.J.: Supercritical fluids for the fabrication of semiconductor devices: Emerging or missed opportunities, *Chemical Reviews* 110 (2010), S. 459–478
- Rosenfeld, G.; Morgenstern, K.; Beckmann, I.; Wulfhekel, W.; Lægsgaard, E.; Besenbacher, F. und Comsa, G.: Stability of two-dimensional clusters on crystal surfaces: From Ostwald ripening to single-cluster decay, *Surface Science* 402-404 (1998), S. 401–408
- Ruckenstein, E. und Pulvermacher, B.: Growth kinetics and the size distributions of supported metal crystallites, *Journal of Catalysis* 29 (1973a), S. 224–245
- Ruckenstein, E. und Pulvermacher, B.: Kinetics of crystallite sintering during heat treatment of supported metal catalysts, *AIChE Journal* 19 (1973b), S. 356–364

- Rybaltovsii, A.O.; Zavorotnyi, Y.S.; Minaev, N.V.; Samoilovich, M.I.; Timashev, P.S.; Tsvetkov, M.Y. und Bagratashvili, V.N.: Synthesis of silver nanocomposites by SCF impregnation of matrices of synthetic opal and Vycor glass by the Ag(cod)(hfac) precursor, *Russian Journal of Physical Chemistry B* 3 (2010), S. 1106–12
- Sanli, D.; Bozbag, S.E. und Erkey, C.: Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub>: Part I. Physical transformations, *Journal of Materials Science* 47 (2012), S. 2995–3025
- Saquiring, C.D.; Kang, D.; Aindow, M. und Erkey, C.: Investigation of the supercritical deposition of platinum nanoparticles into carbon aerogels, *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (2005), S. 11–23
- Sato, T.; Iijima, T.; Seki, M. und Inagaki, N.: Magnetic properties of ultrafine ferrite particles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 65 (1987), S. 252–256
- Schüle, A.; Aschenbrenner, H.; Gieshoff, J.; Dapurkar, S.; Schmidt, M.; Upper, G.; Türk, M.; Kolios, G.; Eigenberger, G. und Gläser, R.: Reaktivabscheidung von Platin aus überkritischem Kohlendioxid zur Herstellung von Monolith-Katalysatoren für die Autoabgasreinigung, *Chemie Ingenieur Technik* 79 (2007), S. 901–906
- Schüth, F.: Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie, *Chemie in unserer Zeit* 40 (2006), S. 92–103
- SDB Ag(cod)(hfac): Cyclooctadien-hexafluoro-acetylacetonat-Silber(I) (Ag(cod)(hfac)) (Sicherheitsdatenblatt), *Sigma Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland* (2012), [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)
- SDB Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Aluminiumoxid ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Sicherheitsdatenblatt), *Sigma Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland* (2011), [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)
- SDB Au(acac)Me<sub>2</sub>: Dimethylacetylacetonat-Gold(III) (Au(acac)Me<sub>2</sub>) (Sicherheitsdatenblatt), *STREM Chemicals Inc, Bischheim, Frankreich* (2011), [www.strem.com](http://www.strem.com)
- SDB  $\beta$ -Cyclodextrin: CAVAMAX® W7 (Produktinformation), *Wacker Chemie AG, Stuttgart, Deutschland* (2012), [www.wacker.com](http://www.wacker.com)
- SDB Carbon Black: Carbon Black (Sicherheitsdatenblatt), *Cabot Corporation, Billerica, USA* (2005), [www.cabotcorp.com](http://www.cabotcorp.com)
- SDB Fe(acac)<sub>3</sub>: Trisacetylacetonat-Eisen(III) (Fe(acac)<sub>3</sub>) (Produktinformation), *STREM Chemicals Inc, Bischheim, Frankreich* (2014), [www.strem.com](http://www.strem.com)
- SDB Fe(thd)<sub>3</sub>: Tetramethylheptandionat-Eisen(III) (Fe(thd)<sub>3</sub>) (Sicherheitsdatenblatt), *STREM Chemicals Inc, Bischheim, Frankreich* (2014), [www.strem.com](http://www.strem.com)

- SDB MWCNT: Multi-Walled-Carbon-Nanotubes (Sicherheitsdatenblatt), *Ionic Liquid Technologies GmbH, Heilbronn, Deutschland* (2010), [www.iolitec.de](http://www.iolitec.de)
- SDB Pt(cod)Me<sub>2</sub>: Cyclooctadien-dimethyl-Platin(II) (Pt(cod)Me<sub>2</sub>) (Produktinformation), *AB-CR, Karlsruhe, Deutschland* (2014), [www.abcr.com](http://www.abcr.com)
- SDB SiO<sub>2</sub>: SiO<sub>2</sub>, mesoporös (Produktinformation), *Sigma Aldrich GmbH, Steinheim, Deutschland* (2014), [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)
- SDB TiO<sub>2</sub>: AEROSIL® TiO<sub>2</sub> P25 (Technische Information Nr. 1218), *Degussa AG (Evonik), Frankfurt, Deutschland* (2005), [www.evonik.com](http://www.evonik.com)
- Serp, P. und Figueiredo, J.L.: *Carbon materials for catalysis*, 10. Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2009), ISBN 978-0470178850
- Siebel, D.C.: Untersuchungen zur Reaktivabscheidung von Platin-Nanopartikeln, Studienarbeit, *Karlsruher Institut für Technologie (KIT)* (2010)
- Sing, K.; Everett, D.; Haul, R.; Moscou, L.; Pierotti, R.; Rouquérol, J. und Siemieniewska, T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Pure & Applied Chemistry* 57 (1985), S. 603–619
- Smart, N.G.; Carleson, T. und Kast, T.: Solubility of chelating agents and metal containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide, *Talanta* 44 (1997), S. 137–150
- Smoluchowski, M.: Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92 (1917), S. 129–168
- Sommer, K.: 40 Jahre Darstellung von Partikelgrößenverteilungen und immer noch falsch?, *Chemie Ingenieur Technik* 8 (2000), S. 809–812
- Steyn, J.; Patrick, G. und Scurrall, M.S.: An unconventional Au/TiO<sub>2</sub> PROX system for complete removal of CO from non-reformate hydrogen, *Gold Bulletin* 41 (2008), S. 318–325
- Takeuchi, K. und Kinoshita, K.: Mobility of gold clusters on a-C substrates, *Thin Solid Films* 75 (1981), S. 2–5
- Takeuchi, K. und Kinoshita, K.: Mobility of gold clusters on amorphous carbon, *Thin Solid Films* 90 (1982), S. 27–30
- Tamer, U.; Boyaci, I.H.; Temur, E.; Zengin, A.; Dincer, I. und Elerman, Y.: Fabrication of magnetic gold nanorod particles for immunomagnetic separation and SERS application, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011), S. 3167–76

- Timm, A.: Neue Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe sowie deren Implementierung in Polymere und Untersuchung hinsichtlich des Absorptionsvermögens von Röntgenstrahlung, Dissertation, Univ. Köln (2002)
- Tsuruta, N.; Yoda, S.; Hasegawa, A.; Sugeta, T.; Takebayashi, Y.; Tsuji, T. und Otake, K.: Solubility measurement of noble-metal-chelates in supercritical CO<sub>2</sub>, 6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, Frankreich (2003)
- Türk, M.: Erzeugung von organischen Nanopartikeln mit überkritischen Fluiden, Habilitation, Univ. Karlsruhe (TH) (2001)
- Türk, M.: *Particle Formation with Supercritical Fluids*, 1. Edition, Elsevier, Amsterdam (2014), ISBN 978-0444594860
- Upper, G.: Reaktivabscheidung von Metallen aus überkritischen Fluiden zur Herstellung von funktionsoptimierten Katalysatoren, Dissertation, Karlsruhe (2009)
- Ventimiglia, G. und Motta, A.: A facile and green synthesis of small silver nanoparticles in  $\beta$ -cyclodextrins performing as chemical microreactors and capping agents, *Sensors & Transducers* 146 (2011), S. 59–68
- Viswanath, R.P.; Viswanathan, B. und Sastri, M.V.C.: Kinetics of reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by the constant temperature differential thermal analysis method, *Thermochimica Acta* 16 (1976), S. 240–244
- Vu, H.; Goncalves, F.; Philippe, R.; Lamouroux, E.; Corrias, M.; Kihn, Y.; Plee, D.; Kalck, P. und Serp, P.: Bimetallic catalysis on carbon nanotubes for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde, *Journal of Catalysis* 240 (2006), S. 18–22
- Wakayama, H. und Fukushima, Y.: Preparation of nanoparticles in nanoporous silica, FSM-16, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 42 (2009), S. 134–138
- Wang, A.; Liu, J.; Lin, S.; Lin, T. und Mou, C.: A novel efficient Au-Ag alloy catalyst system: Preparation, activity, and characterization, *Journal of Catalysis* 233 (2005), S. 186–197
- Watanabe, M.; Akimoto, T. und Kondoh, E.: Effects of surface modification of carbon nanotube on platinum nanoparticle deposition using supercritical carbon dioxide fluid, *Physica Status Solidi (a)* 209 (2012), S. 2514–20
- Watkins, J.J.; Blackburn, J.M. und McCarthy, T.J.: Chemical Fluid Deposition: Reactive deposition of platinum metal from carbon dioxide solution, *Chemistry of Materials* 11 (1999), S. 213–215
- Watkins, J.J. und McCarthy, T.J.: Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical CO<sub>2</sub>, *Chemistry of Materials* 7 (1995), S. 1991–4

- Watkins, J.J. und McCarthy, T.J.: Method of chemically depositing material onto a substrate (1998), US Patent Nr. 5789027
- Wolff, S.; Crone, M.; Muller, T.; Enders, M.; Bräse, S. und Türk, M.: Preparation of supported Pt nanoparticles by supercritical fluid reactive deposition: Influence of precursor, substrate and pressure on product properties, *The Journal of Supercritical Fluids* 95 (2014), S. 588–596
- Wong, B.; Yoda, S. und Howdle, S.M.: The preparation of gold nanoparticle composites using supercritical carbon dioxide, *The Journal of Supercritical Fluids* 42 (2007), S. 282–287
- Xu, Q.Q.; Zhang, C.J.; Zhang, X.Z.; Yin, J.Z. und Liu, Y.: Controlled synthesis of Ag nanowires and nanoparticles in mesoporous silica using supercritical carbon dioxide and co-solvent, *The Journal of Supercritical Fluids* 62 (2012), S. 184–189
- Yang, J.; Hasell, T.; Smith, D.C. und Howdle, S.M.: Deposition in supercritical fluids: From silver to semiconductors, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009), S. 8560–70
- Zhang, Y. und Erkey, C.: Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review, *The Journal of Supercritical Fluids* 38 (2006), S. 252–267
- Zhao, B.; Momose, T.; Ohkubo, T. und Shimogaki, Y.: Acetone-assisted deposition of silver films in supercritical carbon dioxide, *Microelectronic Engineering* 85 (2008), S. 675–681
- Zhu, H.; Zhu, E.; Ou, G.; Gao, L. und Chen, J.: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au hybrid nanorods: Layer-by-Layer assembly synthesis and their magnetic and optical properties, *Nanoscale Research Letters* 5 (2010), S. 1755–61
- Zinke-Allmang, M.; Feldman, L. und Grabow, M.: Clustering on surfaces, *Surface Science Reports* 16 (1992), S. 377–463