



# Der Einfluss von Amininen auf die Eigenschaften von geträgerten Platinkatalysatoren

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

angenommene Dissertation

von

Herrn Michael Alexander Siemer

geboren am 06.04.1991 in Dinklage

Gutachterin: Prof. Dr. Katharina Al-Shamery

Weiterer Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 23.08.2021

---

*“Always pass on what you have learned.”*

*Yoda, Star Wars: Return of the Jedi*

## Zusammenfassung

Heutzutage ist die Hydrierung von Chemikalien aus nachhaltigen Quellen ein erklärtes Ziel der heterogenen Katalyse. Dadurch soll ein Zugang zu einer nachhaltigen Plattformchemikalie der *Green Chemistry* für industrielle Prozesse erhalten werden. Diese Aufgabe kann von Platinkatalysatoren erfüllt werden, die mit Oberflächenmodifikatoren bedeckt sind. Derartige organischen Adsorbate können Reaktanten in normalerweise energetisch nicht bevorzugte Übergangszustände lenken, um damit die katalytische Selektivität der Reaktion zu steuern. Eine Kategorie dieser Oberflächenmodifikatoren sind aminische Adsorbate. Diese können während der Nanopartikelsynthese oder nachträglich auf die Platinoberfläche aufgebracht werden.

Viele Veröffentlichungen haben das Potential dieser neuartigen Katalysatoren bisher beschrieben, allerdings wurde der chemische Zustand dieser Oberflächenmodifikatoren und deren Wirkungsweise bisher nicht hinreichend untersucht.

In dieser Arbeit wird eine systematische Analyse der chemischen Spezies, die von adsorbierten Aminen auf der reaktiven Platinoberfläche gebildet werden, in Abhängigkeit von der Temperatur mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie vorgestellt. Auf den Platinfilmen wurden die Oberflächenreaktionen unterschiedlicher Aminklassen untersucht. Um den Einfluss von Oberflächenkontaminationen auf Referenzen zu vermeiden, fand die Untersuchung der beschichteten Platinfilme statt. Anschließend wurden die Erkenntnisse auf die kolloidalen Platinanopartikel und heterogenen Katalysatoren, beide mit Dodecylaminhülle, übertragen. Die Nanopartikel sind in den Eigenschaften durch Oberflächenkontaminationen der Synthese beeinflusst, wohingegen die Katalysatoren zusätzlich Trägermaterialeffekten unterliegen. Zusätzlich werden Strategien für die Verringerung der Oberflächenkontaminationen und des Austausches von Aminen durch modifizierte Liganden vorgestellt.

Für die kolloidalen Platinnanopartikel auf oxidischem Träger, also einem vollständigen heterogenen Katalysator, wurden die reaktiven Oberflächenplätze, die neben den koadsorbierten Aminen frei zugänglich sind, mit Hilfe von diffuser Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie identifiziert. Die Amine erlauben dabei eine Adsorption von Reaktanden lediglich an den äußerst reaktiven niedrig koordinierten Oberflächenplätzen. Dieses Phänomen wurde mit der temperaturabhängigen Aminstabilität in einen Kontext gebracht. Die Prinzipien der Stabilität von Oberflächenmodifikatoren und deren Wirkungsweise, die in dieser Arbeit aufgestellt wurden, werden abschließend in der Ethylenhydrierung demonstriert.

## Abstract

In heterogeneous catalysis, the hydrogenation of chemicals based on sustainable resources is a proclaimed goal to obtain a platform compound from *green chemistry* for industrial processes. This purpose can be fulfilled by platinum catalysts additionally decorated with surface modifiers. The organic surface-bound molecules can direct reactants into otherwise unfavorable transition states to steer the catalytic selectivity of a catalytic process. One category of surface modifiers are amine adsorbates. These can be deposited on the platinum surface during the nanoparticle formation afterwards.

The potential of these novel platinum catalysts has already been discussed in the literature, however, the identification of the chemical state of these surface-modifiers and their operational principles has not been fully elucidated yet.

In this thesis, a systematic analysis of chemical species that are formed by amine adsorbates on reactive platinum surfaces will be presented by X-ray photoelectron spectroscopy. On the platinum films, the surface reactions were examined for several types of amines. To circumvent the influence of surface contamination on reference measurements, the decorated platinum films were investigated before transferring these insights to colloidal platinum nanoparticles and oxide-supported platinum catalysts both coated with dodecylamine. The first is further influenced by surface contamination from the synthesis, the second is additionally affected by support phenomena, known as metal-support interaction (MSI). Afterwards, strategies for dealing with surface contamination and exchanging the amine ligand with another modified one will be presented.

For the oxide-supported colloidal platinum nanoparticles, the full heterogeneous catalyst, the identification of reactive surface sites that are exposed for catalytic reactions alongside of the coadsorbed amines was analyzed by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy. Therein, amines were only allowing reactants to bind on highly-reactive low-coordinated surface sites. This was brought into the context of amine stability at different temperatures. The manifestation of the surface modifier stability and behavior presented in this work are being demonstrated in the ethylene hydrogenation.

## Danksagung

Diese Arbeit wurde zwischen Juli 2017 und April 2021 in der Arbeitsgruppe *Nanophotonics & Surface Chemistry* an der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg* angefertigt. Bevor ich mit der tiefen Analyse von Oberflächeneffekten beginne, möchte ich zunächst einigen Personen danken.

Ich möchte Frau Prof. Dr. *Katharina Al-Shamery* meinen tiefen Dank aussprechen. Sie hat mir nicht nur die Möglichkeit gegeben, in Ihrer Arbeitsgruppe zu promovieren, sondern mich durch viele Fachdiskussionen, Ihre jahrelange Erfahrung in der Physikalischen Chemie, die Teilnahmemöglichkeit an diversen Fachtagungen und die Möglichkeit der Kooperation mit der AG *Christopher* (UC Riverside, USA) stets gefördert. Die familiäre Atmosphäre in der Arbeitsgruppe war in den letzten Jahren ein ideales Umfeld für dieses Forschungsprojekt.

Herrn Prof. Dr. *Rüdiger Beckhaus* möchte ich sehr herzlich für die Anfertigung des Zweitgutachtens danken. Ebenso gebührt Herrn Prof. Dr. *Frank Rößner* mein Dank für seine Tätigkeit als dritter Prüfer in der Disputation.

Diese Arbeit wäre ohne die finanzielle Förderung folgender Institutionen nicht möglich gewesen: Mein Dank geht an die *Universität Oldenburg*, die *DFG (INST 184/106-1 FUGG und INST 184/144-1 FUGG)*, die *University of California, Riverside*, die *NSF (CAREER Grant CBET-1554112)*, die *DAAD* und dem *BMBF (IPID4all-Programm)*, sowie an das Graduiertenkolleg der DFG „*GRK 2226 - Aktivierung chemischer Bindungen*“.

Prof. Ph. D. *Phillip Christopher* hat meiner Forschung mit der Einladung an die UC Riverside eine neue Qualität verliehen. Sein brillantes Verständnis der Chemie und seine inspirierende Art beeindruckten mich bis heute. In enger Kooperation mit Ihm, Prof. Dr. *Thorsten Klüner* und Dr. *Gabriele Tomaschun* ist eine hervorragende Kooperation und Publikation entstanden, für die ich allen Beteiligten sehr danke.

Sehr zu danken ist in diesem Zusammenhang auch allen weiteren Kooperationspartnern. Zu nennen sind hierbei vor allem Prof. Dr. *Frank Rößner*, Prof. Dr. *Mehtap Özaslan*, Prof. Dr. *Sven Doye*, Dr. habil. *Izabella Brand* sowie Dr. *Madita Einemann*, Dr. *Michael Rosien*, *Alexander Damps*, *Thorben Sieling* und *Tobias Kaper*.

Große Anerkennung soll auch *Milena Osmić* und *Lars Mohrhusen* für die Einführung in die Welt der Nanomaterialien und die langen Diskussionsrunden der letzten Jahre zuteil kommen. Diesbezüglich ist auch meinen Bürobuddies *Michelle La Rosa* und *Pascal Buhani* für den engen kollegialen Zusammenhalt und das unendliche Verständnis sowie die nachsichtigen Worte an langen Labortagen zu danken.

Für die tatkräftige Unterstützung in der Forschung möchte ich meinen ehemaligen Masteranden, Forschungspraktikanten und Bacheloranden *Anna Reimer*, *Maximilian Grebien* und *Nils Brinkmann* meinen Dank aussprechen.

Ebenso soll hier meine Dankbarkeit gegenüber Dr. *Carsten Dosche*, Dr. *Erhard Rhiel*, *Edith Kieselhorst* und *Ute Friedrich* für den technischen Gerätesupport und *Susanne Bartel*, *Barbara Schröter-Schuller* und Dr. *Rainer Koch* für den organisatorischen Support und die großartigen Gespräche zum Ausdruck kommen. Generell ist der gesamten Arbeitsgruppe *Nanophotonics & Surface Chemistry* für die gute Atmosphäre und die selbstlose Hilfe im Angesicht aller außergewöhnlicher Belastungen zu danken, die uns in den letzten Jahren begegnet sind.

Hervorheben möchte ich außerdem die Unterstützung meiner Freunde Ph.D. *Leo DeRita*, Ph.D. *Sergei Hanukovich* und Ph.D. *Kun Li*, sowohl im *Christopher Lab* als auch jenseits von diesem.

Ich möchte mich auch bei meinen Mitbewohnerinnen *Jessica Kräuter* und *Wiebke Beninga* für die mentale Unterstützung und die fachlichen Diskussionen während der letzten Jahre bedanken.

Einen besonderen Dank möchte ich meiner Familie ausrichten, die ihren Ältesten von Beginn an bedingungslos unterstützt haben.

Für ebenso große Unterstützung möchte ich *Gesa Reiners* danken. Ich bin gespannt, wohin uns die nächste Reise führen wird.

Zu guter Letzt möchte ich auch allen Korrekturlesern dieser Arbeit sehr herzlich danken, die nicht nur bis hierhin, sondern noch weiterlesen.

Danke!

## Inhaltsverzeichnis

|  |       |
|--|-------|
| Zusammenfassung.....   | iii   |
| Abstract.....  | iv    |
| Danksagung.....  | v     |
| Inhaltsverzeichnis.....  | vii   |
| Abbildungsverzeichnis.....   | x     |
| Tabellenverzeichnis.....   | xxxiv |
| Abkürzungen und Symbole .....  | xxxix |
| 1. Einleitung.....   | 1     |
| 2. Literaturübersicht.....   | 5     |
| 2.1. Synthese von Nanopartikeln nach <i>LaMer</i> .....                              | 5     |
| 2.2. Größeneffekt und Metall-Träger-Wechselwirkungen.....                            | 6     |
| 2.3. Stabilisierung von Nanopartikeln durch Liganden.....                            | 9     |
| 2.4. Einsatz von Oberflächenmodifikatoren in der Katalyse.....                       | 10    |
| 3. Apparative Grundlagen und Zuordnung von Messsignalen .....                        | 19    |
| 3.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....                                  | 19    |
| 3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....                                   | 22    |
| 3.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....  | 23    |
| 3.4. Diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS) ..... | 24    |
| 3.5. Adsorptionsmodi und Reaktionen stickstoffhaltiger Verbindungen auf Platin.....  | 27    |
| 3.6. XPS-Referenzen zu Stickstoff- und Kohlenstoffspezies.....                       | 37    |
| 3.7. CO – Sensormolekül für Adsorptionsplätze auf Platin .....                       | 42    |
| 4. Experimentelle Arbeiten .....   | 45    |
| 4.1. Herstellung von dünnen Platinfilmen und Filmbeschichtung mit Aminen .....       | 45    |
| 4.2. Synthese von kolloidalen Platinkeimpartikeln (~1.5 nm).....                     | 46    |
| 4.3. Keimwachstum kolloidaler Platinnanopartikel.....                                | 47    |
| 4.4. Oberflächenmodifikation von Platinnanopartikeln.....                            | 47    |
| 4.4.1. Heizen der Nanopartikel in Lösung.....  | 48    |
| 4.4.2. Ligandenaustausch .....   | 48    |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 4.5.     | Kolloidabscheidung auf oxidischem Pulver.....  | 50  |
| 4.6.     | Durchführung der Katalyse.....   | 50  |
| 5.       | Ergebnisse und Diskussion .....  | 52  |
| 5.1.     | XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen.....  | 53  |
| 5.1.1.   | Spektatormoleküle in Referenzsystemen .....  | 55  |
| 5.1.1.1. | DDAB, primäre & sekundäre Amine auf Siliziumwafern .....   | 55  |
| 5.1.1.2. | Tertiäre Amine & Amine mit blockiertem $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf<br>Siliziumwafern .....         | 56  |
| 5.1.1.3. | DDA auf 3.5 nm Au/TiO <sub>2</sub> .....   | 58  |
| 5.1.2.   | Beschreibung von 90 nm Platinfilmen .....  | 59  |
| 5.1.3.   | XPS-Studien zu Adsorbaten auf 90 nm Platinfilmen.....  | 62  |
| 5.1.3.1. | XPS-Studie zu DDAB auf einem 90 nm Platinfilm.....   | 62  |
| 5.1.3.2. | Untersuchung primärer & sekundärer Amine auf 90 nm Platinfilmen .....                                | 64  |
| 5.1.3.3. | Untersuchung von tertiären Aminen auf 90 nm Platinfilmen.....  | 66  |
| 5.1.3.4. | Untersuchung von Aminen mit tertiärem $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf 90 nm.....<br>Platinfilmen.....  | 68  |
| 5.1.3.5. | Thermische Veränderungen einer Ligandenhülle.....  | 71  |
| 5.1.3.6. | Vergleich der Adsorbatspezies unterschiedlicher Amine auf 90 nm .....                                | 89  |
| 5.2.     | Oberflächenchemie aminstabilisierter Platinnanopartikel.....   | 93  |
| 5.2.1.   | Heizserie von Pt/DDAB-Nanopartikeln auf einem Wafer .....  | 94  |
| 5.2.2.   | Heizserie von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Wafer .....                                      | 97  |
| 5.2.3.   | Heizserie von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Wafer .....                                      | 100 |
| 5.2.4.   | Vergleich der Adsorbatzusammensetzung von Platinnanopartikeln auf einem ...<br>Wafer .....           | 102 |
| 5.2.5.   | Stabilität von Platinnanopartikeln in flüssiger Phase.....   | 103 |
| 5.2.6.   | Oberflächenmodifikation von Platinnanopartikeln - Verringerung von.....<br>Reaktionsrückständen..... | 106 |
| 5.2.7.   | Oberflächenmodifikation von Platinnanopartikeln - Ligandenaustausch .....                            | 108 |
| 5.3.     | Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger .....                                     | 111 |
| 5.3.1.   | Pt/DDA-Nanopartikel auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....   | 112 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 5.3.2. | Pt/DDA-Nanopartikel auf ZnO .....  | 121 |
| 5.3.3. | Pt/DDA-Nanopartikel auf TiO <sub>2</sub> .....   | 126 |
| 5.3.4. | Vergleich von Pt/DDA-Nanopartikeln auf unterschiedlichen oxidischen<br>Trägern .....                           | 131 |
| 5.3.5. | Die Eigenschaften der Katalysatoren anhand von XPS- und DRIFTS-Daten.  | 133 |
| 5.3.6. | Ethylenhydrierung an kolloidalen Platinnanopartikeln auf oxidischen<br>Pulvern.....                            | 138 |
| 6.     | Zusammenfassung.....   | 143 |
| 7.     | Fazit und Ausblick .....   | 150 |
| 8.     | Literaturverzeichnis .....   | 155 |
| 9.     | Anhang.....  | 166 |
| 9.1.   | Chemikalienliste .....   | 166 |
| 9.2.   | Synthese und Charakterisierung bimetallischer Pt/Ni-Nanopartikel .....   | 168 |
| 9.2.1. | Herstellung von Nickelkeimpartikeln.....   | 168 |
| 9.2.2. | Wachstumsprozess zur Synthese bimetallischer Pt/Ni-Nanopartikel .....  | 169 |
| 9.2.3. | Untersuchung der Nickelkeimpartikel .....  | 170 |
| 9.2.4. | Analyse der bimetallischen PtNi-Nanopartikel .....   | 171 |
| 9.3.   | IR-spektroskopische Referenzdaten für Amine aus der Literatur .....  | 175 |
| 9.4.   | Trihexylamin auf einem Siliziumträger und einem 90 nm Platinfilm .....   | 178 |
| 9.5.   | TGA-Messungen von DDAB und DDA (Fremddaten) .....  | 179 |
| 9.6.   | Zusätzliche XPS-Daten zu DDA auf einem 90 nm Platinfilm – Pt4f-Daten.....                                      | 180 |
| 9.7.   | Zusätzliche XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[70]</sup> ..... | 181 |
| 9.8.   | Relevante CO-Banden in den DRIFTS-Untersuchungen <sup>[70]</sup> .....   | 183 |
| 9.9.   | Zusätzliche XPS-Daten von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO <sup>[70]</sup> .....                            | 184 |
| 9.10.  | Zusätzliche XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO <sub>2</sub> <sup>[70]</sup> .....               | 186 |
| 9.11.  | TEM-Daten und DRIFTS-Analyse von 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikeln auf TiO <sub>2</sub> ...                           | 188 |
| 10.    | Lebenslauf.....  | 189 |
| 11.    | Erklärung.....   | 194 |

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematische Darstellung eines 2D-Schnittes durch einen heterogenen Katalysator zur Erläuterung der Teilschritte einer katalysierten Reaktion. [Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[10]</sup>] ..... 1
- Abbildung 2: Die drei Phasen dieser Dissertation zur systematischen Untersuchung von kolloidalen heterogenen Katalysatoren. .... 3
- Abbildung 3: Modell der Nanopartikelbildung nach LaMer. Darin eingezeichnet sind drei Phasen des Modells und die Sättigungskonzentration  $C_{ges}$  sowie die kritische Monomerkonzentration  $C_{krit}$ . [Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[37]</sup>] ..... 5
- Abbildung 4: Vereinfachtes Schaubild der möglichen Einflussfaktoren auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln. [Abbildung erstellt nach Inhalt der Literatur<sup>[11–19]</sup>] ..... 7
- Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Ladungszone entlang eines Metall-Halbleiter-Kontaktes. [Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[45]</sup>] ..... 8
- Abbildung 6: Modifizierter *Horiuti-Polanyi* Mechanismus der Hydrierung von Ethylen. Dabei kann Ethylidyn schon zu Beginn der Ethylenadsorption als Spektator auf der Oberfläche gebildet werden. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[67,72]</sup>] ..... 11
- Abbildung 7: Reaktionspfade der Hydrierung von Crotonaldehyd an Platinkatalysatoren. Die Katalyse wurde mit 1 % Crotonaldehyd, 20 %  $H_2$  und 79 %  $N_2$  bei 353 K durchgeführt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[28]</sup>] .... 11
- Abbildung 8: Hydrierung von 4-Nitrostyrol an herkömmlichen Platinnanopartikeln (grau, oben) und an modifizierten Nanopartikeln unten (schwarz). Die Reaktion wird jeweils bei 10 bar  $H_2$  und 353 K durchgeführt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[78]</sup>] ..... 12
- Abbildung 9: Hydrierung von Zimtaldehyd an Platinnanopartikeln unter Verwendung klassischer Nanopartikel (grauer und schwarzer Reaktionspfad) und unter Verwendung von Thiolliganden (nur schwarzer Reaktionspfad) mit Zimtalkohol als Reaktionsprodukt. Die Reaktion wurde bei 40 bar  $H_2$  und 323 K durchgeführt. [Schemata erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[79]</sup>] ..... 13
- Abbildung 10: Reaktionsschritte der Hydrierung von Furfural auf Palladium (links) und schematische Darstellung der Reaktionsintermediate von Furfural auf Palladiumoberflächen (rechts). Dabei sind die Reaktionspfade ohne koadsorbiertem Thiolliganden in grau bzw. oben und mit koadsorbiertem Liganden in schwarz bzw. unten dargestellt. Die Reaktion wurde bei 463 K,

|               |  |    |
|---------------|--|----|
|               | 1 bar und einem molaren Verhältnis von H <sub>2</sub> zu Furan von 25:1 durchgeführt. [Schemata erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[24,27]</sup> ]  | 14 |
| Abbildung 11: | Schematische Darstellung der gesteuerten Adsorption von chiralem Propylenoxid auf einer mit (S)-2-Butoxid beschichteten Pt(111)-Oberfläche bei 100 K im UHV. [Schema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[80,81]</sup> ]   | 14 |
| Abbildung 12: | Katalytische Hydrierung von Acetophenon an Platinnanopartikeln ohne Liganden (schwarz und grau) und mit L-Prolinliganden (schwarz). Rechts ist eine schematische Darstellung von L-Prolin auf einem Platinnanopartikel dargestellt. Diese Hydrierungsreaktion wurde bei 293 K und 20 bar H <sub>2</sub> in THF durchgeführt. [Schemata erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[83]</sup> ]  | 15 |
| Abbildung 13: | Hydrierung von Ethyl-3-oxo-3-phenylpropanoat als Beispiel für die Bildung von enantiomerenangereicherten Produkten (links) und schematische Darstellung von doppelter und einfacher Koordination des β-Ketoesters aus dessen Adsorptionsgeometrie ein enantiomerenangereichertes Produktspektrum resultiert (rechts). Diese Hydrierung wurde mit 10 % des Edukts in Dioxan bei 296 K und 20 bar H <sub>2</sub> -Atmosphäre durchgeführt. [Schemata erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[32]</sup> ]  | 15 |
| Abbildung 14: | Reaktionsgleichung für die Kreuzkupplung von Aminen auf Platinkatalysatoren (oben) und postulierter Mechanismus der Kreuzkupplung von Aminen (hier: Anilin und Diisopropylamin) auf Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bei 412 K. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[29]</sup> ]   | 16 |
| Abbildung 15: | Reaktionsgleichung der Hydroaminoalkylierung an Übergangsmetallkomplexen. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[30]</sup> ]  | 17 |
| Abbildung 16: | Analysenkammer des verwendeten <i>ThermoFisher ESCALAB 250 Xi</i> (links) und des verwendeten Heizprobenhalters mit Keramikplatte ( $T_{\max} = 1000$ K) und Kupferkörper, der eine Pulverprobe enthält (rechts).  | 20 |
| Abbildung 17: | Die zur transmissionselektronenmikroskopischen Analyse eingesetzten Mikroskope <i>Jeol JEM2100F</i> (links) und <i>Zeiss EM 900N</i> (rechts).   | 22 |
| Abbildung 18: | Schematischer Aufbau der DRIFTS-Zelle des Typen <i>Praying Mantis</i> inklusive Reaktionskammer für Gasdurchleitung, Heizen und Katalyse. In Gelb ist die verdichtete Pulverprobe dargestellt, in Rot der Strahlengang des IR-Lichts über die Spiegelanordnung zur Probenoberfläche (volle Linie) und von dieser Oberfläche hin zum Detektor (gestrichelte Linie). Der Weg eines Spül- oder Reaktionsgases ist in Blau gekennzeichnet. In Tiefrot ist das Thermoelement und in Dunkelgrau der beheizbare Probenhalter dargestellt. [Skizze wurde in Anlehnung an die Literatur <sup>[126]</sup> erstellt.] | 24 |

- Abbildung 19: *Nicolet iS10 FTIR* mit *ThermoScientific Praying Mantis* Zubehör für diffuse Reflexion und *Harrick* Hochtemperaturreaktionszelle (links) und vergrößerte Darstellung der Reaktionskammer offen (rechts, oben) und mit Dome verschlossen (rechts, unten). Zu dem instrumentellen Aufbau gehören weiterhin der Gasrechen, eine Kühlfalle ( $T \approx -223$  K) und eine Trockensäule, die nicht in der Fotografie dargestellt sind.....25
- Abbildung 20: Gassystem mit DRIFTS-System und Glasreaktor, wie es für die experimentelle Durchführung der DRIFTS-Experimente und katalytischen Messungen (Kapitel 4.6) eingesetzt wurde. ....26
- Abbildung 21: Dehydrierung von Methylamin auf Pt(111)-Oberflächen. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[129–131]</sup>].....27
- Abbildung 22: Adsorbatspezies bei der Zersetzung von Ethylamin auf Pt(111)-Oberflächen. Neben den stabilen Adsorbaten Aminovinyliden und Aminoethynyl können Acetonitril und Blausäure (oder Isocyanat) erhalten werden. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[132]</sup>].....28
- Abbildung 23: Zersetzung von Ethylendiamin auf Pt(111)-Oberflächen. In eckigen Klammern sind die von *Kingsley* et al. postulierten Adsorbate dargestellt, darunter der unter Zuhilfenahme von RAIR-Spektroskopie angenommene Reaktionsweg. Die Adsorbate konnten bei den angegebenen Temperaturen mit RAIRS nachgewiesen werden. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[133,134]</sup>].....29
- Abbildung 24: Adsorption und Reaktion von 4-Aminophenol auf Pt(111)-Oberflächen. Bei Raumtemperatur liegt das Adsorbat flach auf der Metalloberfläche und liegt an der Hydroxygruppe teilweise dehydriert und dehydroxyliert vor. Durch Heizen auf 420 K bilden sich Oligomerketten aus. \*Es ist nicht vollständig geklärt, ob eine aminische oder iminische Spezies vorliegt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[135]</sup>].....29
- Abbildung 25: Thermische Zersetzung von Dimethylamin auf einer Pt(111)-Oberfläche über das Methylaminocarbon, das sich ab ca. 500 K zur Blausäure zersetzt. Während der Abbauprozesse wird mehrfach eine Wasserstoffdesorption beobachtet. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[137]</sup>] .....30
- Abbildung 26: Vermutetes Reaktionsschema von Dimethylamin auf Pt(111)-Oberflächen nach *Mudiyanselage* et al.. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[138]</sup>] .....30
- Abbildung 27: Angenommener Mechanismus der Zersetzung von NMA auf Pt(111)-Oberflächen. Dabei wird neben *N*-Methylenanilin eine weitere unbekannte

|               |  |    |
|---------------|--|----|
|               | Spezies angenommen, die keinerlei Signale im RAIRS aufweist. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[136]</sup> ]  | 31 |
| Abbildung 28: | Dehydrierungsschritte bei der Zersetzung von Octahydroindol und Indolin auf Pt(111)-Oberflächen. Bei Temperaturen von über 280 K dehydrieren nahezu simultan das Kohlenstoffgerüst der Moleküle und das Stickstoffatom. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[139]</sup> ]   | 32 |
| Abbildung 29: | Thermische Zersetzung von Trimethylamin auf Pt(111)-Oberflächen. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[140]</sup> ]  | 32 |
| Abbildung 30: | Zersetzung von Dodecahydro- <i>N</i> -ethylcarbazol ( <i>H</i> <sub>12</sub> -NEC) auf Pt(111)-Oberflächen und auf Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[141,142]</sup> ]  | 33 |
| Abbildung 31: | Postulierte Bindungsmodi für primäre, sekundäre und tertiäre Amine auf Platinanopartikeln. [Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[65]</sup> ]   | 34 |
| Abbildung 32: | Vorgeschlagener Abbauweg von <i>N</i> -Azopropan auf Pt(111)-Oberflächen bei hoher Bedeckung (Monolage). Die Intermediate wurden anhand von RAIRS-Daten zugeordnet und massenspektrometrisch die Produkte Propylamin, Propionitril, Propen, Ethen, Blausäure und Methylamin detektiert. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[147]</sup> ]   | 35 |
| Abbildung 33: | Bindungsmodi von Blausäure auf Pt(111)-Oberflächen nach <i>Lindquist</i> et al.. Die linke Spezies ist mittels des freien Elektronenpaares auf die Oberfläche gebunden und kann im N1s bei 398.6 eV bis 445 K detektiert werden, während die rechte Struktur bei 396.9 eV detektiert wurde und auch bei höheren Temperaturen nachgewiesen werden kann. [Schema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[145]</sup> ] | 35 |
| Abbildung 34: | Bindungsmodi von Acetonitril auf Pt(111)-Oberflächen. Mittels TPD wurden individuelle Spezies an auf einer Terrasse und an einer Stufenkante identifiziert. [Schema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[148]</sup> ]  | 36 |
| Abbildung 35: | Übersicht möglicher Reaktionswege von Aminen auf Pt(111)-Oberflächen.  | 36 |
| Abbildung 36: | Übersicht der chemischen Verschiebung unterschiedlicher Spezies im N1s. Da die exakte Bindungsenergie stark von der individuellen chemischen Umgebung und Ladungseffekten variieren kann, soll hier nur eine Abschätzung gegeben werden. Zusätzlich gezeigt ist das N1s-Spektrum von DDA auf einem 90 nm Platinfilm (Kapitel 5.1.3.2).   | 40 |
| Abbildung 37: | Übersicht der chemischen Verschiebung unterschiedlicher Spezies im C1s. Da die exakte Bindungsenergie stark von der individuellen chemischen Umgebung und Ladungseffekten variieren kann, soll hier nur eine Abschätzung gegeben   |    |

- werden. Zusätzlich wird das C1s-Spektrum von DDA auf einem 90 nm Platinfilm (Kapitel 5.1.3.2) gezeigt.....42
- Abbildung 38: Schematische Darstellung der Auswirkung unterschiedlicher Elektronendichten an einer Platinoberfläche auf die C-O-Bindung und damit auf die Wellenzahl der C-O-Streckschwingung von CO. In Grau ist der Querschnitt durch eine Platinoberfläche dargestellt, während in Schwarz Kohlenstoff, in Rot Sauerstoff und in Violett der Stickstoff des Amins dargestellt sind. ....42
- Abbildung 39: *Sputter Coater Bal-Tec SCD 005* der Elektronenmikroskopie an der *Universität Oldenburg*.....45
- Abbildung 40: Schematische Darstellung der drei Materialklassen, die im Folgenden detailliert untersucht werden. Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen nicht auf computerchemischen Simulationen.....52
- Abbildung 41: Angenommene unterschiedliche Adsorptionsmodi von tertiären Aminen und Aminen mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf einer Platinoberfläche.....53
- Abbildung 42: XPS-Messung von DDAB und primären Aminen (DDA und OA), sowie dem sekundären Amin NMA auf einem Siliziumwafer. Die Wafer wurden analog zu Kapitel 4.1 beschichtet. Anschließend erfolgte die Messung im XPS mittels monochromatischer Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Weiterhin wurde ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Energieschrittweite von 0.05 eV verwendet. Für die N1s-Detailspektren wurden jeweils 10 Scans und für die C1s-Spektren 2 Scans durchgeführt. Die Ladungskorrektur erfolgte indirekt. Über Korrektur des Datensatzes von DDAB auf das C1s-Signal der Kohlenstoffkette bei 284.8 eV wurde für die gesamte Messreihe die Position des Si2p $_{3/2}$  bei 99.0 eV ermittelt. Alle Proben wurden dann auf das Si2p $_{3/2}$  bei 99.0 eV korrigiert.....55
- Abbildung 43: Daten von tertiären Aminen (TEA, TBA und PMDETA) und Aminen mit blockiertem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (*tert.*-BA, AdA und TPMA) auf einem Siliziumwafer. In Kapitel 4.1 wurde die Präparation dieser Proben für Platinfilme beschrieben. Die XPS-Messung erfolgte mit monochromatischer Al-K $_{\alpha}$ -Strahlung und einem hemisphärischen Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Energieschrittweite von 0.05 eV. Die N1s-Detailspektren wurden jeweils mit 10 Scans und die C1s-Spektren mit 2 Scans aufgenommen. Über Ladungskorrektur des Datensatzes von DDAB (Abbildung 42) auf das C1s-Signal der Kohlenstoffkette bei 284.8 eV wurde für die gesamte Messreihe die

- Position des Si2p<sub>3/2</sub> bei 99.0 eV ermittelt. Alle Proben wurden dann auf das Si2p<sub>3/2</sub> bei 99.0 eV korrigiert. ....57
- Abbildung 44: Au/DDA-Nanopartikel auf TiO<sub>2</sub>. Links: N1s-Spektrum. Rechts: C1s-Spektrum. Die Nanopartikel wurden über eine Syntheseroute analog der 1.5 nm Pt/DDA-Nanopartikel (Kapitel 4.2) hergestellt und die Aufbringung der Partikel auf das TiO<sub>2</sub> erfolgte wie in Kapitel 4.5 beschrieben. Für die Messung wurde monochromatische Al-K<sub>α</sub>-Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV (N1s) bzw. 10 eV (C1s), einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 30 Scans (N1s) bzw. 10 Scans (C1s) eingesetzt. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Die Ladungskorrektur der Daten geschah auf das C1s-Signal der Alkylkette auf 284.8 eV. ....58
- Abbildung 45: Sekundärelektronenbild (SE, links) und Bild der rückgestreuten Elektronen (BSE, rechts). Der Kontrast der SE-Aufnahme zeigt das topographische Profil des Films, wohingegen die BSE-Aufnahme einen elementbedingten Kontrast liefert. Die Aufnahmen wurden mit einem *Hitachi S-3200N* Rasterelektronenmikroskop mit 20 kV Beschleunigungsspannung und mit SE-Detektor und Robinsondetektor (BSE) bei einer 7000-fachen Vergrößerung aufgenommen. ....59
- Abbildung 46: Spektrum der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) eines 90 nm Platinfilms mit Aminmonolage. Das Spektrum wurde mit einem *Hitachi S-3200N* Rasterelektronenmikroskop mit 20 kV Beschleunigungsspannung und *Oxford PentaFET Precision INCA X-Act* EDX-Detektor bei 7000-facher Vergrößerung für 3 min aufgenommen. ....60
- Abbildung 47: XRD-Messung eines 90 nm Platinfilms, der mit einer Monolage Amin bedeckt ist. Dazu wurde der Platinfilm auf eine x,y-Plattform mit programmierbarer z-Achse gelegt. Die Messung erfolgte dann mit einem Röntgendiffraktometer von *PANalytical*, einer Kupferanode *Empyrean Cu LFF HR* (1.54 Å, 40 kV, 40 mA) und einem *PIXcel1D-Medipix3* Detektor. Zur Datenaufnahme wurde ein kontinuierlicher Scan entlang der Goniometerachse von 5° bis 70° mit einer Schrittweite von 0.01° über 108 min durchgeführt. Anschließend wurden sowohl Untergrund- und Rausch- als auch K<sub>α2</sub>-Korrektur vorgenommen. ....60
- Abbildung 48: Schematische Darstellung der drei Materialklassen. Im Folgenden werden die Platinfilme (links) untersucht. Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen nicht auf computerchemischen Simulationen. ....62

- Abbildung 49: 90 nm Platinfilm mit DDAB. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 5 Scans verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert. ....63
- Abbildung 50: XPS-Daten im Bereich der N1s- und C1s-Signale von Dodecylamin (DDA), Oleylamin (OA) und *N*-Methylanilin (NMA) auf einem 90 nm Platinfilm. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV, 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) und eine argongestützte Ladungskompensation verwendet. Alle Spektren wurden auf Pt4f $_{7/2}$  von Pt $^0$  bei 71.0 eV korrigiert. ..64
- Abbildung 51: XPS-Daten im Bereich der N1s- und C1s-Signale von Triethylamin (TEA), Tributylamin (TBA) und *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) auf einem 90 nm Platinfilm. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert. ....66
- Abbildung 52: XPS-Daten der N1s- und C1s-Regionen eines 90 nm Platinfilms mit adsorbiertem Adamantylamin (AdA), *tertiär*-Butylamin (*tert.*-BA) oder Triphenylmethylamin (TPMA). Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) eingesetzt. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert. ....68
- Abbildung 53: Reaktion von Adamantylamin auf einer Platinoberfläche zur Ausbildung von Iminen. Dargestellt sind die Reaktionsgleichung (oben), eine schematische Darstellung der sterischen Orientierung des Imins auf der Oberfläche in der Seitenansicht (mittig) und von der Draufsicht (unten). Die dreidimensionalen Strukturen basieren allein auf Schemazeichnungen und unterliegen keinerlei computerchemischen Strukturoptimierung.....69

- Abbildung 54: Reaktionsschema von TPMA auf einer Platinoberfläche, durch die eine intermolekulare Iminbildung möglich ist (oben) und die dreidimensionale Darstellung dieses Produktes von der Seitenansicht (mittig) und von der Draufsicht (unten). .....70
- Abbildung 55: 90 nm Platinfilm mit DDAB. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 5 Scans verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert. ....72
- Abbildung 56: Auftragung der XPS-Daten von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm. Gezeigt ist der Verlauf von Position und Signalfäche der N1s-Spektren im Verlauf der Heizserie. Die Spektren und alle weiteren Messparameter sind in Abbildung 55 gegeben. Alle Daten wurden auf die Position von Pt $^0$  auf 71.0 eV korrigiert..72
- Abbildung 57: Auftragung der XPS-Daten von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm. Gezeigt ist der Verlauf von Position und Signalfäche der C1s-Spektren im Verlauf der Heizserie. Die Spektren und alle weiteren Messparameter sind in Abbildung 55 gegeben. Alle Daten wurden auf die Position von Pt $^0$  auf 71.0 eV korrigiert..73
- Abbildung 58: Subtraktion von C1s-Spektren. Dargestellt sind die XPS-Spektren der Heizserie von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm. Neben den Spektren von Raumtemperatur und 423 K sind von den übrigen Spektren jeweils die Intensität des Spektrums bei 423 K subtrahiert worden. Der punktsymmetrische Signalverlauf bei „373 K – 423 K“ ist durch leichte ladungsbedingte Unterschiede der Signale vor der Verrechnung entstanden. Die Messparameter sind Abbildung 55 zu entnehmen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert. ....75
- Abbildung 59: Verrechnete Pt4f-Spektren von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm zur Visualisierung von Veränderungen im Br3d-Signal. Links zu sehen ist das gemessene Pt4f-Spektrum mit dem asymmetrischen Pt $^0$ -Duplett bei Raumtemperatur und darunter die Spektren bei ausgewählten höheren Temperaturen, von denen das Spektrum bei Raumtemperatur subtrahiert wurde. Auf der rechten Seite ist ein vergrößerter Ausschnitt dieses Bereichs gezeigt, in dem das Br3d-Signal gezeigt wird. Durch Desorption von Adsorbaten steigt im Laufe des Heizvorgangs die Intensität des Pt. Das

|               |  |    |
|---------------|--|----|
|               | Bromsignal bildet ein Minimum, das auf eine Desorption des Bromids schließen lässt.....  | 77 |
| Abbildung 60: | Auf Grundlage der gemessenen XPS-Daten angenommene Adsorbattypen, die durch Adsorption von DDAB auf einem Platinfilm ausgebildet werden. ...   | 77 |
| Abbildung 61: | XPS-Daten der N1s-Region von DDA auf einem 90 nm Platinfilm (links) und in einer vergrößerten Darstellung für ausgewählte Temperaturen (rechts). Zur Aufbringung des Amins auf den Platinfilm wurde DDA leicht über den Siedepunkt erwärmt ( $T > 302$ K) und der Überschuss an DDA anschließend durch exzessives Spülen mit Aceton entfernt. Die Messreihe erfolgte nach Lagerung der Probe für 12 Stunden im Vakuum ( $p < 5 \cdot 10^{-8}$ mbar). Die Messung wurde mit monochromatischer Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung und einem hemisphärischen Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans durchgeführt. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f <sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert. .... | 78 |
| Abbildung 62: | Visualisierung der Veränderung von N1s-Signallage und -Flächen im N1s-Detailspektrum von der XPS-Analyse des DDA auf einem 90 nm Platinfilm.   | 79 |
| Abbildung 63: | Gegenüberstellung der Flächenveränderung in den N1s- und C1s-Spektren von DDA auf einem 90 nm Platinfilm im Verlauf der Heizserie.....   | 79 |
| Abbildung 64: | XPS-Spektren von DDA auf einem 90 nm Platinfilm in dem Bereich von C1s-Signalen (links) und in einer vergrößerten Darstellung für ausgewählte Temperaturen (rechts). Für die Messung wurde monochromatische Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 5 Scans eingesetzt. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Während der Heizschritte wurde der beschichtete Platinfilm im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f <sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert. ....  | 80 |
| Abbildung 65: | Visualisierung der Veränderung von C1s-Signallage und Flächen im C1s-Detailspektrum von der XPS-Analyse des DDA auf einem 90 nm Platinfilm.  | 80 |
| Abbildung 66: | O1s-Region von DDA auf einem 90 nm Platinfilm. Für die Messung wurde monochromatische Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung und ein hemisphärischer  |    |

|               |   |
|---------------|---|
|               | Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 3 Scans verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f <sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert. ....81  |
| Abbildung 67: | Auf Grundlage der XPS-Daten angenommene Adsorbattypen, die von DDA auf einem Platinfilm gebildet werden. ....83   |
| Abbildung 68: | XPS-Spektren der Heizserie von PMDETA auf einem 90 nm Platinfilm in dem Bereich von N1s (links) und C1s (rechts). Für die Messung wurde monochromatische Al-K <sub>α</sub> -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) für 15 min auf die jeweilige Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f <sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert.....84  |
| Abbildung 69: | Veränderung der Signalfächen von PMDETA auf 90 nm Platin im Verlauf der Heizserie. ....85   |
| Abbildung 70: | TGA-Daten (links) und differentielle TGA-Ergebnisse (DTGA, rechts) von PMDETA in einem Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel. Es wurde eine Temperaturrampe von 10 K/min bei einem Messbereich von 313 K bis 673 K mit einem Spülgasdurchsatz von 40 ml/min (N <sub>2</sub> ) gewählt.....85   |
| Abbildung 71: | XPS-Spektren der Heizserie von Triphenylmethylamin (TPMA) auf einem 90 nm Platinfilm in dem Bereich von N1s (links) und C1s (rechts). TPMA wurde zum Aufbringen auf den Wafer zuvor in CHCl <sub>3</sub> gelöst. Für die Messung wurde monochromatische Al-K <sub>α</sub> -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f <sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert.....86 |

- Abbildung 72: Überlagerte XPS-Daten des C1s-Bereichs von TPMA auf einem 90 nm Platinfilm im Verlauf der Heizserie. ....87
- Abbildung 73: TGA-Daten (links) und differentielle TGA-Ergebnisse (DTGA, rechts) von TPMA in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel. Für diese Messungen wurde eine Temperaturrampe von 10 K/min bei einem Messbereich von 313 K bis 673 K mit einem Spülgasdurchsatz von 40 ml/min (N<sub>2</sub>) gewählt.....88
- Abbildung 74: N1s-Flächenverhältnisse von Imin/Amin der Heizserien auf 90 nm Platinfilmen. ....91
- Abbildung 75: Auf Grundlage der XPS-Untersuchungen vermutete Adsorbatspezies für tertiäre Amine und Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf Pt(111)-Oberflächen. Durch die Imin-Enamin-Tautomerie kann nicht abschließend geklärt werden, ob die Moleküle durch eine C=C- oder C=N-Bindung auf die Oberfläche binden. Da mittels XPS die Iminspezies detektiert werden, wird aber angenommen, dass diese energetisch begünstigt sind.....92
- Abbildung 76: Schematische Darstellung der drei Modelle. Nach der Untersuchung der Platinfilme (links) erfolgt nun die Analyse der Platinnanopartikel (mittig). Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen keinesfalls auf computerchemischen Simulationen.....93
- Abbildung 77: Elektronenmikroskopische Aufnahme von 1.4 nm Pt/DDAB-Nanopartikeln bei 140000-facher Vergrößerung (links) und statistische Größenanalyse der Partikel (rechts) bei 2589 untersuchten Partikeln. Für die Aufnahme wurde ein *Zeiss EM 900N* Transmissionselektronenmikroskop verwendet.....94
- Abbildung 78: XPS-Spektren von Pt/DDAB-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer in der N1s- (links), C1s-Region (rechts) und der Pt4f/Br3d-Region (unten). Die Messungen wurden mittels monochromatischer Al-K $\alpha$ -Röntgenquelle und mit argongestützter Ladungskompensation durchgeführt. Dabei wurden eine Passenergie von 40 eV, 25 Scans (N1s), 5 Scans (C1s und Pt4f/Br3d), eine Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und eine Energieschrittweite von 0.05 eV gewählt. Zum Heizen wurde die Probe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die entsprechende Temperatur erhitzt und nach Abkühlen für weitere 15 min die Messung gestartet. Durch Probenaufladung musste die Ladungskorrektur angepasst werden: Diese erfolgte bei  $T \leq 373$  K auf das Signal des Ammoniums bei 402.5 eV und bei  $T > 373$  K auf das Pt4f<sub>7/2</sub> Signal von Pt<sup>0</sup> bei 71.0 eV. ....95
- Abbildung 79: Elektronenmikroskopische Aufnahme der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel (links) und das Größenhistogramm von 6763 analysierten Partikeln (rechts). Die

|               |   |     |
|---------------|---|-----|
|               | Aufnahme wurde mit einem <i>Zeiss EM 900N</i> bei 140000-facher Vergrößerung angefertigt. <sup>[70]</sup> .....   | 97  |
| Abbildung 80: | XPS-Daten der UHV-Heizserie von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer. Präsentiert sind die N1s-Region (links) und die C1s-Region (rechts) der Nanopartikel im Verlauf einer Heizserie bis 573 K. Die Messungen wurden unter Verwendung einer monochromatischen Al-Anode und einer argongestützten Ladungskompensation durchgeführt. Weiterhin sind 40 eV Passenergie, 25 Scans (N1s), 5 Scans (C1s), 100 ms Verweilzeit pro Messpunkt und 0.05 eV Energieschrittweite als apparative Parameter zu nennen. Für die einzelnen Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Anschließend wurde die jeweilige Messung nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Eine Ladungskorrektur der Signale erfolgte auf das Signal des Pt <sup>0</sup> bei 71.0 eV (Pt4f <sub>7/2</sub> ). ..... | 98  |
| Abbildung 81: | Thermische Veränderung der normalisierten Gesamtflächen von N1s und C1s der XPS-Heizserie. ....   | 99  |
| Abbildung 82: | Elektronenmikroskopische Aufnahme der 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikel (links), aufgenommen bei 250000-facher Vergrößerung mit einem <i>Zeiss EM 900N</i> , und Größenhistogramm anhand 1168 dieser Nanopartikel (rechts). ....   | 100 |
| Abbildung 83: | Spektren der XPS-Analyse von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer in der N1s-Region (links) und C1s-Region (rechts). Die Messparameter lauten wie folgt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 20 Scans (N1s), 10 Scans (C1s), 100 ms Messzeit pro Messpunkt, 0.05 eV Energieschrittweite und argongestützte Ladungskompensation. Der Film wurde im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) für 15 min auf die jeweilige Temperatur erhitzt und anschließend die Messung nach 15-minütigem Abkühlen gestartet. Zur Ladungskorrektur wurde das Signal von Pt <sup>0</sup> im Pt4f <sub>7/2</sub> bei 71.0 eV verwendet. ....   | 101 |
| Abbildung 84: | Vergleich der N1s-Spektren von DDA auf einem 90 nm Platinfilm, von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln und von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln bei 298 K und nach Heizen auf 573 K. Als Messparameter sind die monochromatische Al-K <sub>α</sub> -Strahlung, ein hemisphärischer Halbschalenanalysator, eine Passenergie von 40 eV, eine Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, eine Energieschrittweite von 0.05 eV, 25 Scans (90 nm Film und 1.4 nm Pt/DDA) bzw. 20 Scans (3.6 nm Pt/DDA) und argongestützte Ladungskompensation zu nennen. Die Proben wurden im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) für 15 min auf 573 K erhitzt und nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom  |     |

- Pt4f<sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert. Trotzdem kann eine Verschiebung des Signals im Verlauf der einzelnen Heizserien hin zu höheren Bindungsenergien festgestellt werden. .... 102
- Abbildung 85: TEM-Aufnahmen von 1.3 nm (links) und 3.3 nm (rechts) Pt/DDA-Nanopartikeln im Verlauf einer Heizserie bis 433 K in Mesitylen bei einer Vergrößerung von 140000. Die exakte Durchführung ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Hierfür wurde ein *Zeiss EM 900N* mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV und einer Vergrößerung von 250000 verwendet. Für die statistische Größenauswertung wurden jeweils die folgende Anzahl an Nanopartikeln ausgewertet: 2932 Partikel (1.3 nm Pt/DDA, 298 K), 6483 Partikel (1.3 nm Pt/DDA, 353 K), 2162 Partikel (3.3 nm Pt/DDA, 298 K), 480 Partikel (3.3 nm Pt/DDA, 353 K), 1656 Partikel (3.3 nm Pt/DDA, 298 K). .... 104
- Abbildung 86: XPS-Daten der 1.3 nm Pt/DDA-Nanopartikel (links) und 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikel (rechts) nach Heizen in Mesitylen für jeweils mindestens 15 min. Die Messungen wurden unter folgenden Parametern durchgeführt: Monochromatische Al-K<sub>α</sub>-Strahlung, hemisphärischer Halbschalenanalysator, betrieben mit einer Passenergie der Elektronenoptik von 40 eV, 25 Scans, eine Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, eine Energieschrittweite von 0.05 eV. Eine Ladungskorrektur geschah jeweils auf das C1s Signal der Alkylkette bei 284.8 eV durchgeführt. .... 105
- Abbildung 87: Flächenveränderungen im C1s-Spektrum von 1.3 nm und 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikeln durch Heizen in Mesitylen. Die Messungen wurden mit monochromatischer Al-K<sub>α</sub>-Strahlung, einem hemisphärischer Halbschalenanalysator, einer Passenergie von 40 eV, 5 Scans, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Energieschrittweite von 0.05 eV durchgeführt. .... 105
- Abbildung 88: TEM-Aufnahmen (*Zeiss EM 900N*) der Nanopartikel (reguläre Synthese aus Kapitel 4.2) vor und nach Reinigung in Toluol und DDA bei einer Vergrößerung von 140000. Für die statistische Größenauswertung der Referenz wurden 2356 Nanopartikel, für die Nanopartikel nach Heizen auf 323 K in DDA/Toluol 2852 Nanopartikel und nach Heizen auf 373 K in DDA/Toluol 2975 Nanopartikel vermessen. .... 106
- Abbildung 89: Quantitative Übersicht der Adsorbatzusammensetzung auf 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln nach der Synthese (Referenz) sowie nach Heizen in einer Lösung von DDA in Toluol bei 323 K und 373 K jeweils für 15 min. Die Reinigung der Nanopartikel geschah durch Fällung mit Methanol und anschließender Zentrifugation. Der Datenerhebung liegen XPS-Spektren zu

- Grunde, die mit einer monochromatischen Al-K $\alpha$ -Anode, einem hemisphärischen Halbschalenanalysator, einer Passenergie von 40 eV, jeweils 10 Scans, 100 ms Verweilzeit pro Messpunkt und einer Schrittweite von 0.05 eV aufgenommen wurden. Die Berechnungen mit den Sensitivitätsfaktoren  $SN_{1s} = 0.477$ ,  $SCl_{2p} = 0.891$ ,  $SBr_{3d} = 1.053$  und  $SPt_{4f} = 5.575$  wurden bei einem Quelle/Detektorwinkel des Spektrometers von 54.7° durchgeführt.<sup>[180]</sup> ..... 107
- Abbildung 90: Schematische Darstellung eines Ligandenaustausches von ethylenglykolstabilisierten Platinnanopartikeln aus den Gruppen von *Bäumer* und *Kunz* während eines Phasentransfers in ein organisches Lösungsmittel.<sup>[28,66,83]</sup> ..... 108
- Abbildung 91: Schematische Darstellung des durchgeführten Ligandenaustausches an Pt/DDA-Nanopartikeln in Toluol. .... 108
- Abbildung 92: Zeitliche Veränderungen des Ligandenaustausches an Pt/DDA-Nanopartikeln durch Zugabe von *F*-NMA in Toluol. Dargestellt sind der über F1s und N1s ermittelte Anteil von *F*-NMA an der Ligandenhülle (links) und die Ligandendichte auf der Nanopartikeloberfläche, ausgedrückt durch das Flächenverhältnis von N1s zu Pt4f (rechts). Letzteres lässt sich wegen der Oberflächenkrümmung der Nanopartikel und der Messtiefe der XPS für die Nanopartikel unterschiedlicher Größe nur individuell betrachten. .... 109
- Abbildung 93: Einfluss der Temperatur auf den Ligandenaustausch an Pt/DDA-Nanopartikeln durch *F*-NMA-Zugabe in Toluol. Der Anteil von *F*-NMA an der Ligandenhülle (links) wurde über die F1s- und N1s-XPS-Daten ermittelt. Der Wert zur Beschreibung der Ligandendichte auf der Nanopartikeloberfläche (N1s/Pt4f Verhältnis) lässt sich bedingt durch Oberflächenkrümmung der Nanopartikel und Messtiefe der XPS für die Nanopartikel unterschiedlicher Größe nur individuell voneinander betrachten (rechts)..... 110
- Abbildung 94: Schematische Darstellung der drei Materialklassen. Nach der Untersuchung von Platinfilmen und Platinnanopartikeln erfolgt als nächstes die Analyse von geträgerten Platinnanopartikeln. Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen nicht auf computerchemischen Simulationen. .... 111
- Abbildung 95: N1s-Spektren der Heizserie von 3.6 nm Pt/DDA auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 wt.%, links) und das zugehörige C1s-Spektrum bei 298 K, sowie die verrechneten C1s-Spektren höherer Temperaturen (rechts). Alle Daten wurden mit monochromatischer Aluminiumquelle bei einer Passenergie von 40 eV, gemittelt über 20 Scans (N1s) bzw. 10 Scans (C1s), mit einer Schrittweite von

- 0.05 eV und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms aufgenommen. Für eine hohe Datenqualität wurde eine argonunterstützte Ladungskompensation eingesetzt und die Signale auf das C1s-Signal der DDA-Alkylkette bei 284.8 eV korrigiert. Für die Heizschritte wurde die Probe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die entsprechende Temperatur geheizt und nach 15-minütigem Abkühlen die Messung gestartet. In den verrechneten C1s-Spektren ist die Untergrundlinie in Blau dargestellt. Signale in negativer Richtung zeigen die Abnahme des gesamten Spektrums bei der jeweiligen Bindungsenergie. .... 112
- Abbildung 96: TEM-Aufnahmen von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln nach der Synthese (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%) nach Absättigung der Probe mit CO und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 100000-facher Vergrößerung, rechts). Zusätzlich zu den elektronenmikroskopischen Bildern (oben), die zur besseren Darstellung im Maßstab angepasst sind, wurde eine statistische Größenauswertung der Nanopartikel durchgeführt (unten). Diese wurde links anhand von 6763 Partikeln per Algorithmus bzw. rechts anhand 182 Partikeln händisch erstellt. .... 114
- Abbildung 97: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln nach der Synthese (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und nach Immobilisierung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%), CO-Aufbringung und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 150000-facher Vergrößerung, rechts). Neben den maßstabsangepassten TEM-Bildern (oben) wurde eine statistische Größenverteilung der Partikel durchgeführt (unten). Dafür wurden links halbautomatisiert 1469 Partikel bzw. rechts händisch 333 Partikel vermessen. .... 114
- Abbildung 98: Übersichtsspektrum einer DRIFTS-Messung von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%) nach Absättigung der Oberfläche mit CO bei 313 K. Diese Messung wurde mit einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  und gemittelt über 32 Scans mit einem MCT-Detektor aufgenommen. Unter dem Spektrum sind typische Absorptionsbereiche des IR-Spektrums laut Literatur gezeigt.<sup>[125]</sup> In Rot sind die Signalfelder für die Analyse der Adsorptionsplätze hervorgehoben. .... 116
- Abbildung 99: DRIFTS-Daten von CO adsorbiert auf 1.4 nm bzw. 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%, oben bzw. unten) im Verlauf eines TPDs bis 573 K im Argonstrom (100 sccm) und nach dem TPD bei 313 K und erneut mit CO gesättigter Oberfläche. Links ist der Wellenzahlenbereich von CO auf den Oxiden und rechts der Bereich von CO linear adsorbiert auf Platin dargestellt.

Der Farbcode setzt sich wie folgt zusammen: grau – gemessenes Spektrum, grün – WC-Platinplätze, rot – UC-Platinplätze, blau – HUC-Platinplätze. Zusätzlich wurden die Bandenpositionen bei 313 K als Vertikale für alle Spektren eingezeichnet. ....117

Abbildung 100: XPS-Daten der Heizserie von 3.6 nm Pt/DDA auf ZnO (10 wt.%) in der Region des N1s-Orbitals (links) und das zugehörige C1s-Spektrum bei 298 K, sowie die verrechneten C1s-Spektren höherer Temperaturen (rechts). Es wurde mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Quelle bei einer Passenergie von 40 eV, gemittelt über 20 Scans (N1s) bzw. 10 Scans (C1s) und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms gemessen. Zusätzlich fand eine argonunterstützte Ladungskompensation und eine Signalkorrektur auf das C1s-Signal der DDA-Alkylkette bei 284.8 eV statt. Das TPD wurde durchgeführt, indem die Probe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Temperatur geheizt und nach 15-minütigem Abkühlen die Messung gestartet wurde. In den verrechneten C1s-Spektren ist die Untergrundlinie in Blau dargestellt. Signale in negativer Richtung zeigen die Abnahme des gesamten Spektrums bei der jeweiligen Bindungsenergie.....122

Abbildung 101: Dargestellt sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln direkt nach der Synthese (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und nach Aufbringung auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt.%) nach Absättigung der Probe mit CO und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 100000-facher Vergrößerung, rechts). In den Aufnahmen (oben) wurde der Maßstab für eine bessere Darstellungsweise angepasst. Die Histogramme (unten) zeigen die statistische Größenanalyse automatisiert an 6763 Partikeln nach der Synthese (links) und manuell an 215 Partikeln nach dem DRIFTS/TPD (rechts). ....123

Abbildung 102: TEM-Aufnahmen von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und von diesen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt.%) nach Absättigung der Probe mit CO und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 100000-facher Vergrößerung, rechts). Die elektronenmikroskopischen Bilder (oben) wurden zur besseren Darstellung im Maßstab angepasst. Die Größenstatistiken (unten) wurden anhand von 6763 Partikeln per Algorithmus (für die Probe links) bzw. anhand von 279 Partikeln händisch (für die Probe rechts) erstellt. ....123

Abbildung 103: Dargestellt sind die DRIFTS-Messungen von CO auf 1.4 nm bzw. 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO (1 wt.%, oben bzw. unten) die während eines TPDs bis 573 K im Argonstrom (100 sccm) und nach dem TPD bei 313 K und

erneut mit CO gesättigter Oberfläche aufgenommen wurden. Links ist der Wellenzahlenbereich von CO auf den Oxiden und rechts der Bereich von CO linear adsorbiert auf Platin dargestellt. Die Banden sind wie folgt gekennzeichnet: grau – gemessenes Spektrum, grün – WC-Platinplätze, rot – UC-Platinplätze, blau – HUC-Platinplätze. Zusätzlich wurden die Bandenpositionen bei 313 K als Vertikale für alle Spektren eingezeichnet.

- .....125
- Abbildung 104: 10 wt.% 3.6 nm Pt/DDA auf TiO<sub>2</sub>: XPS-Daten in der N1s-Region (links) und das zugehörige C1s-Spektrum bei 298 K, sowie die verrechneten C1s-Spektren höherer Temperaturen (rechts). Die Messung erfolgte unter Verwendung einer monochromatischen Al-K<sub>α</sub>-Röntgenquelle, einer Passenergie von 40 eV, 20 Scans (N1s) bzw. 10 Scans (C1s) und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms. Eine argonunterstützte Ladungskompensation und eine Signalkorrektur C1s (Alkylkette) = 284.8 eV dienen zur akkurateren Datenpräsentation. Geheizt wurde im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar, 15 min) und die nachgeschaltete Messung wurde nach 15-minütigem Abkühlen gestartet. In den verrechneten C1s-Spektren ist die Untergrundlinie in Blau dargestellt. Signale in negativer Richtung zeigen die Abnahme des gesamten Spektrums bei der jeweiligen Bindungsenergie. 127
- Abbildung 105: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und dieser nach der Aufbringung auf TiO<sub>2</sub> (1 wt.%), der Absättigung der Probe mit CO und dem DRIFTS/TPD-Prozess (*Jeol JEM2100F* bei 150000-facher Vergrößerung, rechts). Für die nachträglich maßstabsangepassten Aufnahmen (oben) erfolgte eine statistische Größenauswertung (unten) per Algorithmus an 6763 Partikeln nach der Synthese (links) bzw. per Hand an 192 geträgerten Partikeln nach dem DRIFTS/TPD. ....128
- Abbildung 106: TEM-Untersuchung von 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) sowie nach Aufbringung auf TiO<sub>2</sub> (1 wt.%), nach Absättigung der Probe mit CO und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 100000-facher Vergrößerung, rechts). Die Aufnahmen (oben) sind nachträglich maßstabsangepasst. Die Größenauswertung (unten) erfolgte automatisiert an 6763 Partikeln nach der Synthese (links) bzw. händisch an 133 geträgerten Partikeln nach dem DRIFTS/TPD. ....128
- Abbildung 107: DRIFTS-Daten von CO linear adsorbiert auf oxidischen Adsorptionsplätzen (links) und dem Platin (rechts) der 1.4 nm bzw. 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf TiO<sub>2</sub> (1 wt.%, oben bzw. unten). Die TPDs wurden bis 573 K im

- Argonstrom (100 sccm) aufgenommen und nach dem TPD bei 313 K wurden erneut Spektren mit CO gesättigter Oberfläche aufgenommen. Links ist der Wellenzahlenbereich von CO auf den Oxiden und rechts der Bereich von CO linear adsorbiert auf Platin dargestellt. Bandenzuordnung: grau – gemessenes Spektrum, grün – WC-Platinplätze, rot – UC-Platinplätze, blau – HUC-Platinplätze. Die Bandenpositionen bei 313 K wurden als Vertikale für alle Spektren eingezeichnet.....130
- Abbildung 108: N1s-Spektren von DDA auf diversen Unterlagen (links) und bei ausgewählten Temperaturen der Heizserien von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Wafer und den Oxiden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO und TiO<sub>2</sub> (jeweils 10 wt.%, rechts). Alle Daten wurden mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Quelle bei einer Passenergie von 40 eV, gemittelt über 25 Scans (Platinfilm) bzw. 20 Scans (alle anderen) und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms aufgenommen. Für eine hohe Datenqualität wurde eine argonunterstützte Ladungskompensation eingesetzt. Die Spektren wurden außerdem auf das Pt4f<sub>7/2</sub>-Signal bei 71.0 eV (DDA auf einem Platinfilm und die Nanopartikel auf Siliziumwafer) oder auf das C1s-Signal der DDA-Alkylkette bei 284.8 eV (übrige) korrigiert. Für die Heizschritte wurden die Proben im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die entsprechende Temperatur geheizt und nach 15-minütigem Abkühlen die Messung gestartet. Als vertikale Referenzlinien sind die Signalmaxima von Aminen und Iminen von DDA auf einem 90 nm Platinfilm (links) und von 3.6 nm Platinnanopartikeln auf einem Siliziumwafer (rechts) eingezeichnet. ....131
- Abbildung 109: Graphische Auftragung der Amin- und Iminsignale im N1s von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln als Funktion der Temperatur. Die Spektren samt Messparameter sind Abbildung 108 zu entnehmen. ....133
- Abbildung 110: Reaktionsgleichung der Ethylenhydrierung an Pt/OA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub>. ....138
- Abbildung 111: Katalytische Hydrierung von Ethylen in der DRIFTS-Zelle. Die Reaktion fand an 59.3 mg von 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> in einem Gasgemisch aus 1.5 % Ethylen und 10 % Wasserstoff in Argon (Flussrate = 50 sccm) statt. In Schwarz ist die Flussrate des produzierten Ethans angegeben, während in Rot die jeweilige Reaktionstemperatur angegeben ist. Vor dem Heizen auf die erste Temperaturstufe (nach ca. 0.7 h) erfolgte zunächst eine Bypassmessung des Eduktstroms. ....138
- Abbildung 112: DRIFTS-Messung von CO linear adsorbiert auf 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> (1 wt.%) nach der Hydrierung von Ethylen (Abbildung 111) ohne

|   |     |
|---|-----|
| Untergrundkorrektur. Dafür wurde die Probe zunächst nach Durchführung der Heizrampe im reaktiven Gasgemisch in ebendiesem abgekühlt und durch Spülen mit Argon (Flussrate = 100 sccm) die Reaktanden aus dem Pulver entfernt. Anschließend fanden eine CO-Adsorption und eine DRIFTS-Messung, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, statt. Die Signale sind CO auf WC-Platinatomen (grün, 2082 cm <sup>-1</sup> ) und auf UC-Platinatomen (rot, 2066 cm <sup>-1</sup> ) zuzuordnen.....   | 140 |
| Abbildung 113: Hydrierung von Ethylen an 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikeln auf TiO <sub>2</sub> in einem Glasreaktor. Zur Durchführung der Reaktion wurde ein Gasgemisch aus 1.5 % Ethylen und 10 % Wasserstoff in Argon (Flussrate: 50 sccm) durch 60.0 mg des Katalysatorpulvers geleitet. Dieses wurde zuvor mit der 10-fachen Menge an SiO <sub>2</sub> verdünnt und gesiebt. In Schwarz sind die jeweiligen Produktströme angegeben, während in Rot die jeweilige Reaktionstemperatur angegeben ist. Vor Heizen auf die erste Temperaturstufe (ab 2 h) erfolgte zunächst eine Bypassmessung des Eduktstroms (bis 1 h) und anschließend ein Aktivierungsschritt des Katalysators bei 373 K in dem Reaktionsgemisch. .... | 141 |
| Abbildung 114: Schematische Darstellung der drei Materialklassen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen nicht auf computerchemischen Simulationen.....  | 143 |
| Abbildung 115: Adsorbate auf einem Platinfilm nach der Adsorption von DDAB (oben) und DDA (unten). ....   | 145 |
| Abbildung 116: Auszug der Linearkombinationsdaten der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: <i>X-ray absorption near edge structure spectroscopy</i> , XANES) von 1.4 nm Pt/OA-Nanopartikel (5.8 mg) in Toluol. Die erste Analyse der Daten ergab mit 2.721 Å ± 0.009 Å einen im Vergleich zu ligandenfreien Nanopartikeln großen interatomaren Abstand. <sup>[217]</sup> [Bisher unveröffentlichte Daten dankenswerterweise von Prof. Dr. M. Özaslan, TU Braunschweig zur Verfügung gestellt].....   | 151 |
| Abbildung 117: Hydrierung von Furfural auf Palladium. Dabei sind die Reaktionspfade ohne koadsorbierten Liganden in Grau bzw. oben und mit koadsorbiertem Liganden in Schwarz bzw. unten dargestellt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur <sup>[24,27]</sup> ].....   | 151 |
| Abbildung 118: Reaktionsgleichung für die Kreuzkupplung von Aminen auf Platinkatalysatoren (oben) und postulierter Reaktionsmechanismus der   |     |

- Kreuzkupplung von Aminen (hier von Anilin und Diisopropylamin) auf Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 412 K. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[29]</sup>] ..... 152
- Abbildung 119: Reaktionsgleichung (oben) und Reaktionsmechanismus (unten) der Hydroaminoalkylierung primärer und sekundärer Amine Titankomplexen nach *Stelter* et al.<sup>[91]</sup> In der Reaktionsgleichung sind die C-H-Bindung, die gebrochen wird, und die neu gebildete C-C-Bindung in Rot dargestellt. Im Reaktionsmechanismus sind die Edukte in Blau und das Produkt in Rot eingerahmt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[91]</sup>] .. 153
- Abbildung 120: Übersicht der durchgeführten Syntheseschritte zur Herstellung bimettallischer Ni/Pt-Nanopartikel. .... 168
- Abbildung 121: TEM-Aufnahme (*Zeiss EM 900N*) der Ni/OA-Nanopartikel direkt nach der Synthese (links), das zugehörige Größenhistogramm von 1311 vermessenen Partikeln (mittig) und TEM-Aufnahme derselben Probe nach 4 Tagen trocknen bei Umgebungsbedingungen bei einer Vergrößerung von 140000 (rechts). .... 170
- Abbildung 122: XPS-Daten von 2.7 nm Ni/OA-Nanopartikel auf einem Siliziumträger (Teil 1). Dargestellt sind die Ni2p<sub>3/2</sub>-Region (links) und die Pt4f-Region (rechts). Letzte überschneidet sich mit dem Bereich der Bindungsenergien von Ni3p Orbitalen und weist daher Signale auf. Die Messparameter sind: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 15 Scans (Ni2p<sub>3/2</sub>) bzw. 10 Scans (Pt4f), 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C1s-Bereichs mit 284.8 eV verwendet (Abbildung 123). .... 170
- Abbildung 123: XPS-Daten von 2.7 nm Ni/OA-Nanopartikel auf einem Siliziumträger (Teil 2). Abgebildet sind die N1s-Region (links) und die C1s-Region (rechts). Folgende Messparameter sind zu nennen: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s), 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Die Ladungskorrektur geschah mit Hilfe des intensivsten Signals des C1s-Bereichs auf 284.8 eV. .... 171
- Abbildung 124: Nanopartikel nach Synthesevorschrift „Vorschrift a“ für PtNi-Nanopartikel. Die TEM-Aufnahme wurde unter Verwendung des *Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung angefertigt. Für die statistische Größenauswertung wurden 1380 Nanopartikel untersucht. .... 172
- Abbildung 125: XPS-Daten der 2.7 nm Ni/OA-Nanopartikel aus Kapitel 8.2.3 (oben) und der Pt@Ni/OA-Nanopartikel nach Vorschrift a (unten). Gezeigt sind die Daten der Ni2p<sub>3/2</sub>- (links) und der Pt4f/Ni3p/Br3d-Region (rechts). Die Messung wurde

- mit folgenden Parametern durchgeführt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 15 Scans (Ni2p<sub>3/2</sub>) bzw. 10 Scans (Pt4f), 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C1s-Bereichs mit 284.8 eV verwendet (nicht gezeigt). .....172
- Abbildung 126: Aufnahme der Nanopartikel hergestellt nach „Vorschrift b“ für die Synthese von Pt@Ni/OA-Nanopartikel mit Überschuss an Reduktionsmittel. Hierfür eingesetzt wurde ein *Zeiss EM 900N TEM* bei 140000-facher Vergrößerung. ....173
- Abbildung 127: XPS-Daten von Pt@Ni/OA-Nanopartikeln nach Vorschrift b. Die Spektren der Ni2p<sub>3/2</sub>-Region (links) und der Pt4f-Region (rechts) der Partikel werden hier gezeigt. Letztere Region überschneidet sich mit dem Bereich der Bindungsenergien von Ni3p-Orbitalen, sofern Nickel vorliegt. Die Messparameter sind: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 15 Scans (Ni2p<sub>3/2</sub>) bzw. 10 Scans (Pt4f), 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C1s-Bereichs mit 284.8 eV verwendet (Abbildung 123). .....173
- Abbildung 128: STEM-Aufnahmen (*Jeol JEM2100F*) der Pt@Ni/OA-Nanopartikel, die nach Vorschrift c hergestellt wurden vor der Reifung (400000-fache Vergrößerung, links) und nach der Reifung (250000-fache Vergrößerung, rechts). Mittig ist das Größenhistogramm der Nanopartikel nach Vorschrift c ohne nachgeschalteten Reifungsschritt mit 159 ausgewerteten Teilchen dargestellt. ....174
- Abbildung 129: Unterschiedliche Konfigurationen von Ethylamin in flüssigem Krypton (128 K bis 218 K).<sup>[226]</sup> .....175
- Abbildung 130: Adsorbatstrukturen von Aminovinyliden und Aminoethynyl auf Pt(111)-Oberflächen.<sup>[226]</sup> .....175
- Abbildung 131: XPS-Daten von Trihexylamin (THA) auf einem Siliziumwafer. Dieser wurde analog zu Kapitel 4.1 beschichtet. Anschließend erfolgte die Messung im XPS mit monochromatischer Al-K<sub>α</sub>-Strahlung. Weiterhin wurde ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Energieschrittweite von 0.05 eV verwendet. Für das N1s-Spektrum wurden 10 Scans und für das C1s-Spektrum 2 Scans durchgeführt. Die Ladungskorrektur erfolgte über das C1s-Signal der Kohlenstoffkette von DDAB aus der gleichen Messreihe (Abbildung 42 und Tabelle 23) bei 284.8 eV. Ausgehend davon wurde für die

- gesamte Messreihe die Position des Si2p<sub>3/2</sub> bei 99.0 eV (Lage im Falle der korrigierten DDAB-Probe) korrigiert. ....178
- Abbildung 132: XPS-Daten im Bereich der N1s- und C1s-Signale von Trihexylamin (THA) auf einem 90 nm Platinfilm. Für die Messung wurde monochromatische Al-K<sub>α</sub>-Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f<sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert. ....178
- Abbildung 133: TGA- und DTGA-Messungen (Mettler-Toledo TGA SDTA851) von DDAB durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt von *Pascal Buhani*. Heizrate: 10 K/min, Spülgasrate (N<sub>2</sub>): 20 ml/min. ....179
- Abbildung 134: TGA- und DTGA-Messungen (Mettler-Toledo TGA SDTA851) von DDA durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt von *Pascal Buhani*. Heizrate: 10 K/min, Spülgasrate (N<sub>2</sub>): 20 ml/min. ....180
- Abbildung 135: Heizserie von DDA auf einem 90 nm Platinfilm, Pt4f-Region. Für die Messung wurde monochromatische Al-K<sub>α</sub>-Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 5 Scans verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f<sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert. Diese Spektren der Platinoberfläche sind repräsentativ für alle vermessenen Platinfilme aller Heizserien. ....180
- Abbildung 136: XPS-Spektren von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Pt4f- und Al2p-Region (links) und in einem vergrößerten Ausschnitt der Al2p-Region zur besseren Visualisierung der Al2p-Signale (rechts). Die Daten wurden mit monochromatischer Aluminiumquelle bei einer Passenergie von 40 eV, gemittelt über 10 Scans und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms aufgenommen. Für eine hohe Datenqualität wurde eine argonunterstützte Ladungskompensation eingesetzt und die Signale auf das C1s-Signal der DDA-Alkylkette bei 284.8 eV korrigiert. Für die Heizschritte wurde die Probe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die

- entsprechende Temperatur geheizt und nach 15-minütigem Abkühlen die Messung gestartet. .... 181
- Abbildung 137: Zusätzliche XPS-Spektren von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der O1s- und C1s-Region. Diese wurden mit denselben Messparametern aufgezeichnet, wie die Spektren in Abbildung 136 (bei 10 eV Passenergie und 5 Scans (O1s) bzw. 10 Scans (C1s)). .... 181
- Abbildung 138: XPS-Daten von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO in der Pt4f-Region (links) und Zn2p<sub>3/2</sub>-Region (rechts). Die Daten wurden unter Verwendung einer monochromatischen Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans (Pt4f) bzw. 5 Scans (Zn2p), einer Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer argongestützten Ladungskompensation aufgenommen. Die Ladungskorrektur geschah an dem größten Signal des C1s-Spektrums bei 284.8 eV, das von der Kohlenwasserstoffkette des DDA stammt. .... 184
- Abbildung 139: Weitere XPS-Daten von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO in der ZnLMM-Region (links) und O1s-Region (rechts). Auch diese Daten wurden unter Verwendung einer monochromatischen Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 5 Scans, einer Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer argongestützten Ladungskompensation aufgenommen. Die Ladungskorrektur geschah an dem größten Signal des C1s-Spektrums bei 284.8 eV, das von der Kohlenwasserstoffkette des DDA stammt. .... 184
- Abbildung 140: Weitere XPS-Daten von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO in der C1s-Region. Auch hier wurden die Daten unter Verwendung einer monochromatischen Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans, einer Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer argongestützten Ladungskompensation aufgenommen. Die Ladungskorrektur geschah an dem größten Signal des Spektrums bei 284.8 eV, das von der Kohlenwasserstoffkette des DDA stammt. .... 185
- Abbildung 141: Zusätzliche XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> in der Pt4f-Region (links) und in einem vergrößerten Ausschnitt der Pt4f-Region (rechts). Die Messparameter lauten wie folgt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans, 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C1s-Bereichs mit 284.8 eV verwendet, das von der Alkylkette des DDA stammt. Zusätzlich zu den Pt<sup>0</sup>-Signalen wurde ein weiteres Duplett von oxidiertem Pt in die Spektren gelegt, um die Asymmetrie des Spektrum besser zu beschreiben. Diese Annahme ist allerdings nur eine

|                |   |     |
|----------------|---|-----|
|                | Mutmaßung, da die Dupletts des oxidierten Platins nicht von signifikanter Intensität sind. ....   | 186 |
| Abbildung 142: | Weitere XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO <sub>2</sub> in der Ti2p <sub>3/2</sub> -Region (links) und O1s-Region. Die Messparameter lauten wie folgt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 5 Scans, 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C1s-Bereichs mit 284.8 eV verwendet, das von der Alkylkette des DDA stammt.....  | 186 |
| Abbildung 143: | Weitere XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO <sub>2</sub> in der C1s-Region. Die Messparameter lauten wie folgt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans, 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal mit 284.8 eV verwendet, das von der Alkylkette des DDA stammt. ....   | 187 |
| Abbildung 144: | TEM-Aufnahme ( <i>Zeiss EM 900N</i> ) der Pt/OA-Nanopartikel vor Auftragung auf das TiO <sub>2</sub> bei einer Vergrößerung von 140000 (links) und Größenverteilung der Nanopartikel von 3128 analysierten Nanopartikeln (rechts).....  | 188 |
| Abbildung 145: | DRIFTS-Daten einer Heizserie (10 K/min) von 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO <sub>2</sub> in der Region der CO-Streckschwingung von linear adsorbierten CO-Molekülen beim Heizen bis 573 K sowie nach dem TPD bei 313 K und erneuter CO-gesättigter Oberfläche. Die Nanopartikeloberfläche wurde vor der Messung mit CO gesättigt (10 % CO in Ar, Flussrate 100 sccm). Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm <sup>-1</sup> über 32 Scans gemittelt. Diese Daten zeigen ähnliches Verhalten, wie die DDA bedeckten Nanopartikel, da auch hier die Wanderung von CO auf WC-Platinatome ab 393 K beobachtet werden kann. Nach dem TPD kann dann die Adsorption von CO überwiegend auf WC-, UC- und oxidierte Platinatome beobachtet werden. .... | 188 |

## Tabellenverzeichnis

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Tabelle 1:  | XPS-Signalpositionen von möglichen Stickstoffspezies des N1s aus der Literatur Teil 1. Alle Werte wurden von dem jeweils angegebenen Standard auf die Kalibration von Pt <sup>0</sup> auf 71.0 eV korrigiert.....  | 38 |
| Tabelle 2:  | XPS-Signalpositionen von möglichen Stickstoffspezies des N1s aus der Literatur Teil 2. Alle Werte wurden von dem jeweils angegebenen Standard auf die Kalibration von Pt <sup>0</sup> auf 71.0 eV korrigiert.....  | 39 |
| Tabelle 3:  | Zuordnung möglicher Signale im C1s anhand von Referenzen und Literaturdaten. Alle Werte wurden von dem jeweils angegebenen Standard auf die Kalibration von Pt <sup>0</sup> auf 71.0 eV korrigiert. ....   | 41 |
| Tabelle 4:  | Eine Literaturübersicht über die Einteilung der DRIFTS-Banden von CO auf geträgerten Platinnanopartikeln. [Daten aus der Literatur <sup>[101,156,157,161–167]</sup> entnommen] Die Farbenzuordnung der einzelnen Atome in der Darstellung lautet wie folgt: Rot – Sauerstoff, schwarz – Kohlenstoff, grau – elementares Platin, hellgrau – oxidiertes Platin, weiß – oxidisches Trägermaterial. .... | 43 |
| Tabelle 5:  | Einwaagen der zur Nanopartikelsynthese genutzten Liganden nach Literatur. <sup>[35]</sup> .....  | 46 |
| Tabelle 6:  | Zur Synthese der 3.5 nm Platinnanopartikel verwendete Reaktionslösungen. Die Einwaagen wurden dabei jeweils mit Toluol bis zu einem Gesamtvolumen von 10.00 ml aufgefüllt.....   | 47 |
| Tabelle 7:  | Übersicht der eingesetzten Stoffe für die Verringerung von Reaktionsrückständen durch Adsorbataustausch mit DDA. ....  | 49 |
| Tabelle 8:  | Einwaagen für die Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Austauschs von DDA durch <i>F</i> -NMA bei 298 K. Das Experiment wurde sowohl mit den 3.5 nm Platinnanopartikeln als auch mit den kleinen 1.5 nm Platinnanopartikeln durchgeführt.....   | 49 |
| Tabelle 9:  | Übersicht der eingesetzten Stoffe für die Untersuchung des temperaturabhängigen Austausches von DDA auf Platinnanopartikeln mit <i>F</i> -NMA.....   | 50 |
| Tabelle 10: | Signalpositionen in den N1s- und C1s-Detailspektren von DDAB, den primären Aminen DDA und OA, sowie dem sekundären Amin NMA auf einem Siliziumwafer.....   | 56 |
| Tabelle 11: | XPS-Daten von N1s- und C1s-Detailspektren der Amine TEA, TBA, PMDETA, <i>tert.</i> -BA, AdA und TPMA auf einem Siliziumwafer. ....   | 57 |
| Tabelle 12: | Flächen der XPS-Signale aus N1s und C1s für die jeweiligen Adsorbate auf den Siliziumwafern und die berechneten und erwarteten Verhältnisse der C1s-   |    |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
|             | Signale. Für die Berechnungen wurde eine Flächenkorrektur anhand der element- und gerätebedingten Sensitivitätsfaktoren $SC_{1s} = 0.296$ und $SN_{1s} = 0.477$ bei einem Quelle/Detektorwinkel von $54.7^\circ$ durchgeführt. <sup>[180]</sup> .....                | 58 |
| Tabelle 13: | Positionen und Signalfächen von DDA auf 3.5 nm Goldnanopartikeln in Kontakt zu einem $TiO_2$ -Träger in der N1s- und C1s-Region. Dabei wurden die N1s-Daten bei 40 eV Passenergie und die C1s-Daten bei 10 eV Passenergie aufgenommen. ....                          | 59 |
| Tabelle 14: | Parameter und Größen zur Berechnung der mittleren Reflexgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung. <sup>[182]</sup> Für die Darstellung der Werte wurde jeweils auf 4 signifikante Stellen gerundet. <sup>[182]</sup> .....   | 61 |
| Tabelle 15: | Daten der XPS-Analyse von Dodecylamin (DDA), Oleylamin (OA) und <i>N</i> -Methylanilin (NMA) im N1s-Bereich auf einem 90 nm Platinfilm. ....   | 65 |
| Tabelle 16: | C1s-Daten von Dodecylamin (DDA), Oleylamin (OA) und <i>N</i> -Methylanilin (NMA) auf einem 90 nm Platinfilm. ....  | 65 |
| Tabelle 17: | Bindungsenergien und Flächen von Triethylamin (TEA), Tributylamin (TBA) und <i>N,N,N,N',N'</i> -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) im Bereich des N1s-Spektrums.....   | 67 |
| Tabelle 18: | Bindungsenergien und Flächen von Triethylamin (TEA), Tributylamin (TBA) und <i>N,N,N,N',N'</i> -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) im Bereich des C1s-Spektrums.....   | 67 |
| Tabelle 19: | Daten zu den XPS-Messungen von Adamantylamin (AdA), <i>tert</i> -Butylamin ( <i>tert</i> -BA) und Triphenylmethylamin (TPMA) im N1s-Spektrum (siehe Abbildung 52). ....  | 69 |
| Tabelle 20: | Daten zu den XPS-Messungen von Adamantylamin (AdA), <i>tert</i> -Butylamin ( <i>tert</i> -BA) und Triphenylmethylamin (TPMA) im C1s-Spektrum (siehe Abbildung 52). ....  | 69 |
| Tabelle 21: | $^{13}C$ -NMR-Verschiebung $\delta$ von unterschiedlichen Reinstoffen zur Verdeutlichung der Elektronendichte am $\alpha$ -Kohlenstoffatom von Triphenylmethylamin. <sup>[185–188]</sup> .   | 71 |
| Tabelle 22: | Daten der N1s-XPS-Spektren von 90 nm Platinfilm mit DDAB. ....   | 73 |
| Tabelle 23: | Daten der C1s-XPS-Spektren eines 90 nm Platinfilms mit DDAB. ....  | 74 |
| Tabelle 24: | Berechnete Flächen $AC_{1s}(Signal), b$ des C1s- aus den N1s-Spektren zur Identifikation von Oberflächenreaktionen. Ein Vergleich mit den realen Flächen $AC_{1s}(Signal), r$ im C1s zeigt, dass die dehydrierte Kohlenstoffspezies von einem Imin stammen kann..... | 74 |
| Tabelle 25: | Daten der Analyse von DDA auf einem 90 nm Platinfilm im Bereich der N1s-Region, visualisiert in Abbildung 61. ....   | 79 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabelle 26: Daten der Analyse von DDA auf einem 90 nm Platinfilm im Bereich der N1s-Region, visualisiert in Abbildung 64. ....  | 81  |
| Tabelle 27: Vergleich der gemessenen Signale im O1s-Detailspektrum von 90 nm Platinfilm mit DDA und Literaturdaten.....   | 82  |
| Tabelle 28: Bindungsenergien, gemessene Flächen und aus den C1s-Daten berechnete Flächen der O1s-Spezies von DDA auf einem 90 nm Platinfilm. ....   | 82  |
| Tabelle 29: Daten im N1s-Spektrum zu den XPS-Messungen der Heizserie von <i>N,N,N,N',N'</i> -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) auf einem 90 nm Platinfilm. ....  | 84  |
| Tabelle 30: Daten im C1s-Spektrum zu den XPS-Messungen der Heizserie von <i>N,N,N,N',N'</i> -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) auf einem 90 nm Platinfilm. ....  | 85  |
| Tabelle 31: Daten im N1s-Spektrum zu den XPS-Messungen der Heizserie von Triphenylmethylamin (TPMA) auf einem 90 nm Platinfilm. ....  | 86  |
| Tabelle 32: Daten im C1s-Spektrum zu den XPS-Messungen der Heizserie von Triphenylmethylamin (TPMA) auf einem 90 nm Platinfilm. ....  | 87  |
| Tabelle 33: Auflistung der chemischen Verschiebungen in den N1s- und C1s-Spektren aller untersuchten Verbindungen bei Raumtemperatur auf Platinfilmen. ....   | 90  |
| Tabelle 34: N1s-Daten zu den Signalen der Pt/DDAB-Nanopartikel auf einem Siliziumwafer (Abbildung 78). ....   | 96  |
| Tabelle 35: C1s-, Pt4f <sub>7/2</sub> - und Br3d <sub>5/2</sub> -Daten der Pt/DDAB-Nanopartikel auf einem Siliziumwafer (Abbildung 78).....   | 96  |
| Tabelle 36: N1s-Signalpositionen und Flächen der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf einem Siliziumwafer in einem Temperaturbereich von 298 K bis 573 K. Die korrespondierenden Spektren werden in Abbildung 80 gezeigt..... | 99  |
| Tabelle 37: Daten der C1s von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer im Verlauf der Heizserie. Die Spektren sind in Abbildung 80 dargestellt. ....   | 100 |
| Tabelle 38: XPS-Daten der N1s-Detailspektren von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer.....   | 101 |
| Tabelle 39: Signallagen und -flächen von C1s-Spektren der 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf einem Siliziumwafer. ....  | 101 |
| Tabelle 40: Signalpositionen und -flächen der N1s-Spektren sowie der C1s-Flächen von 3.6 nm Pt/DDA auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 wt.%, Abbildung 95). ....   | 113 |
| Tabelle 41: XPS-Signalpositionen der N1s-Region sowie der C1s-Flächen von 3.6 nm Pt/DDA auf ZnO (10 wt.%) im Verlauf der Heizreihe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar). ....  | 122 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabelle 42: Vergleich der Wellenzahlen von CO linear adsorbiert auf UC- und HUC-Platinatomen auf ZnO vor und nach einem TPD. ....   | 126 |
| Tabelle 43: Signallagen und -flächen der N1s-Orbitale von 3.6 nm Pt/DDA auf TiO <sub>2</sub> (10 wt.%) im Verlauf der Heizserie im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$ mbar, 15 min) bis 573 K sowie der zugehörigen C1s-Flächen. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 104 dargestellt. ....   | 127 |
| Tabelle 44: N1s-Signaldaten von den platin- und DDA-beihaltenden Materialien in Abbildung 108. ....   | 132 |
| Tabelle 45: Maximaler Stofffluss an Ethan bei der katalytischen Hydrierung von Ethylen an 3.3 nm Pt/OA auf TiO <sub>2</sub> nach Aktivierung und jeweils 1 h katalytischer Aktivität bei der angegebenen Temperatur. Für die Berechnung der Ausbeute wurde zur Vereinfachung das ideale Gasgesetz angenommen und mit einem Stofffluss von 0.804 sccm Ethan bei einer Ausbeute von 1 gerechnet. .... | 142 |
| Tabelle 46: Chemikalienliste Teil 1 .....   | 166 |
| Tabelle 47: Chemikalienliste Teil 2 .....   | 167 |
| Tabelle 48: Bindungsenergien der XPS-Signale von 2.7 nm Ni/OA-Nanopartikel. ....  | 171 |
| Tabelle 49: Schwingungsfrequenzen von Ethylamin in flüssigem Krypton (128 K bis 218 K) und auf Pt(111)-Oberflächen aus der Literatur. <sup>[132,226]</sup> .....  | 175 |
| Tabelle 50: Schwingungsfrequenzen von Aminovinyliden (links) und Aminoethynyl auf Pt(111)-Oberflächen aus der Literatur. <sup>[132]</sup> .....   | 176 |
| Tabelle 51: Literaturdaten zu Ethylendiamin gemessen mit RAIRS bei 85 K (300 K nahezu identisch). <sup>[134]</sup> .....  | 176 |
| Tabelle 52: RAIRS-Daten von Diaminoethylen und Aminomethylidyn aus der Literatur. <sup>[134]</sup> .....  | 176 |
| Tabelle 53: Schwingungsfrequenzen von Dimethylamin in der Gasphase und auf Pt(111)-Oberflächen bei 85 K. <sup>[137,227]</sup> .....   | 176 |
| Tabelle 54: Schwingungsfrequenzen von NMA in der Flüssigphase und auf Pt(111)-Oberflächen bei 85 K. <sup>[136]</sup> .....  | 177 |
| Tabelle 55: RAIRS-Daten von H <sub>12</sub> -NEC auf Pt(111)-Oberflächen bei 100 K. <sup>[142]</sup> .....  | 177 |
| Tabelle 56: RAIRS von N-Azopropan bei 95 K Propionitril und Propylamin zwischen 175 K und 250 K auf Pt(111)-Oberflächen. <sup>[147]</sup> .....   | 177 |
| Tabelle 57: Signalpositionen in den N1s- und C1s-Detailspektren von THA auf einem Siliziumwafer. ....   | 179 |
| Tabelle 58: Bindungsenergien und Flächen von Trihexylamin im Bereich des N1s-Spektrums. ....  | 179 |
| Tabelle 59: Bindungsenergien und Flächen von Trihexylamin (THA) im Bereich des C1s-Spektrums. ....  | 179 |

Tabelle 60: Signalpositionen der XPS-Spektren von 3.6 nm Pt/DDA auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Messparameter sind in Abbildung 95, Abbildung 136 und Abbildung 137 auffindbar.....182

Tabelle 61: Übersicht der DRIFTS-Banden von Bedeutung für CO auf den untersuchten Katalysatoren. Die Partikeloberfläche wurde vor den Messungen mit CO abgesättigt (10 % CO in Ar, Flussrate 100 sccm) und anschließend mit Argon gespült. Die Spektren wurden während einer Heizrampe von 10 K/min bis 573 K aufgenommen.....183

Tabelle 62: Übersicht über die Signalpositionen der XPS-Spektren von 3.4 nm Pt/DDA auf ZnO. Die Messparameter sind in Abbildung 138, Abbildung 139 und Abbildung 140 auffindbar.....185

Tabelle 63: Signalpositionen der XPS-Spektren von 3.6 nm Pt/DDA auf TiO<sub>2</sub>. Die Messparameter sind in Abbildung 141, Abbildung 142 und Abbildung 143 auffindbar.....187

## Abkürzungen und Symbole

|                          |  |             |   |
|--------------------------|--|-------------|---|
| A-SMSI                   | engl.: <i>adsorbate-mediated strong-metal-support-interaction</i><br>Adsorbat gesteuerte starke Metall-Träger-Wechselwirkung | engl.       | englisch  |
|                          |  | et al.      | lat.: et alii<br>und andere   |
| AdA                      | Adamantylamin  | eV          | Elektronenvolt  |
| at. %                    | Atomprozent  | fcc         | engl.: <i>face-centered cubic</i><br>flächenzentriertes Gitter                                      |
| BF                       | engl.: <i>bright-field</i><br>Hellfeld   | F-NMA       | 4-Fluoro- <i>N</i> -methylanilin  |
| BSE                      | engl.: <i>backscattered electrons</i><br>Rückstreuelektronen   | g           | Gramm   |
| bzw.                     | beziehungsweise  | Gl.         | Gleichung   |
| <i>C</i>                 | Monomerkonzentration   | h           | engl.: <i>hour</i><br>Stunden   |
| <i>C</i> <sub>ges</sub>  | Sättigungskonzentration  | HAADF       | engl.: <i>high-angle annular dark-field</i><br>Hochwinkel ringförmiges Dunkelfeld                   |
| <i>C</i> <sub>krit</sub> | Kritische Übersättigungskonzentration  | IR          | Infrarot  |
| <i>C</i> -NMA            | 4-Chloro- <i>N</i> -methylanilin   | Jh. v. Chr. | Jahrhundert vor Christi Geburt  |
| cps                      | engl.: <i>counts per second</i><br>Anzahl der Signale pro Sekunde  | K           | Kelvin  |
| DDA                      | Dodecylamin  | L           | Langmuir  |
| DDAB                     | Didodecyldimethylammoniumbromid  | MCT         | engl.: <i>mercury cadmium telluride</i><br>Quecksilber-Cadmium-Tellurid                             |
| DFT                      | Dichtefunktionaltheorie  | MFC         | engl.: <i>mass flow controller</i><br>Durchflussmesser  |
| DTGA                     | differenzielle TGA   | min         | Minuten   |
| <i>E</i>                 | Energie  | mg          | Milligramm  |
| EDX                      | engl.: <i>energy dispersive X-ray analysis</i><br>energiedispersive Röntgenanalyse   | NMA         | <i>N</i> -Methylanilin  |
| ee                       | engl.: <i>enantiomeric excess</i><br>Enantiomerenüberschuss  | OA          | Oleylamin   |
| EMSI                     | engl.: <i>electronic metal-support interaction</i><br>Elektronische Metall-Träger-Wechselwirkung                             | P25         | TiO <sub>2</sub> Gemisch aus Rutil und Anatas mit definierten Eigenschaften                         |
| EN                       | Elektronegativität   | PID         | engl.: <i>proportional integral derivative controller</i><br>Proportional-Integral-Derivativ-Regler |

## Abkürzungen und Symbole

---

|                   |  |                   |   |
|-------------------|--|-------------------|---|
| PMDETA            | <i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin  | TBA               | Tributylamin  |
|                   |  | <i>tert.</i>      | tertiär   |
| PVD               | engl.: <i>physical vapor deposition</i><br>Physikalische Gasphasenabscheidung                              | <i>tert.</i> -BA  | <i>tert.</i> -Butylamin   |
| RAIR              | engl.: <i>reflection absorption infrared</i><br>Reflektions-Absorptions-Infrarotspektroskopie              | TEA               | Triethylamin  |
| REM               | Rasterelektronenmikroskopie  | TEM               | engl.: <i>transmission electron microscopy</i><br>Transmissionselektronenmikroskop    |
| RGA               | engl.: <i>residual gas analyzer</i><br>Restgasanalysator   | THA               | Trihexylamin  |
| $r_{\text{krit}}$ | kritischer Radius  | TPMA              | Triphenylmethylamin   |
| rpm               | engl.: <i>rounds per minute</i><br>Umdrehungen pro Minute  | TPD               | Temperaturprogrammierte Desorption  |
| S.                | Seite  | TGA               | engl.: <i>thermal gravimetric analysis</i><br>Thermogravimetrische Analyse            |
| s. o.             | siehe oben   | $v$               | Molares Volumen des Kristallgitters   |
| s. u.             | siehe unten  | wt.%              | Gewichtsprozent   |
| scm               | engl. <i>standard cubic centimeters per minute</i><br>Standardkubikzentimeter pro Minute                   | x g               | Vielfaches der Erdbeschleunigung  |
| SE                | engl.: <i>secondary electron</i><br>Sekundärelektronen   | XPS               | engl.: <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i><br>Röntgenphotoelektronenspektroskopie |
| SFG               | engl.: <i>sum frequency generation spectroscopy</i><br>Summenfrequenzspektroskopie                         | XRD               | engl.: <i>X-ray diffraction</i><br>Röntgenbeugung                                     |
| SMSI              | engl.: <i>strong metal-support interaction</i><br>Starke Metall-Träger-Wechselwirkung                      | $\Delta G_v$      | Enthalpiedifferenz eines Monomers in Lösung und im Kristall                           |
| S-TEM             | engl.: <i>scanning transmission electron microscopy</i><br>Transmissionselektronenmikroskop im Rastermodus | $\delta$          | Chemische Verschiebung im NMR   |
| STM               | engl.: <i>scanning tunneling microscopy</i><br>Rastertunnelmikroskop                                       | $\eta^i$          | Haptizität einer Bindung  |
| $T$               | Temperatur   | $\pi$ -Bindung    | Chemische Bindung parallel zu einer Atom-Atom-Bindungsachse                           |
| TBAB              | Tetramethylammoniumborhydrid   | $\sigma$ -Bindung | Chemische Bindung rotationssymmetrisch zu einer Atom-Atom-Bindungsachse               |
|                   |  | $\tilde{\nu}$     | Wellenzahl  |
|                   |  | $k_B$             | Boltzmann-Konstante   |
|                   |  | $\gamma$          | Oberflächenenergie  |

## 1. Einleitung

85 % aller chemischen Produkte des täglichen Bedarfs werden durch Katalyse hergestellt.<sup>[1]</sup> Nanopartikel gehören zu den zentralen Bausteinen dieses Industriezweiges, der sich nicht nur auf die Gütererzeugung beschränkt. Stattdessen sind katalytische Prozesse mittlerweile auch tragende Säulen der Energieerzeugung und -speicherung sowie des Umweltschutzes.<sup>[1]</sup>

Nanopartikel sind ebenfalls in anderen naturwissenschaftlichen Bereichen von zentraler Bedeutung. Obwohl Nanopartikel schon seit dem vierten und fünften Jh. v. Chr. in Ägypten und China genutzt wurden, beispielsweise für die Färbung von Keramiken,<sup>[2]</sup> ist die Erforschung der Nanomaterialien heute so aktuell, wie wohl nie zuvor: Die Forschungsschwerpunkte und Anwendungsgebiete liegen unter anderem in den Bereichen der Mikroelektronik, der Optik, der Medizin und der Biotechnologie.<sup>[1,3-9]</sup> Dabei geht die Spanne der Applikationen von Speichermedien, Sensoren und Leuchtdioden, über Therapeutika und die Diagnostik von Krankheiten bis hin zur Untersuchung der Nanopartikelaufnahme in den Verdauungstrakt von Wasserorganismen, wie der *Daphnia magna* (großer Wasserfloh), und der Modifikation von Mikrobenoberflächen (Nanopartikel-Mikrobe-Hybride) in der Biotechnologie.<sup>[1,3-9]</sup>

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Erzeugung und Analyse von kolloidalen Nanopartikeln im Hinblick auf ein Grundlagenverständnis der Effekte, welche die Eigenschaften der Nanomaterialien für eine katalytische Anwendung auszeichnen. Generell sind unter kolloidalen Nanopartikeln in flüssiger Phase stabile Partikel im Nanoregime (1 nm bis 1000 nm) zu verstehen.<sup>[9]</sup>

Die heterogene Katalyse, für welche die Nanomaterialien in dieser Arbeit hergestellt wurden, setzt sich aus unterschiedlichen Prozessen zusammen. Im Wesentlichen sind diese unterschiedliche Diffusionsprozesse von Reaktanden hin zum katalytisch aktiven Zentrum (Abbildung 1), Adsorptions- und Desorptionsprozesse an diesem und die Oberflächenreaktionen.<sup>[10]</sup>

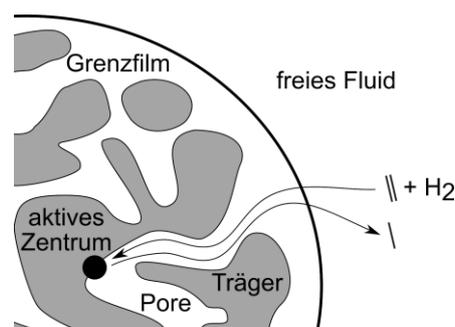


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines 2D-Schnitts durch einen heterogenen Katalysator zur Erläuterung der Teilschritte einer katalysierten Reaktion. [Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[10]</sup>]

Das katalytisch aktive Zentrum, der eigentliche Katalysator, senkt dabei die Aktivierungsbarriere von einem oder mehreren Reaktionspfaden durch Bindung zu den Reaktanden. Damit wird

die Kinetik der chemischen Reaktionen verändert.<sup>[10]</sup> Nach Desorption der gebildeten Produkte liegt der Katalysator wieder in seinem ursprünglichen Zustand vor. Dieser wurde durch die Reaktion nicht verändert und kann eine Vielzahl weiterer Reaktionen mediiieren.<sup>[10]</sup>

In dieser Arbeit sollen die Vorgänge an katalytisch aktiven Zentren, den Platinnanopartikeln, untersucht werden. Dabei hängen die Eigenschaften der Oberflächenzentren von vielen Faktoren, wie dem chemischen Element und seinem Oxidationszustand, der Nanopartikelgröße und der Umgebung des Adsorptionszentrums, aber auch von Koadsorbaten und der Unterlage des Nanopartikels, dem Trägermaterial ab.<sup>[11–19]</sup>

Heterogene Katalysatoren, die aus einem Edelmetall und einem Trägermaterial bestehen, werden üblicherweise über die Reduktion eines auf dem Träger fein verteilten Metallsalzes bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise ~400 K bis ~700 K) hergestellt.<sup>[19]</sup> Dabei bilden sich auf dem Träger immobilisierte Edelmetallnanopartikel aus, deren Beladung (Gewichtsanteil am gesamten Katalysator) bei gleichen Synthesebedingungen mit der Nanopartikelgröße korreliert.<sup>[20]</sup>

Die Verwendung von kolloidalen Edelmetallnanopartikeln umgeht die Korrelation dieser beiden Faktoren dadurch, dass die Nanopartikel vor der Aufbringung auf dem Träger erzeugt werden. Gleichzeitig können die Adsorbate auf den Nanopartikeln, auch Liganden oder Spektatoren (engl.: *spectator*) genannt, auf der Nanopartikeloberfläche genutzt werden. Sie können die Nanopartikel in Lösung stabilisieren, aber zugleich auch genutzt werden, um die katalytischen Eigenschaften der Oberflächen maßgeblich zu beeinflussen.<sup>[21]</sup> Das kann sowohl in Form einer Veränderung der Katalysatoraktivität und veränderten Selektivität hinsichtlich der unterschiedlichen Reaktionspfade von Oberflächenreaktionen, als auch in Form einer Vergiftung der aktiven Oberfläche geschehen.<sup>[21,22]</sup> Diese Verringerung von Nebenprodukten in einem katalytischen Prozess durch gezielte Steuerung der Oberflächenreaktionen ist ein Aspekt der *Green Chemistry*, die eine nachhaltige Katalyse unter hoher Atomökonomie anstrebt.<sup>[23]</sup>

Die gesteuerte Umsetzung der 2,5-Furandicarbonsäure oder des Furfurals, dessen Derivates, unter Einsatz von ligandenstabilisierten Platin- oder Palladiumnanopartikeln zu definierten Produkten ist ein Beispiel der *Green Chemistry*. Vom *US Department of Energy* ist diese Substanz als potentielle Plattformchemikalie der Zukunft aus nachwachsenden Rohstoffen eingestuft worden.<sup>[1,24]</sup> Der atomökonomische Umsatz von nachwachsenden Rohstoffen stellt einen weiteren Aspekt der *Green Chemistry* dar.<sup>[23]</sup>

Oftmals werden als Liganden Amine, Thiole oder deren Derivate zur Nanopartikelstabilisierung und somit zur Katalysatormodifikation verwendet.<sup>[25–28]</sup> Damit ist eine enantiomere selektive heterogene Katalyse mit den Liganden zur Reaktionssteuerung ebenso möglich, wie eine ka-

talytische Umsetzung von aminischen Liganden in einer Aminkreuzkupplung.<sup>[21,29]</sup> Auch denkbar wäre eine Adaption der Hydroaminoalkylierung aus der homogenen Katalyse.<sup>[30]</sup> Weitere katalytische Prozesse, die erfolgreich durch Liganden gesteuert werden können, sind in Kapitel 2.3 beschrieben.

In der Literatur wurde bisher vielfach die Anwendung von Aminen auf Platinnanopartikeln als Spektatoren für heterogen katalysierte Reaktionen beschrieben,<sup>[21,22,26,28,31,32]</sup> jedoch fehlt bisher eine systematische Charakterisierung der Ligandenhülle und der Interaktion dieser im Hinblick auf die Katalyse. *Zaera* schreibt 2017 in der Zeitschrift *Angewandte Chemie* den aminischen Bindungsgruppen der Oberflächenmodifikatoren eine zentrale Rolle für die Performance der Katalysatoren zu.<sup>[33]</sup> Daher ist es Ziel dieser Arbeit eine umfassende Analyse der Eigenschaften dieser heterogenen Katalysatoren zu geben und die Funktionsweise der Ligandenhülle zu ergründen. Mit diesem Wissen soll es in Zukunft möglich sein, zielgerichtet kolloidale Nanopartikel für eine katalytische Anwendung zu synthetisieren oder zu modifizieren und damit die Erforschung dieses modernen Aspektes der heterogenen Katalyse zu systematisieren.

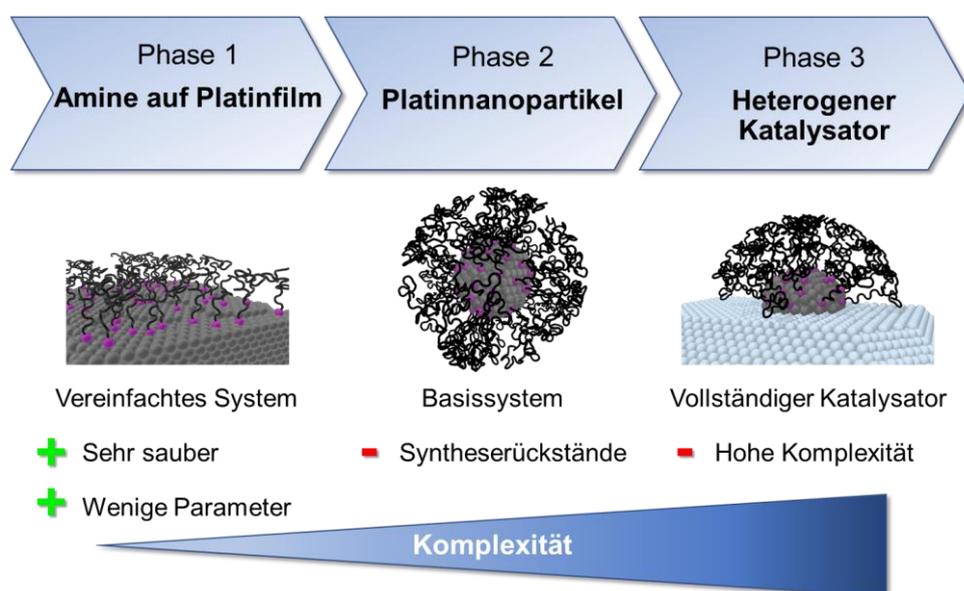


Abbildung 2: Die drei Phasen dieser Dissertation zur systematischen Untersuchung von kolloidalen heterogenen Katalysatoren.

Die systematische Analyse dieser Materialien wird in dieser Arbeit in drei Phasen beschrieben (Abbildung 2). Die vollständigen Katalysatoren (Phase 3) sind Platinnanopartikel, deren physikalische und chemische Eigenschaften sowohl durch die Ligandenhülle als auch durch die oxidische Unterlage über Wechselwirkungen modifiziert werden können. Da daraus eine hohe Komplexität folgt, wurden diese Effekte separiert betrachtet: Zunächst wird eine Analyse unterschiedlicher Amine auf Platinfilmen beschrieben, um die vorliegenden Oberflächenspezies eindeutig zu identifizieren und deren thermische Stabilität zu untersuchen (Phase 1). Daran

anschließend werden aminstabilisierte Platinnanopartikel untersucht, deren Oberfläche zusätzlich Syntheserückstände aufweist. Außerdem werden einige Aspekte der Nanopartikelmodifikation beschrieben werden (Phase 2). Danach schließt sich eine Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse über die Eigenschaften der Ligandenhülle auf die heterogenen Katalysatoren an (Phase 3). Dabei wird neben den chemischen Eigenschaften dieser Amine auch deren Einfluss auf katalytisch aktive Zentren gezeigt und der mögliche Einfluss des Trägermaterials auf die Nanopartikel und Liganden eruiert. Der Beschreibung des vollständigen Systems schließt sich zuletzt ein Beispiel für den Einsatz dieser Materialien in einer katalysierten Modellreaktion, der Ethylenhydrierung an. Daran sollen nochmals einige Aspekte dieser Partikel in der realen Katalyse verdeutlicht werden.

## 2. Literaturübersicht

Auf den folgenden Seiten sollen zunächst literaturbasiert einige grundlegende Konzepte der Nanopartikelbildung und ihrer Applikation beschrieben werden. Einer kurzen Erläuterung zum *LaMer*-Modell<sup>[34]</sup> (Kapitel 2.1), welches die Theorie der Bildung kolloidaler Nanopartikel beschreibt, folgt eine Übersicht von Phänomenen, die Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von geträgerten Nanopartikeln ausüben (Kapitel 2.2). Nach der Beschreibung von oberflächengebundenen Liganden (Kapitel 2.3) schließt sich eine Vorstellung repräsentativer Konzepte der katalytischen Anwendung dieser Materialien an (Kapitel 2.4).

### 2.1. Synthese von Nanopartikeln nach *LaMer*

Die Bildung von kolloidalen Platinnanopartikeln wird mittels des *LaMer*-Modells beschrieben.<sup>[34]</sup> Dessen Gesetzmäßigkeiten wurden anhand der Bildung von Schwefelnanopartikeln formuliert, können aber auf Edelmetallnanopartikelsysteme übertragen werden.<sup>[34–37]</sup>

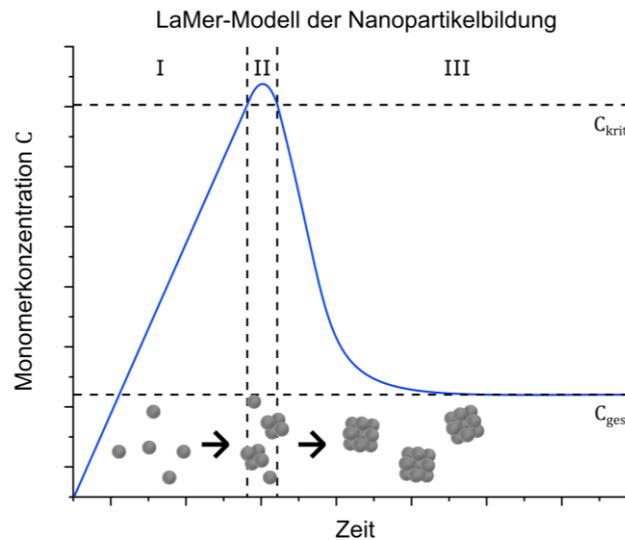


Abbildung 3: Modell der Nanopartikelbildung nach LaMer. Darin eingezeichnet sind drei Phasen des Modells und die Sättigungskonzentration  $C_{\text{ges}}$  sowie die kritische Monomerkonzentration  $C_{\text{krit}}$ . [Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[37]</sup>]

In diesem Modell wird von einem *bottom-up* Prozess ausgegangen, bei dem die Konzentration von  $\text{Pt}^0$ -Monomeren  $C$  entscheidend für die Nanopartikelbildung ist (Abbildung 3). Zunächst wird eine Platinverbindung zu  $\text{Pt}^0$ -Monomeren reduziert (Phase I).<sup>[37]</sup> Für die Nanopartikelbildung wirkt dann die Enthalpiedifferenz zwischen einem Monomer in Lösung und in dem Kristall,  $\Delta G_v$ , der spezifischen Oberflächenenergie eines gebildeten Kristalls  $\gamma$  entgegen. Nach

$$\text{Gl.1} \quad \Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad \text{Mit } \gamma > 0; \Delta G_v = f(C)$$

wirkt die resultierende hohe Oberflächenenergie sehr kleiner Nanopartikel mit dem Radius  $r$  der Keimbildung entgegen. Daraus resultiert eine Monomerkonzentration oberhalb der Sättigungskonzentration  $C_{\text{ges}}$  in Lösung.<sup>[38]</sup>

Erst bei dem Überschreiten der kritischen Monomerkonzentration  $C_{\text{krit}}$  bilden sich in der Nukleationsphase unter Abnahme der Monomerkonzentration schlagartig Nanopartikelkeime aus (Phase II).<sup>[37]</sup> Nach diesem Rückgang der Monomerkonzentration bleibt eine weitere Keimbildung aus. Stattdessen wachsen die Keime durch Anlagerung weiterer Monomere aus der Lösung (Phase III).<sup>[37]</sup>

Da kleine Nanopartikel eine sehr hohe Oberflächenenergie aufweisen, lösen sich Nanopartikel mit einem Radius unterhalb des kritischen Radius  $r_{\text{krit}}$  auf und gehen erneut als Monomere in Lösung. Nach

$$\text{Gl.2} \quad r_{\text{krit}} = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln(C/C_{\text{ges}})}$$

ist diese untere Stabilitätsgrenze ebenfalls abhängig von dem molaren Volumen des Kristallgitters  $v$ , der *Boltzmann*-Konstante  $k_B$ , der Temperatur  $T$  und der Monomerkonzentration  $C$ .<sup>[38]</sup> Die so freigesetzten Monomere lagern sich infolge dessen an größere Nanopartikel an. Dieses Auflösen kleiner Nanopartikel bei gleichzeitigem Wachstum größerer wird als *Ostwald*-Reifung bezeichnet.<sup>[37]</sup>

## 2.2. Größeneffekt und Metall-Träger-Wechselwirkungen

Die Eigenschaften von Edelmetallteilchen variieren sehr stark in Abhängigkeit der Systemgröße: Während eine energetische Verschiebung der Plasmonenbande von Goldnanopartikeln visuell im Größenbereich von 5 nm bis 100 nm beobachtet werden kann,<sup>[36,39,40]</sup> ist ein Einsetzen einer katalytischen Aktivität dieser erst bei Partikeldurchmessern  $< 10$  nm feststellbar.<sup>[17,41]</sup> Katalysatoren aus anderen Elementen, wie Platin oder Kupfer, werden auch mit Durchmessern  $> 10$  nm oder makroskopischen Dimensionen großtechnisch genutzt.<sup>[10,42]</sup> Zudem ist auch die Schmelz- bzw. Sintertemperatur von Nanopartikeln stark größenabhängig.<sup>[43]</sup>

Neben der größeren katalytisch aktiven Oberfläche<sup>[11]</sup> führen Faktoren, wie eine veränderte Oberflächenfacettierung<sup>[11,13,15,17,44]</sup>, der Einfluss des Trägermaterials (s. u.) und bei sehr kleinen Partikeln der Größenquantisierungseffekt<sup>[11]</sup> zu veränderten Eigenschaften im Vergleich zu dem volumenkristallinen Material. Weitere Effekte, wie Oberflächendefekte, können durch eine Verschiebung des d-Bandes der jeweiligen Oberfläche zu einer weiteren Modifikation dieser beitragen.<sup>[13]</sup>

Der Einfluss eines Trägermaterials (engl.: *metal-support-interaction*, MSI), auf dem die Nanopartikel adsorbiert sind, kann sehr vielfältig sein. Es können materialabhängig viele Phänomene beobachtet werden (vgl. Abbildung 4): An einer Metall-Halbleiter-Grenzfläche kann es zur Ausbildung einer *Schottky*-Barriere, der Bildung einer geladenen Zone, die zugleich eine Ladungsbarriere ausbildet, kommen.<sup>[12,45–47]</sup> Gleichzeitig geschieht zusätzlich ein Übertrag von Elektronen auf die Nanopartikel und es entsteht damit einhergehend eine Elektronenverarmungszone im umliegenden Material.<sup>[12,45–47]</sup>

Einflussfaktoren auf die Eigenschaften klassischer Katalysatoren

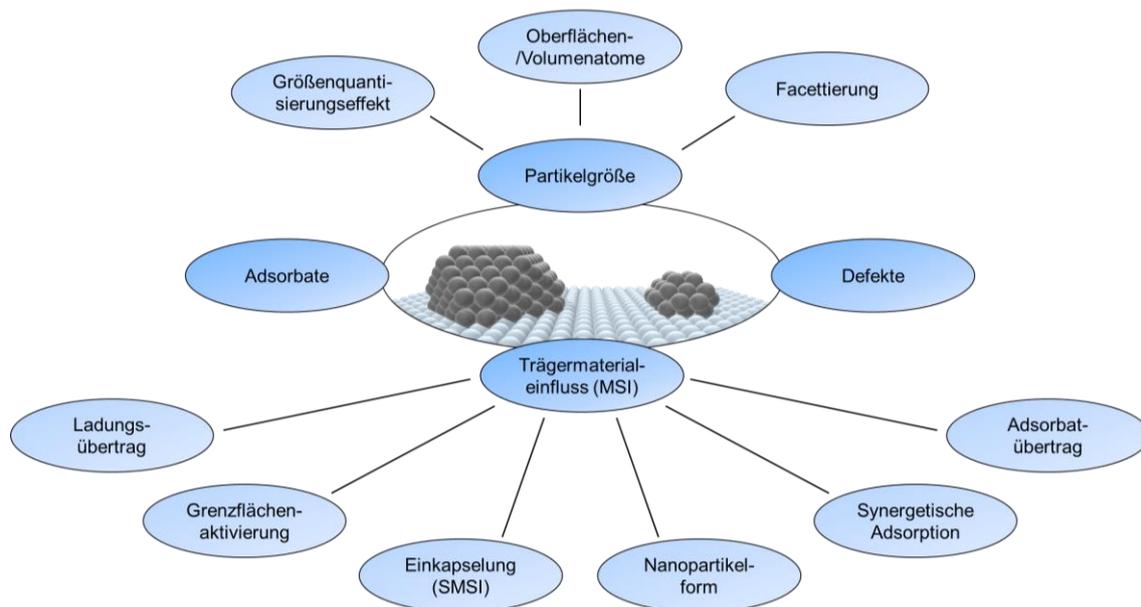


Abbildung 4: Vereinfachtes Schaubild der möglichen Einflussfaktoren auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln. [Abbildung erstellt nach Inhalt der Literatur<sup>[11–19]</sup>]

Der Ladungsübertrag zwischen Halbleiter und Nanopartikel kann, sofern *final-state* Effekte\* ausgeschlossen werden können,<sup>[48–50]</sup> mittels Photoelektronenspektroskopie (Synchrotronstrahlung) beobachtet werden.<sup>[14]</sup> Dabei kann für Pt/CeO<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Nanopartikelgröße ein maximaler Ladungsübertrag von ~0.11 Elektronen pro Platinatom des Nanopartikels bei Partikelgröße von 1.1 bis 1.7 nm gemessen werden.<sup>[14]</sup> Mit zunehmender Nanopartikelgröße nimmt der Ladungsübertrag sukzessive ab.<sup>[14]</sup> Dieser Ladungsübertrag ist auch als elektronische Metall-Träger-Wechselwirkung (engl.: *electronic metal-support-interaction*, EMSI) bekannt.<sup>[14,51,52]</sup> Zugleich wurde aber auch nachgewiesen, dass dieser Ladungsübertrag überwiegend im Bereich der Metall-Oxid-Grenzfläche lokalisiert ist und bei dreidimensionalen Körpern mit dem Abstand zur Grenzfläche abnimmt (Abbildung 5).<sup>[53]</sup>

\* *final state* Effekte verändern die gemessene Bindungsenergie eines emittierten Photoelektrons durch die elektronische Relaxation der übrigen Elektronen des Systems, während das Photoelektron noch mit dem System wechselwirkt.<sup>[50]</sup>

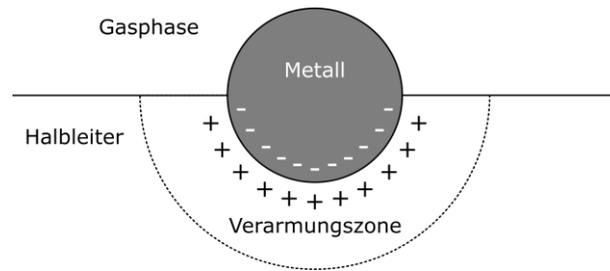


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Ladungszone entlang eines Metall-Halbleiter-Kontaktes. [Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[45]</sup>]

Weiterhin ist das Auftreten von Reaktionen zwischen Nanopartikel und Träger an einer aktivierten Grenzfläche bekannt. Dabei können Redoxreaktionen zwischen beiden Materialien, eine Legierungsbildung oder die Ausbildung einer Interdiffusionszone beobachtet werden.<sup>[45]</sup> Auch *Brønsted*-saure Zentren auf dem Oxid können die Eigenschaften eines Nanopartikel/Trägersystems im Hinblick auf Katalyse stark beeinflussen.<sup>[22]</sup> Oftmals tritt hierbei ein Mechanismus mit synergetischer Adsorption von Reaktanden auf.<sup>[51]</sup> Ein Trend verfolgt daher den Ansatz, die *Brønsted*-sauen Zentren mit organischen Molekülen wie Phosphaten zu modifizieren oder diese Zentren zu entfernen.<sup>[54]</sup>

Platinanopartikel auf  $\text{TiO}_2$  neigen zu einem gesteigerten Potential Wasserstoff zu adsorbieren. Dieser Effekt ist bei einer Temperatur von 373 K allerdings schon mit einer Deaktivierung des Katalysators in Wasserstoffatmosphäre verbunden, bei der die Einkapselung des Nanopartikels durch das Oxid mikroskopisch beobachtet werden kann. Dieser Effekt wird auch als starke Metall-Träger-Wechselwirkung (engl.: *strong-metal-support-interaction*, SMSI) oder adsorbatgesteuerte starke Metall-Träger-Wechselwirkung (engl.: *adsorbate-mediated strong-metal-support-interaction*, A-SMSI) genannt.<sup>[55–57]</sup>

Durch Wahl des Trägermaterials ist es ebenfalls möglich, die Form der adsorbierten Nanopartikel zu modifizieren. So weisen beispielsweise auf CaO aufgesputterte Goldnanopartikel eine dreidimensionale, hemisphärische Gestalt auf, während diese durch vorherige Dotierung des Trägermaterials mit 2 % Molybdän eine zweidimensionale, tellerförmige Gestalt annehmen.<sup>[58]</sup> Ebenso kann bei vielen geträgerten Edelmetallnanopartikeln, wie Gold, Palladium, Rhodium oder Kupfer die Größe der unterschiedlichen Nanopartikelfacetten und damit die Rundung der Nanopartikel durch Wasserstoff- oder Sauerstoffatmosphäre reversibel verändert werden.<sup>[11]</sup>

An der Grenzfläche zwischen Metall und Träger können darüber hinaus katalytische Reaktionen beobachtet werden, die allein an ebendiesen Atomen der Grenzfläche stattfinden können. Ein Beispiel hierfür ist die CO-Oxidation an  $\text{Au/TiO}_2$  nach dem *Mars-van Krevelen*-Mechanismus.<sup>[51,59]</sup> Dabei ist es den Goldnanopartikeln durch einen Elektronenübertrag von defektreichem  $\text{TiO}_2$  möglich, CO zu adsorbieren und dieses mit dem Sauerstoff des oxidischen Trägers zu oxidieren.<sup>[51,59]</sup>

Eine Adsorbatübertragung (engl.: *spillover*) beschreibt den Prozess eines Adsorbates, der von einer Katalysatorphase auf eine andere Phase wandert.<sup>[60]</sup> Dieser Effekt kann bei vielfältigen Adsorbaten, wie zum Beispiel Wasserstoff, Sauerstoff oder Kohlenwasserstoffen beobachtet werden und kann in beide Richtungen zwischen Metall und Oxid, zwischen Oxiden wie auch zwischen Metallen stattfinden.<sup>[60]</sup> Für eine detaillierte Beschreibung möglicher Prozesse sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[60]</sup>

## 2.3. Stabilisierung von Nanopartikeln durch Liganden

Neben der Herstellung von Nanopartikeln über Aufdampf- oder Imprägnierungsverfahren<sup>[14,61]</sup> ist ebenfalls eine kolloidchemische Synthese von Nanopartikeln möglich. Diese wird über das *LaMer*-Modell (Kapitel 2.1) beschrieben. Dabei finden unter anderem organische Verbindungen wie Thiole<sup>[28,62,63]</sup>, Amine<sup>[28,35,63,64]</sup>, Phosphine<sup>[65]</sup> oder Ammoniumverbindungen<sup>[61]</sup> Verwendung als Liganden auf der Nanopartikeloberfläche. Eine Stabilisierung der Nanopartikel ist auch durch Hydroxylgruppen möglich.<sup>[66]</sup> Durch die sterischen und teilweise ionischen Komponenten auf der Nanopartikeloberfläche ist es möglich, diese Nanopartikel vor einer Aggregation oder Agglomeration abzusichern.<sup>[36]</sup> Gleichzeitig ist aber eine Durchlässigkeit der Ligandenhülle für weitere Adsorbate und damit eine katalytische Anwendung weiterhin gegeben.<sup>[26]</sup>

Unreaktive oberflächengebundene Moleküle, Spektatoren (engl.: *spectator*), treten auch spontan in katalytischen Prozessen auf, in denen reaktive Oberflächen vor der Katalyse nicht mit Liganden modifiziert wurden. So kann die Bildung von Ethylidyn bei der Ethylenhydrierung an Pt(111)-Oberflächen bis 500 K im UHV<sup>[67]</sup> und von Propenoxyl bei der Acroleinhydrierung an Pd(111)-Oberflächen bei 270 K ebenfalls im UHV<sup>[68]</sup> beobachtet werden.

Auf einer Platinoberfläche kann die Anlagerung von Aminen auf Terrassenplätzen beobachtet werden, während stärker unterkoordinierte Adsorptionsplätze frei zugänglich für Adsorbate sind, wie es in dieser Arbeit und in *Siemer et al.* ausführlich diskutiert wird.<sup>[69]</sup> DFT-Simulationen zeigen in diesem Zusammenhang eine höhere Bindungsstärke von CO auf Terrassenplätzen, als ein koadsorbiertes Methylamin besäße.<sup>[70]</sup> Den entscheidenden Energiebeitrag für eine höhere Persistenz von Aminen auf den Terrassenplätzen ist den *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen der Alkylgruppen langkettiger Adsorbate zuzuschreiben.<sup>[71]</sup>

### 2.4. Einsatz von Oberflächenmodifikatoren in der Katalyse

In der Literatur sind bereits diverse katalytische Prozesse unter Verwendung von Spektatoren beschrieben worden. Im Folgenden werden exemplarisch einige heterogen katalysierte Reaktionen vorgestellt, bei denen diese Oberflächenmodifikatoren in unterschiedlicher Art und Weise auftreten bzw. eingesetzt werden. In den Prozessen können sich Oberflächenmodifikatoren in situ auf der Oberfläche ausbilden, wie im Falle der Ethylenhydrierung auf Platin<sup>[67,72]</sup>, oder vor Beginn der Katalyse auf der Oberfläche aufgebracht werden, um Reaktionen ohne<sup>[62]</sup> sowie mit sterischem Anspruch<sup>[73]</sup> zu beeinflussen. Abschließend erfolgt ein Ausblick auf katalytische Prozesse, in denen Aminliganden aktiv involviert werden können,<sup>[29,30]</sup> sowie auf zwei aktuelle Trends in der Katalysatorentwicklung.<sup>[19,74]</sup>

#### Katalytische Modellreaktion – Die Ethylenhydrierung

Die Hydrierung von Ethylen mit Wasserstoff ist eine Gasphasenreaktion, die sich durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen (293 K) auszeichnet und die gleichzeitig unabhängig von Nanofacettierung der Katalysatoroberfläche ist.<sup>[61,67]</sup> Da die Reaktion zugleich keine bekannten Nebenprodukte liefert, stellt diese eine ideale Testreaktion für die Aktivitätsmessung von Materialien dar.

Experimentell wurde ein Mechanismus für diese Reaktion nachgewiesen, bei dem Ethylen zunächst in Form vier unterschiedlicher Adsorbate auf einer Pt(111)-Oberfläche binden kann. Dabei kann neben dem unreaktiven und auf der Oberfläche sehr mobilen Ethylidyn ebenfalls die Existenz von Ethyl-, di- $\sigma$ -Ethylen- und  $\pi$ -Ethylenadsorbaten mit Hilfe von Summenfrequenzspektroskopie (engl.: *sum frequency generation spectroscopy*, SFG) im Ultrahochvakuum beobachtet werden.<sup>[67]</sup> Das für diese Reaktion etablierte Reaktionsschema ist eine Abwandlung des ursprünglichen *Horiuti-Polanyi*-Mechanismus und in Abbildung 6 dargestellt.<sup>[72,75]</sup>

In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen wird neben dem  $\pi$ -Ethylen entweder koadsorbiertes Ethylidyn oder di- $\sigma$ -Ethylen nachgewiesen.<sup>[67]</sup> Dabei wird durch die Existenz des Ethylidyn eine Abnahme der di- $\sigma$ -Ethylenkonzentration beobachtet und vice versa. Da aber keine der beiden Spezies einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, wird ein Reaktionsmechanismus über die Adsorbate von  $\pi$ -Ethylen und Ethylgruppen angenommen.<sup>[67]</sup> Das Ethylidyn fungiert als Spektatormolekül, als an der katalytischen Reaktion unbeteiligtes Adsorbat.<sup>[67,72]</sup>

## 2.4. Einsatz von Oberflächenmodifikatoren in der Katalyse

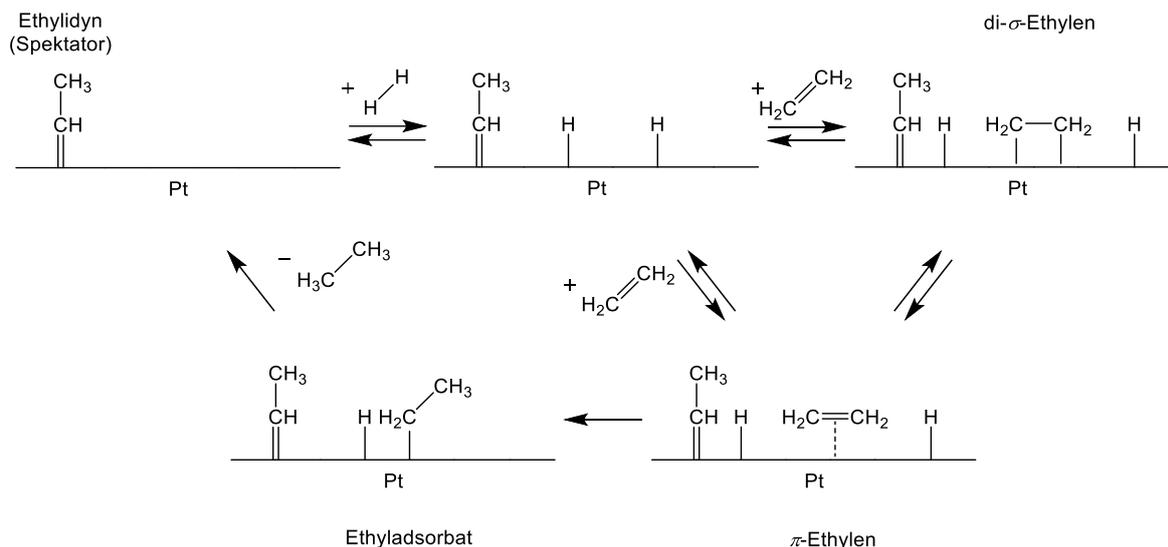


Abbildung 6: Modifizierter *Horiuti-Polanyi* Mechanismus der Hydrierung von Ethylen. Dabei kann Ethylidyn schon zu Beginn der Ethylenadsorption als Spektator auf der Oberfläche gebildet werden. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[67,72]</sup>]

### Einsatz von Liganden in der katalytischen Anwendung

*Fenske* et al. untersuchten die CO-Oxidation an Platinnanopartikeln mit Amin- und Thiolliganden (3 % CO in 18 %  $O_2$ , 1 bar).<sup>[62]</sup> Dabei konnte nach einer thermisch induzierten partiellen Zersetzung der Liganden eine erhöhte Reaktionsrate der Oxidationsreaktion festgestellt werden, die nahe den Raten der ligandenfreien Referenzkatalysatoren lag.<sup>[62]</sup> Allerdings wurde eine Vergiftung der Katalysatoroberfläche ausgeschlossen, während *Kuhn* et al. eine signifikante Vergiftung der Platinoberfläche für die CO-Oxidation und die Ethylenhydrierung in der Gegenwart von Aminen bei 373 K annehmen.<sup>[26,61,62,76]</sup> Die Reaktionsführung von *Fenske* et al. zeigt jedoch die einsetzende Katalysatoraktivität oberhalb dieser Temperaturen.<sup>[62]</sup>

Das Steuerungspotential von Liganden in einer katalytischen Reaktion konnte beispielsweise in der Hydrierung von 1 % Crotonaldehyd (Abbildung 7) in 20 % Wasserstoff und 79 % Stickstoff gezeigt werden. Durch Einsatz von aminischen oder thiolischen Liganden wurde das Crotonaldehyd bei 353 K gezielt zu Crotonalkohol oder Butanal reduziert.<sup>[28]</sup>

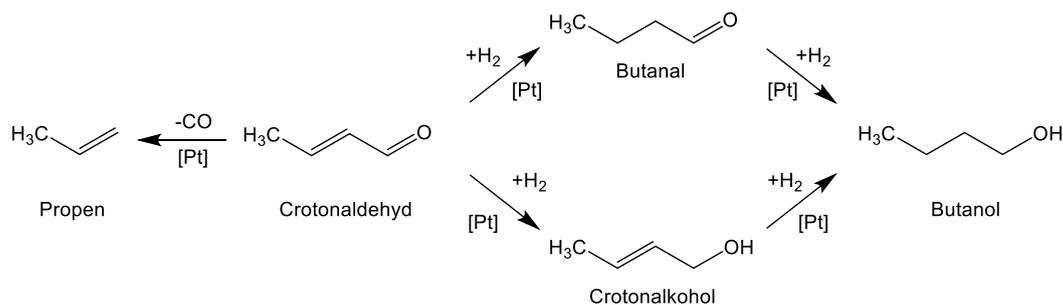


Abbildung 7: Reaktionspfade der Hydrierung von Crotonaldehyd an Platinkatalysatoren. Die Katalyse wurde mit 1 % Crotonaldehyd, 20 %  $H_2$  und 79 %  $N_2$  bei 353 K durchgeführt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[28]</sup>]

## 2.4. Einsatz von Oberflächenmodifikatoren in der Katalyse

Neben der Sterik der Liganden führt dabei der elektronische Einfluss der Amine und die unterschiedliche Oberflächenmobilität der schwach gebundenen Amine und der stark gebundenen Thiole zur veränderten Reaktivität des Systems.<sup>[28]</sup> Zugleich kann für Thiole eine Beeinflussung von unterschiedlichen Reaktionen auf Palladium- oder Platinoberflächen nachgewiesen werden. Dabei spielen neben der potenziellen Vergiftung der aktiven Zentren durch den Schwefel auf einer Palladiumoberfläche<sup>[77]</sup> ebenfalls Effekte, wie die Wechselwirkung funktioneller Gruppen bei der Ausrichtung der Reaktanden auf der Oberfläche, eine entscheidende Rolle:

Durch die Bedeckung von Pt/TiO<sub>2</sub> mit 1,6-Dihexylthiol konnte unter 10 bar H<sub>2</sub>-Atmosphäre und bei 353 K eine gezielte Steuerung der Änderung der Hydrierung von 4-Nitrostyrol erreicht werden (Abbildung 8).

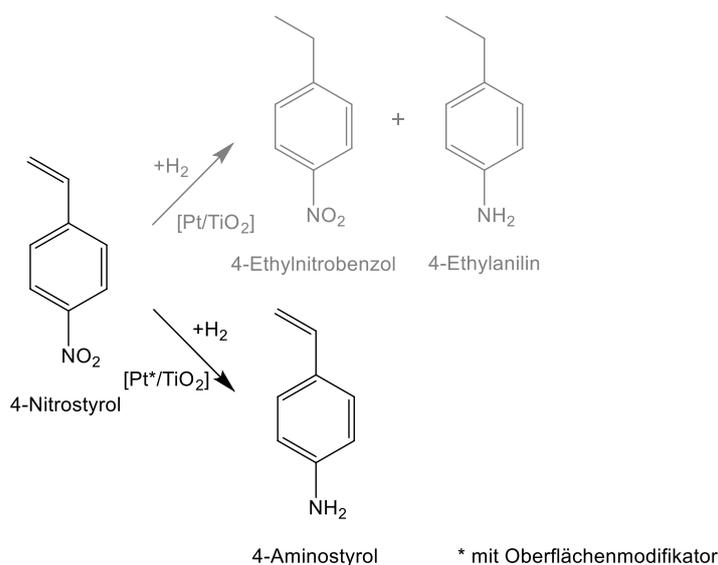


Abbildung 8: Hydrierung von 4-Nitrostyrol an herkömmlichen Platinnanopartikeln (grau, oben) und an modifizierten Nanopartikeln unten (schwarz). Die Reaktion wird jeweils bei 10 bar H<sub>2</sub> und 353 K durchgeführt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[78]</sup>]

Dabei kann, statt der Produkte 4-Ethylnitrobenzol und 4-Ethylanilin bei Einsatz herkömmlicher Nanopartikel, das 4-Aminostyrol als Hauptprodukt erhalten werden, wenn oberflächenmodifizierte Nanopartikel verwendet werden.<sup>[78]</sup>

Ebenso kann im Falle der Hydrierung von Zimtaldehyd durch die Oberflächenmodifikation des Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators mit Thiolen und damit einhergehender Ausrichtung der Reaktanden die Reaktion gezielt bei Zimtalkohol gestoppt werden (Abbildung 9).<sup>[79]</sup>

## 2.4. Einsatz von Oberflächenmodifikatoren in der Katalyse

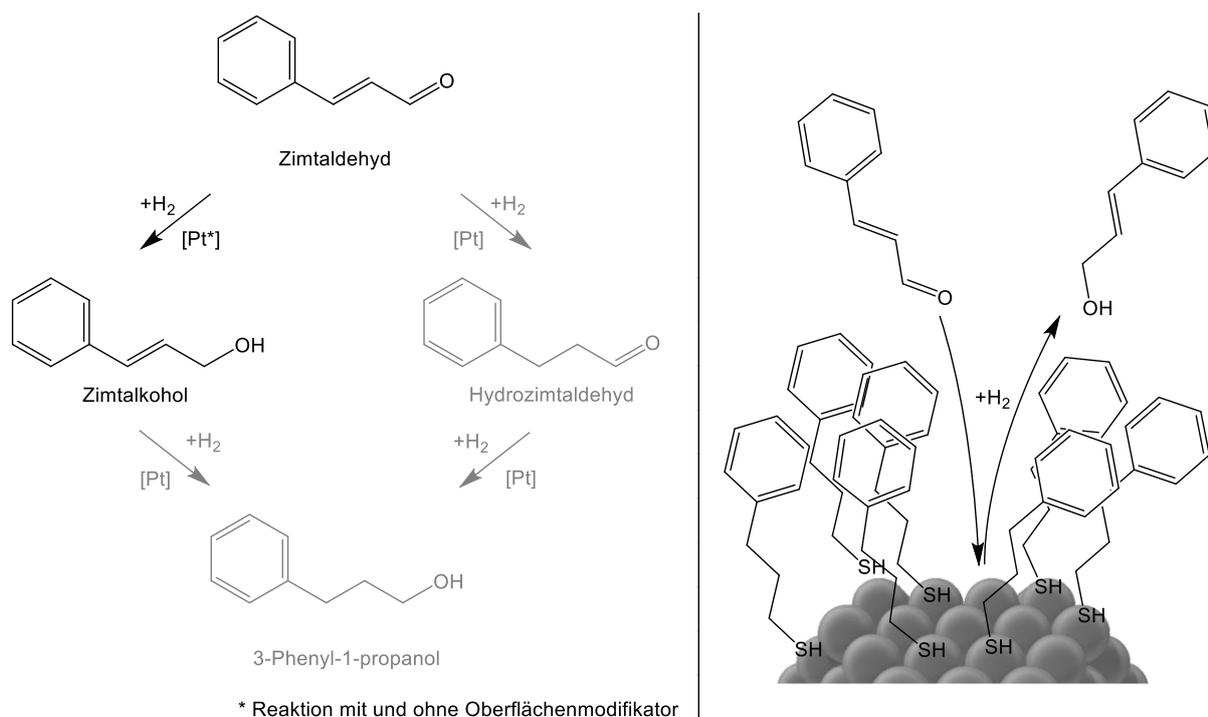


Abbildung 9: Hydrierung von Zimtaldehyd an Platinnanopartikeln unter Verwendung klassischer Nanopartikel (grauer und schwarzer Reaktionspfad) und unter Verwendung von Thiolliganden (nur schwarzer Reaktionspfad) mit Zimtalkohol als Reaktionsprodukt. Die Reaktion wurde bei 40 bar  $H_2$  und 323 K durchgeführt. [Schemata erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[79]</sup>]

Auch bei vielen weiteren Reaktionen ist es von entscheidender Bedeutung für sich bildende Produkte, wie sich die Reaktionsintermediate auf der Platinoberfläche ausrichten können. Sehr gut untersucht sind die Hydrierungsreaktionen von Furan auf Platin und Furfural auf Palladium.<sup>[24,27,73]</sup> Auf einkristallinen Oberflächen adsorbiert Furan flach auf der Oberfläche und wird infolgedessen zu *n*-Butanol reduziert.<sup>[73]</sup> Auf Nanopartikeloberflächen hingegen tritt verstärkt eine Zersetzung zu Propylen auf.<sup>[73]</sup> Auch die Hydrierung des Furfurals, einem Derivat des Furans, kann auf Palladiumoberflächen durch Liganden gesteuert werden.<sup>[27]</sup> Dabei ist die Absorptionsgeometrie des Furfurals entscheidend für das sich bildende Produkt (Abbildung 10). Dem Furfural ist es auf frei zugänglichen Palladiumoberflächen möglich, in unterschiedlichen Strukturen zu adsorbieren.<sup>[27]</sup> Zum einen kann es mit der Aldehydgruppe senkrecht zur Oberfläche adsorbieren, zum anderen kann es flach mit der Aldehydgruppe und dem Ringsystem auf der Oberfläche binden. Abhängig von der Adsorptionsgeometrie entstehen dann Furan oder 2-Methylfuran.<sup>[24,27]</sup> Unter dem Einsatz von Liganden kann aber auch für das Furfural eine flache Adsorption aus sterischen Platzgründen verhindert werden. Es folgt lediglich eine Bildung von 2-Methylfuran.<sup>[24,27]</sup>

## 2.4. Einsatz von Oberflächenmodifikatoren in der Katalyse

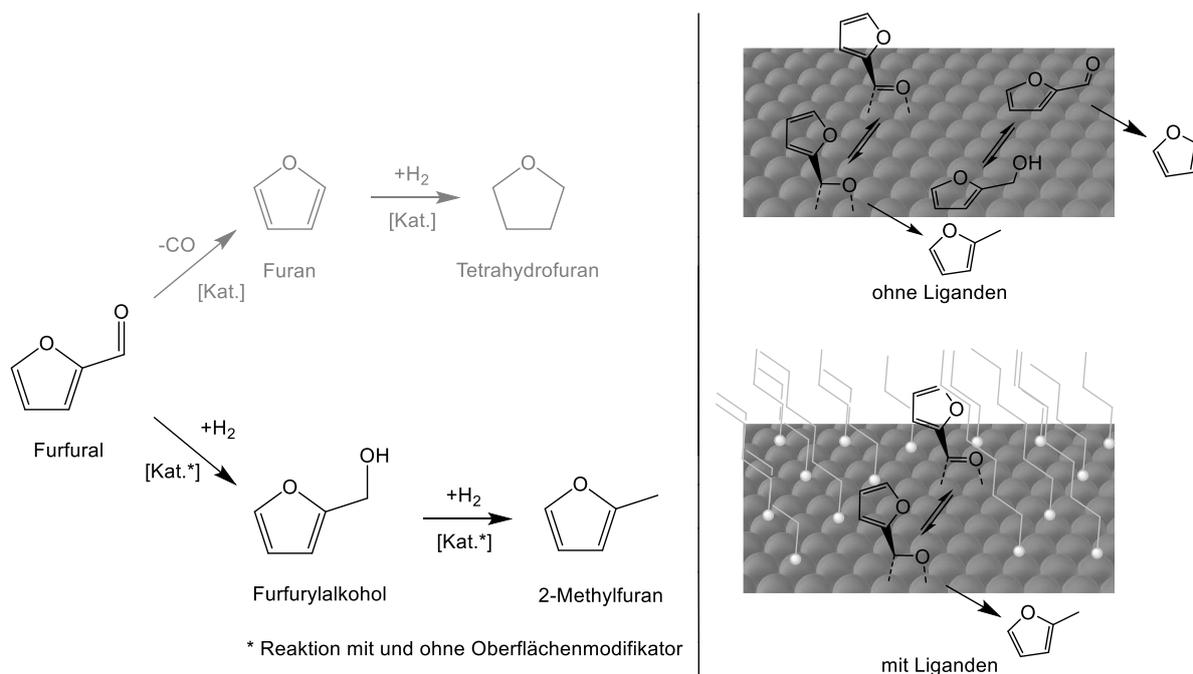


Abbildung 10: Reaktionsschritte der Hydrierung von Furfural auf Palladium (links) und schematische Darstellung der Reaktionsintermediate von Furfural auf Palladiumoberflächen (rechts). Dabei sind die Reaktionspfade ohne koadsorbiertem Thiolliganden in grau bzw. oben und mit koadsorbiertem Liganden in schwarz bzw. unten dargestellt. Die Reaktion wurde bei 463 K, 1 bar und einem molaren Verhältnis von  $H_2$  zu Furan von 25:1 durchgeführt. [Schemata erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[24,27]</sup>]

Eine weitere Möglichkeit der gezielten Steuerung einer Adsorption wurde in der Gruppe von Zaera untersucht.<sup>[80,81]</sup> Durch die Beschichtung einer Pt(111)-Oberfläche mit (*S*)-2-Butoxid kann gezeigt werden, dass die Adsorption von (*R*)-Propylenoxid um etwa 1/3 geringer ausfällt als im Vergleich zu der Koadsorption von (*S*)-Propylenoxid (Abbildung 11). Das zeigen TPD-Experimente bei einer Adsorption von 2.0 L des jeweiligen Koadsorbates bei 100 K.<sup>[80,81]</sup>

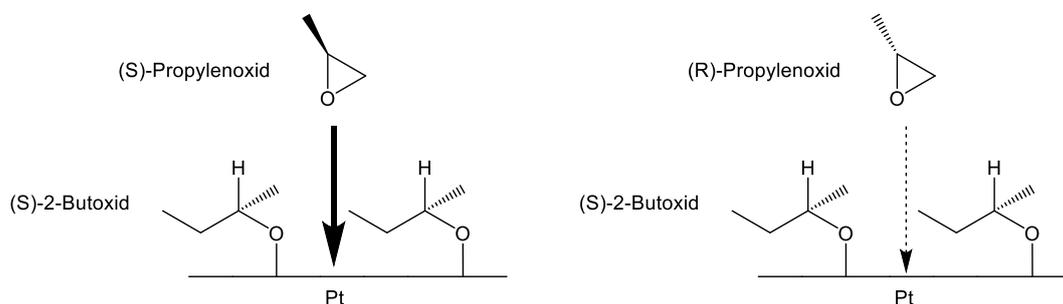


Abbildung 11: Schematische Darstellung der gesteuerten Adsorption von chiraalem Propylenoxid auf einer mit (*S*)-2-Butoxid beschichteten Pt(111)-Oberfläche bei 100 K im UHV. [Schema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[80,81]</sup>]

Durch den Einsatz chiraler Liganden auf Platinkatalysatoren können auch Reaktionsselektivitäten verändert werden.<sup>[81,82]</sup> Unter dem Einsatz von *L*-Prolin als Ligand auf Platinnanopartikeln konnte dabei die selektive Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol erreicht werden (Abbildung 12). Dabei kann bei dem chiralen Produkt bei 293 K und unter 20 bar  $H_2$ -Atmosphäre in THF eine Enantiomerenanreicherung von 14 % ee erreicht werden.<sup>[83]</sup>

## 2.4. Einsatz von Oberflächenmodifikatoren in der Katalyse

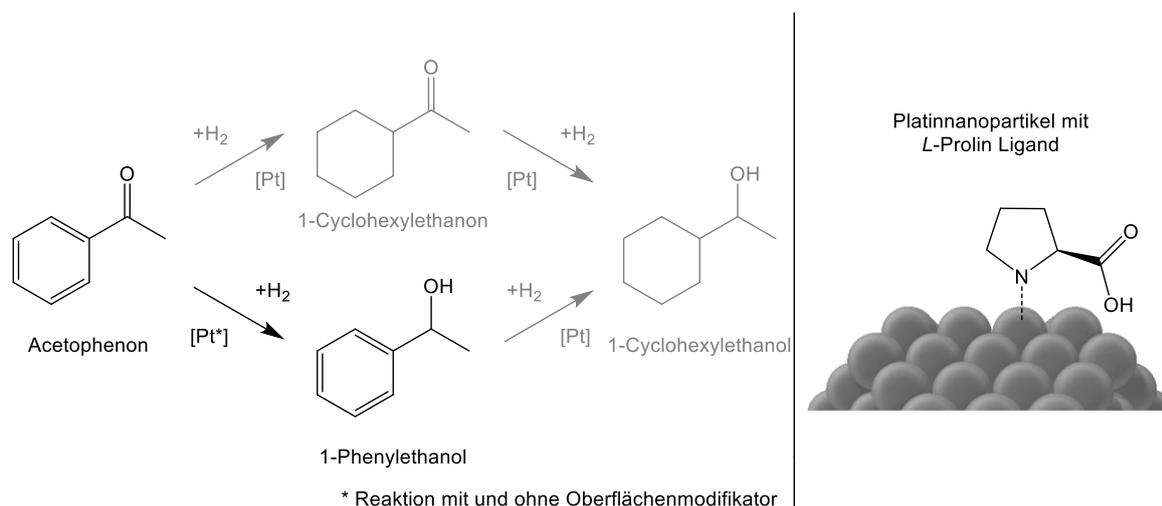


Abbildung 12: Katalytische Hydrierung von Acetophenon an Platinanopartikeln ohne Liganden (schwarz und grau) und mit *L*-Prolinliganden (schwarz). Rechts ist eine schematische Darstellung von *L*-Prolin auf einem Platinanopartikel dargestellt. Diese Hydrierungsreaktion wurde bei 293 K und 20 bar  $H_2$  in THF durchgeführt. [Schemata erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[83]</sup>]

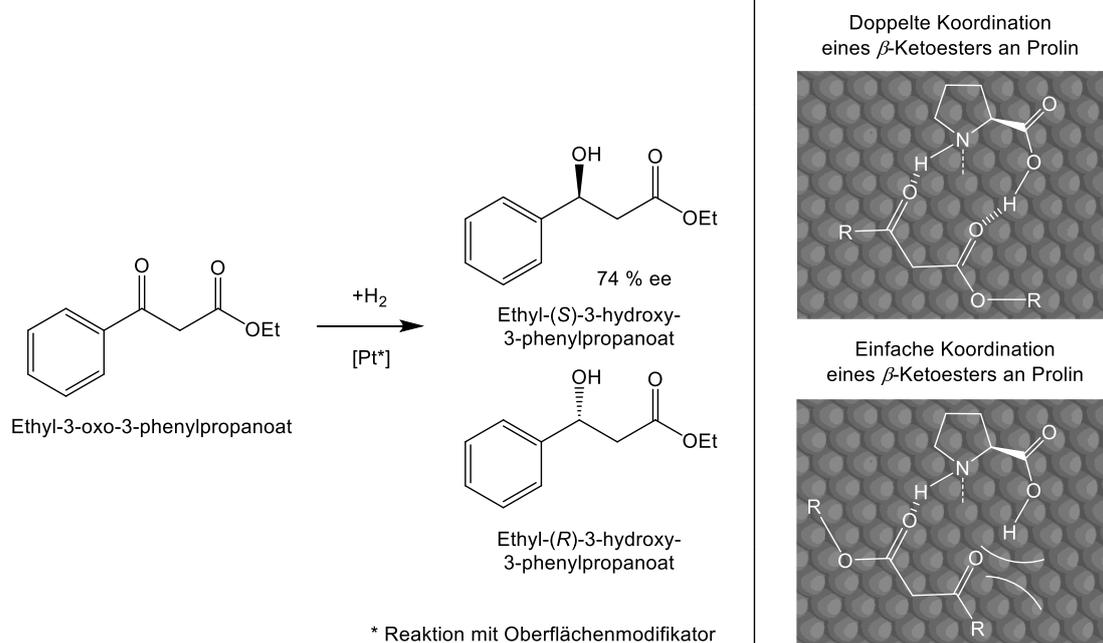


Abbildung 13: Hydrierung von Ethyl-3-oxo-3-phenylpropanoat als Beispiel für die Bildung von enantiomerenangereicherten Produkten (links) und schematische Darstellung von doppelter und einfacher Koordination des  $\beta$ -Ketoesters aus dessen Adsorptionsgeometrie ein enantiomerenangereichertes Produktspektrum resultiert (rechts). Diese Hydrierung wurde mit 10 % des Edukts in Dioxan bei 296 K und 20 bar  $H_2$ -Atmosphäre durchgeführt. [Schemata erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[32]</sup>]

Ebenfalls kann durch den Einsatz von *L*-Prolinliganden eine enantiomere selektive Hydrierung von  $\beta$ -Ketoestern erfolgen (Abbildung 13).<sup>[32,84]</sup> Dabei wird davon ausgegangen, dass die  $\beta$ -Ketoester sowohl mit der Aminogruppe als auch mit der Carboxylgruppe des *L*-Prolins auf der Oberfläche wechselwirken. Diese doppelte Interaktion mit dem Liganden erlaubt dann die Hydrierung auf der Platinoberfläche allein von einer Seite, woraus eine Enantiomerenanreicherung erfolgt.<sup>[32]</sup>

Für die katalytische Umsetzung von Ethyl-3-oxo-3-phenylpropanoat kann die Hydrierung mit einer Ausbeute von >99 % das Ethyl-3-hydroxy-3-phenylpropanoat und einer Enantiomerenanreicherung von 74 % ee des S-Enantiomers erzielt werden. Dieses Prinzip wurde für zahlreiche  $\beta$ -Ketoester und chirale Liganden getestet.<sup>[32,84]</sup>

### Das Potential von aminstabilisierten Platinkatalysatoren in der Katalyse von Aminen

In der Literatur wurden auch katalytische Reaktionen von Aminen an Platinkatalysatoren vorgestellt. So kann unter anderem durch Verwendung von Platinnanopartikeln auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Kreuzkupplungsreaktion von Aminen durchgeführt werden (Abbildung 14).<sup>[29]</sup>

Dabei tritt ein Transfer von Alkylketten einesamins zu einem weiteren Amin auf. Der Mechanismus sieht zunächst eine Dehydrierung einesamins (Abbildung 14, Schritt A) und anschließend die Addition eines weiteren, elektronenreichenamins sowie die Eliminierung von Ammoniak oder Isopropylamin vor (Abbildung 14, Schritt B). Zuletzt wird das so gebildete N-Alkylimin durch den auf der Platinoberfläche gespeicherten Wasserstoff zu dem sekundären Amin hydriert und desorbiert infolge dessen in Lösung (Abbildung 14, Schritt C).<sup>[29]</sup> In diesem katalytischen Zyklus limitiert Schritt A die Reaktionsrate kinetisch.

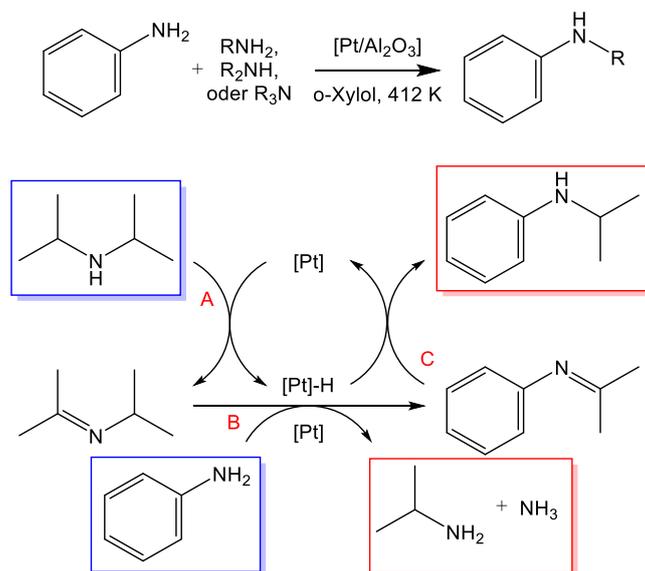


Abbildung 14: Reaktionsgleichung für die Kreuzkupplung von Aminen auf Platinkatalysatoren (oben) und postulierter Mechanismus der Kreuzkupplung von Aminen (hier: Anilin und Diisopropylamin) auf  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 412 K. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[29]</sup>]

Dieser Prozess bietet großes Potential für die technische Erzeugung unterschiedlicher Amine. Da im Verlauf dieser Reaktion, wie auf den in dieser Arbeit untersuchten Platinkatalysatoren, adsorbierte Amine vorliegen, wird eine direkte Verknüpfung dieses Prozesses mit den Ergebnissen dieser Arbeit gezogen werden können.

## 2.4. Einsatz von Oberflächenmodifikatoren in der Katalyse

Die Hydroaminoalkylierung wurde bislang stets homogen katalysiert. In diesem Prozess werden Olefine bislang unter Einsatz von unterschiedlichen Übergangsmetallkomplexen in eine C-H-Bindung ( $sp^3$ -Hybridisierung) inseriert, die sich in  $\alpha$ -Position zu einer Aminogruppe befindet.<sup>[30]</sup>

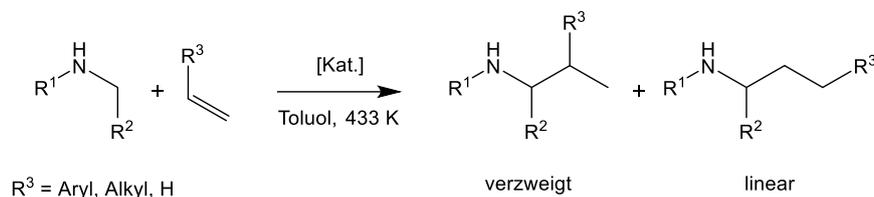


Abbildung 15: Reaktionsgleichung der Hydroaminoalkylierung an Übergangsmetallkomplexen. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[30]</sup>]

In Abbildung 15 ist die Reaktionsgleichung dieses Vorgangs dargestellt. Es treten je nach Orientierung des Übergangszustandes zwei Produkte auf, ein verzweigtes und ein lineares.<sup>[30]</sup> Durch erneute Reaktion der Produkte an dem Katalysator können aber auch dialkylierte Produkte erhalten werden.<sup>[30]</sup> Prominente Vertreter dieser Katalysatoren für die Umsetzung primärer und sekundärer Amine sind Titanocenderivate.<sup>[30,85–93]</sup> Tertiäre Amine werden bislang durch Ruthenium- und Scandiumverbindungen aktiviert.<sup>[94]</sup>

Da die Hydroaminoalkylierung einen einfachen Zugang zu alkylierten Aminen, Grundchemikalien von industriellem Interesse, darstellen, ist diese Reaktion von besonderem Interesse.<sup>[30,90]</sup> Warum aminstabilisierte Platinkatalysatoren für diese Reaktion von besonderem Interesse sind, soll im Verlauf dieser Arbeit beleuchtet und abschließend diskutiert werden.

### Weitere Strategien in der Erforschung von heterogenen Katalysatoren

Ein Trend in der Erforschung von modernen heterogenen Katalysatoren konzentriert sich auf die Modifikation der MSI. Wenn diese in kontrolliertem Maße auftreten, kann die Aktivität eines Katalysators auf das bis zu 15-fache gesteigert werden.<sup>[19]</sup> Eine zu starke MSI hingegen kann die Katalysatoraktivität vollkommen zum Erliegen bringen.<sup>[55]</sup> Eine systematische Erschließung dieses Effektes und eine Steuerung der Aktivität durch Adsorbate ist dementsprechend im Fokus vieler Arbeitsgruppen.<sup>[19,28,57,61,62,79,95]</sup> Dabei kann eine Reaktion durch die oben beschriebene sterische Steuerung verfeinert werden,<sup>[21]</sup> aber auch eine Anpassung der MSI durch andere Adsorbate, wie  $\text{CO}$ <sup>[96]</sup>,  $\text{H}_2$ <sup>[55]</sup>,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ <sup>[57,97]</sup>,  $\text{C}_3\text{N}_4$ <sup>[98]</sup> und  $\text{NO}_2$ <sup>[99]</sup> vorgenommen werden.<sup>[100]</sup> Diese haben Einfluss auf die Oberflächenenergie der Nanopartikel, können aber auch im Zusammenspiel mit einem reduzierbaren Trägermaterial zu Einkapselungseffekten führen.<sup>[12,45]</sup> Prominent für diese Effekte sind vor allem die Elemente Pt, Pd, Ni, Rh und Ir auf Oxiden wie  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .<sup>[12,57]</sup>

Eine weitere nachhaltige Strategie der Katalysatorentwicklung bildet das Feld der Einzelatomkatalysatoren oder Einzelatomlegierungen.<sup>[74]</sup> Bei diesen Materialien liegen einzelne Atome (z. B. von Pt oder Rh) auf einem oxidischen Trägermaterial (Einzelatomkatalysator) oder auf einem metallischen Träger (Einzelmetalllegierung) vor.<sup>[74]</sup> Da hier das Edelmetall einzig in reaktiven Oberflächenatomen und nicht im Volumen vorliegt, bieten diese Systeme die maximale Aktivität pro eingesetztem Edelmetallatom.<sup>[74,101,102]</sup> Die katalytisch aktiven Materialien wurden bisher sowohl in der oxidativen, als auch in der reduktiven Katalyse eingesetzt.<sup>[74,101–106]</sup>

Diese Einzelatomsysteme haben, ebenso wie Nanopartikel, ein hohes Maß an Modifikationspotential und deren Eigenschaften sind umso stärker von Trägermaterialeffekten abhängig.<sup>[74,107]</sup> Dementsprechend findet die aktuelle Katalysatorforschung nicht nur an reinen Einzelmetallkatalysatoren, sondern auch an ligandenmodifizierten, geträgerten Einzelatomkatalysatoren und Einzelatomkatalysatoren auf Polyoxometallaten statt, wodurch eine Brücke zwischen heterogener und metallorganischer Katalyse gebaut wird.<sup>[107–110]</sup>

### 3. Apparative Grundlagen und Zuordnung von Messsignalen

In den folgenden Abschnitten sollen die theoretischen Grundlagen sowie präparative und operative Vorgehensweisen für die der eingesetzten Messtechniken erläutert werden. Dabei werden zunächst theoretische Grundlagen, Messprinzipien, -parameter sowie Informationen zur Probenpräparation beschrieben. Es werden Details zur Röntgenphotoelektronenspektroskopie (Kapitel 3.1), Transmissionselektronenmikroskopie (Kapitel 3.2), der thermogravimetrischen Analyse (Kapitel 3.3) und der diffusen Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (Kapitel 3.4) vorgestellt.

In den weiteren Kapiteln dieses Abschnitts soll zunächst durch eine Literaturübersicht bisher durchgeführter modellkatalytischer Studien ein Einblick in die Oberflächenchemie unterschiedlicher Amine gegeben werden (Kapitel 3.5), um dann eine Übersicht über XPS-Daten diverser Spezies und deren Signalposition im N1s- und C1s-Spektrum geben zu können (Kapitel 3.6). Zuletzt werden die IR-Banden von CO adsorbiert auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen von Platin und Oxiden eingeordnet (Kapitel 3.7).

#### 3.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*) handelt es sich um eine Analysemethode zur Ermittlung der elementaren und chemischen Zusammensetzung der obersten Atomschichten einer Oberfläche.<sup>[111–113]</sup> Durch monochromatische Röntgenstrahlung der Energie  $h\nu$  werden unter Ausnutzung des photoelektrischen Effektes Elektronen in der Oberfläche angeregt und infolgedessen emittiert.<sup>[111,114]</sup> Durch die Messung der kinetischen Energie der angeregten Elektronen im Vakuum  $E_{\text{kin}}$  kann dann auf die Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  geschlossen werden, welche diese zuvor im ursprünglichen Atom besaßen. Zusätzlich können weitere chemische Einflüsse der Oberflächenatome als  $\Delta E_{\text{chem}}$  nachgewiesen werden.<sup>[111,112,115]</sup>

$$\text{Gl.3} \quad E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \phi_{\text{s}} - \Delta E_{\text{Mad}} - \Delta E_{\text{R}}^{\text{ext}} - \Delta E_{\text{R}}^{\text{int}} - \Delta E_{\text{chem}}$$

Weitere Faktoren, welche in diese Berechnungen einfließen, sind die Austrittsarbeit  $\phi_{\text{s}}$ , der *Madelung*-Term  $\Delta E_{\text{Mad}}$  sowie die externen und internen Relaxationseffekte  $\Delta E_{\text{R}}^{\text{ext}}$  bzw.  $\Delta E_{\text{R}}^{\text{int}}$ .<sup>[115]</sup> Eine ausführliche Beschreibung der physikalischen Grundlagen und Anwendung ist in der Literatur auffindbar.<sup>[111–113,115]</sup>

Die XPS-Analysen wurden mit einem *ESCALAB 250 Xi*-Spektrometer von *ThermoFisher* durchgeführt (Abbildung 16). Dabei wurde eine Al-Anode mit Monochromator verwendet,

### 3.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

---

wodurch die Oberflächen mit Al-K $\alpha$ -Strahlung und einer Photonenenergie von 1486.68 eV, einer Anodenleistung von 223 W sowie einem fokussierten Messdurchmesser von 650  $\mu\text{m}$  bestrahlt werden konnten. Zur Ladungskompensation während der Messungen wurde der Probenhalter geerdet und die untersuchte Oberfläche mit einem elektrostatischen Feld umgeben, das in einer Argonatmosphäre ( $p = 3.5 \cdot 10^{-7}$  mbar) erzeugt wurde.<sup>[116]</sup>

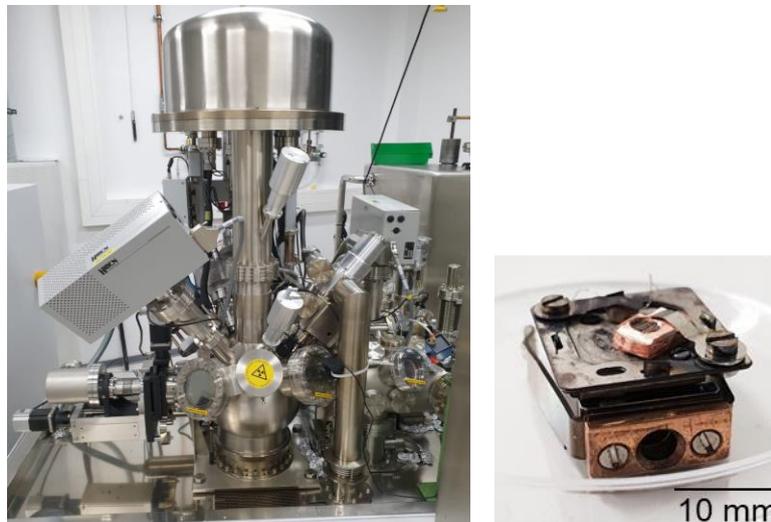


Abbildung 16: Analysenkammer des verwendeten *ThermoFisher ESCALAB 250 Xi* (links) und des verwendeten Heizprobenhalters mit Keramikplatte ( $T_{\text{max}} = 1000$  K) und Kupferkörper, der eine Pulverprobe enthält (rechts).

Alle Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, bei einer Passenergie der Analysatoroptik von 40 eV, einer Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Schrittweite von 0.05 eV durchgeführt. Die Anzahl der Messungen, über die ein Spektrum zur Rauschverminderung jeweils gemittelt wurde, ist für die Spektren individuell aufgeführt. Die Messgenauigkeit wird erfahrungsbedingt bei einer Passenergie von 40 eV mit  $\pm 0.20$  eV angenommen und kann insbesondere durch eine höhere Passenergie, sehr breite Signale oder eine ineffektive Ladungskompensation beeinflusst werden.

Für die Heizschritte wurden die Proben auf einem Heizprobenhalter montiert und ein PID-gesteuertes Thermoelement ( $\Delta T = \pm 1$  K) mit Keramikkleber direkt auf den Probenhalter bzw. neben die Probe geklebt. Pulverproben wurden in einen offenen Kupferkörper gefüllt und in diesem auf dem Probenhalter angebracht (Abbildung 16, rechts). Mit einem Anfangsdruck des Heizvorgangs von  $p < 1 \cdot 10^{-9}$  mbar wurden die Proben bei einer Toleranz von 5 K für 15 min auf die entsprechenden Temperaturen erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Probenoberfläche analysiert.

Die gemessenen Spektren wurden mit der Software *CasaXPS 2.3.15* von *Casa Software Ltd.* verarbeitet. Bei der Auswertung wurden die prinzipiellen Richtlinien guter Datenverarbeitung verfolgt.<sup>[117]</sup> Dabei wurden für ansteigende Untergründe ein Shirley-Untergrund, für abfallende

Untergründe ein linearer Untergrund angenommen. Die Signalanpassung erfolgte mit symmetrischen *Gauß-Lorentz*-Produktfunktionen, während für die Pt<sup>0</sup>-Signale eine Asymmetrie berücksichtigt wurde.<sup>[111,112]</sup> Das Pt4f<sub>7/2</sub>-Spektrum, das üblicherweise zur Ladungskorrektur verwendet wird, kann durch Wechselwirkung der Platinnanopartikel mit dem Trägermaterial einer Verschiebung der Elektronendichte (MSI) unterliegen. Eine systematische Analyse dieser Ladungsverschiebung war leider nicht möglich. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurde die von der NIST empfohlene Signalkorrektur auf 248.8 eV für das C1s-Signal der Kohlenwasserstoffketten für Nanopartikelproben angenommen. Für Adsorbate auf 90 nm Platinfilmen musste allerdings wegen Reaktionen dieser Kohlenwasserstoffketten auf der Platinoberfläche eine Korrektur auf Pt4f<sub>7/2</sub> von Pt<sup>0</sup> auf 71.0 eV vorgenommen werden.<sup>[111,118]</sup> In der Literatur wird ein MSI-Effekt auf Platinkörpern dieser Dimensionen ausgeschlossen. Damit ist eine Ladungskorrektur auf dieses Signal für die Platinfilme zuverlässig.<sup>[14]</sup> Die Bezugswerte der Korrektur sind für jedes Diagramm angegeben und führen prinzipiell zu nahezu identischen Korrekturen der Bindungsenergien. Bei der Diskussion von Literaturdaten werden diese immer auf die hier verwendete Ladungskorrektur angepasst angegeben.

### 3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Zur Untersuchung von strukturellen Eigenschaften, wie der Partikelgröße und der Morphologie von nanostrukturierten Materialien, wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: *transmission electron microscopy*, TEM) eingesetzt.

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops  $\delta$  ergibt sich über:<sup>[119]</sup>

$$\text{Gl.4} \quad \delta = \frac{0.61 \lambda}{\mu \sin \beta}$$

Damit ist  $\delta$  abhängig von dem Brechungsindex  $\mu$  des Mediums, von dem Halbwinkel  $\beta$ , der über alle optischen Medien aufgespannt wird, und von der Wellenlänge der eingesetzten Strahlung  $\lambda$ .<sup>[119]</sup> Diese ist bei Lichtmikroskopen durch das sichtbare Licht begrenzt, kann aber bei Elektronenmikroskopen durch Erhöhung der Beschleunigungsspannung der Elektronen stark verringert werden, was das Auflösungsvermögen erheblich erhöht. Daher ist es durch Elektronenmikroskope möglich, Strukturen bis in die Größenbereiche einzelner Atome sichtbar zu machen. Umfangreiche Informationen zu den physikalischen Grundlagen dieser Technik sind in den angegebenen Quellen enthalten.<sup>[119–122]</sup>

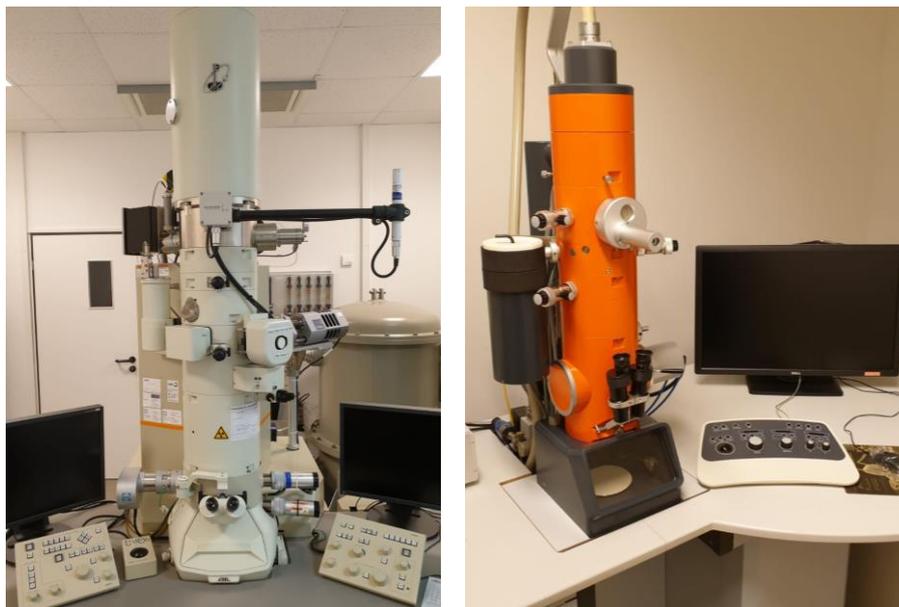


Abbildung 17: Die zur transmissionselektronenmikroskopischen Analyse eingesetzten Mikroskope Jeol JEM2100F (links) und Zeiss EM 900N (rechts).

Abbildung 17 zeigt die beiden verwendeten Elektronenmikroskope der *Carl von Ossietzky Universität Oldenburg*. Das Jeol JEM2100F wurde mit einem *Schottky*-Emitter (200 kV Beschleunigungsspannung), einer *Gatan Orius SC600* CCD-Kamera und zusätzlich einem *Oxford INCA Energy TEM250 EDX*-System verwendet. Dieses Mikroskop konnte in der TEM- und *scanning*-TEM-Konfiguration (S-TEM, mit *bright-field*, BF- und *high-angle annular dark-field*, HAADF-

Modus) betrieben werden. Das *Zeiss EM 900N* hingegen besitzt eine Wolfram-Haarnadelkathode (80 kV) und eine *Weitwinkel-2 Geschwindigkeiten-2K* CCD-Kamera von *Sharp:Eye*.

Mit diesem Mikroskop war es möglich, qualitativ hochwertige Bilder von vielen Proben in kurzer Zeit anzufertigen, während das *Jeol JEM2100F* erheblich längere Analysezeiten pro Probe bei höherer Datenqualität mit sich brachte. Die Datenanalyse geschah jeweils mit der Software *ImageJ 1.52* von *Wayne Rasband*.

Alle Proben wurden auf einem Kupfernetz von *Plano GmbH* mit einem Durchmesser von 3.05 mm, 300 Maschen und *Formvar*-Kohlefilm aufgebracht. Dafür wurden geringe Mengen der kolloidalen Nanopartikel zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, auf die Kupfernetze aufgetropft und dann bei Laborbedingungen für mindestens 12 h getrocknet. Die Pulverproben wurden hingegen über die Kupfernetze geschüttet und überschüssiges Material zunächst vorsichtig heruntergeklopft, anschließend in einem Luftstrom entfernt.

### 3.3. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Bei der thermogravimetrischen Analyse (engl.: *thermogravimetric analysis*, TGA) wird die Zersetzung einer Substanz durch Messung der Gewichtsveränderung beim kontrollierten Aufheizen der Probe auf einer Waage in einem Inertgas oder reaktiven Gas untersucht. Oftmals wird bei diesem Verfahren zusätzlich die erste Ableitung dieser Datenreihe für eine exaktere Interpretation von Veränderungen gebildet (differenzielle TGA, DTGA). Dafür wurde eine *TGA SDTA851* von *Mettler-Toledo* verwendet. Die prinzipielle Arbeitsweise einer TGA wird in der Literatur<sup>[123,124]</sup> näher beschrieben.

Zur Vermessung einer Probe wurde ein Aluminiumoxidtiegel zunächst im Stickstoffstrom (40 ml/min) auf 773 K erhitzt (Heizrate 30 K/min), um etwaige Kontaminationen zu entfernen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde dann eine Blindprobe von 313 K bis 673 K (Heizrate: 10 K/min, Spülgas: Stickstoff, Durchflussrate des Spülgases: 40 ml/min) aufgenommen, die die thermischen Effekte des Tiegels und der Waage festhält. Anschließend wurde der Ofen bei Raumtemperatur geöffnet, der Tiegel mit ca. 10 µl der zu untersuchenden Substanz befüllt und die Messung mit den Parametern der Blindmessung durchgeführt.

### 3.4. Diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS)

Mit der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) ist es möglich, durch Anregung von Molekülschwingungen Informationen über die Bindungseigenschaften von Molekülen zu erhalten.<sup>[125]</sup> Die Anregung erfolgt dabei mit Strahlung im infraroten Bereich. Bei der diffusen Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (engl.: *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, DRIFTS) handelt es sich um ein Verfahren zur infrarotspektroskopischen Analyse von pulverförmigen Proben. Die raue Oberfläche dieser sorgt für eine Streuung des IR-Lichts durch die Überlagerung von Reflexion, Beugung, Brechung, Transmission und Absorption auf der Oberfläche.<sup>[126]</sup> Um eine adäquate Detektion des von der Oberfläche gestreuten IR-Lichtes zu gewährleisten, wird in der DRIFTS das diffus reflektierte Licht über Spiegel gebündelt und anschließend zum Detektor geleitet (Abbildung 18).<sup>[126]</sup>

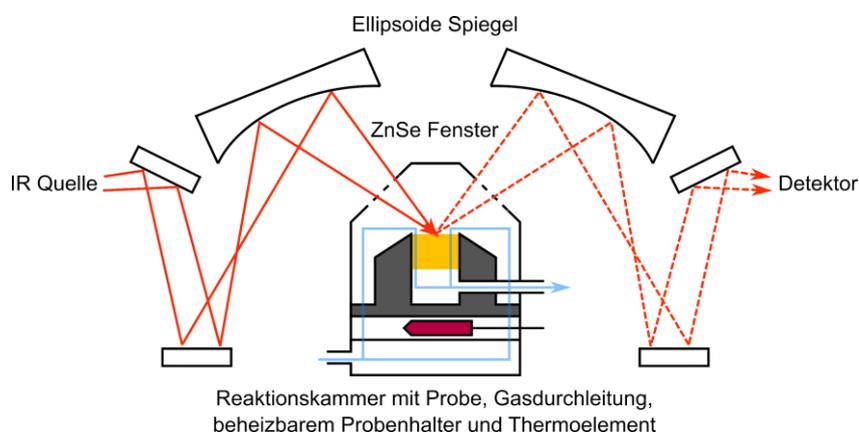


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der DRIFTS-Zelle des Typen *Praying Mantis* inklusive Reaktionskammer für Gasdurchleitung, Heizen und Katalyse. In Gelb ist die verdichtete Pulverprobe dargestellt, in Rot der Strahlengang des IR-Lichts über die Spiegelanordnung zur Probenoberfläche (volle Linie) und von dieser Oberfläche hin zum Detektor (gestrichelte Linie). Der Weg eines Spül- oder Reaktionsgases ist in Blau gekennzeichnet. In Tiefrot ist das Thermoelement und in Dunkelgrau der beheizbare Probenhalter dargestellt. [Skizze wurde in Anlehnung an die Literatur<sup>[126]</sup> erstellt.]

Die in der DRIFTS gewonnenen Daten sind vergleichbar mit denen der Transmissionsinfrarotspektroskopie, zeigen allerdings für Banden mit besonders kleinem Extinktionskoeffizienten eine verstärkte Intensität.<sup>[126]</sup> Dieser Effekt wird in dem *Kubelka-Munk-Modell* beschrieben.<sup>[126]</sup> Es sei für die prinzipiellen Grundlagen der IR-Spektroskopie und die spezielle Arbeitsweise der DRIFTS sowie die Grundlagen der Dateninterpretation auf die Literatur verwiesen.<sup>[125,126]</sup>

Für die DRIFTS-Messungen wurde ein *Nicolet iS10 FTIR* mit dem *Praying Mantis* Aufsatz für diffuse Reflexion verwendet (Abbildung 19, links). Die Proben wurden in eine Hochtemperaturreaktionszelle von *Harrick* gegeben und mit einem Dome, der ZnSe Fenster beinhaltet, verschlossen. Da diese Reaktionszelle in der Literatur für einen Temperaturgradienten bekannt

### 3.4. Diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS)

---

ist,<sup>[57,127]</sup> wurde ein zusätzlicher, kalibrierter Thermosensor sehr nah an die Reaktorwand, direkt unter der Probenoberfläche eingesetzt.

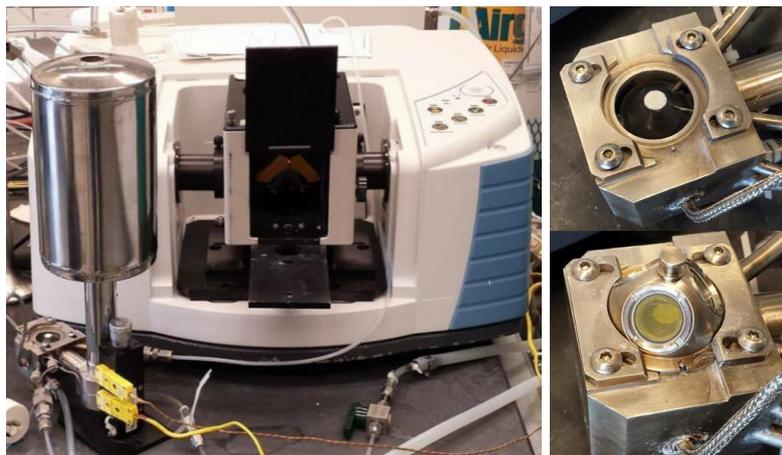


Abbildung 19: Nicolet iS10 FTIR mit ThermoScientific Praying Mantis Zubehör für diffuse Reflexion und Harrick Hochtemperaturreaktionszelle (links) und vergrößerte Darstellung der Reaktionskammer offen (rechts, oben) und mit Dome verschlossen (rechts, unten). Zu dem instrumentellen Aufbau gehören weiterhin der Gasrechen, eine Kühlfalle ( $T \approx -223$  K) und eine Trockensäule, die nicht in der Photographie dargestellt sind.

Die Reflexionskammer wie auch der Strahlengang des Spektrometers wurden während einer Messung mit Stickstoff gespült. Gleichzeitig fand eine Durchströmung der Probe innerhalb der Reaktionszelle mit Argon (Flussrate: 100 sccm) statt, das zuvor durch eine Kühlfalle ( $T = 223$  K) und eine Trockenmittelsäule geleitet wurde.

Alle Daten wurden unter Verwendung eines MCT-Detektors, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, bei einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  und gemittelt über 32 Einzelmessungen aufgenommen. Die Skalierung der Daten erfolgt in Absorbanz, da die alternative Datendarstellung in *Kubelka-Munk* kleine Banden, speziell diejenigen von CO auf Oxiden, nicht wiedergibt.<sup>[128]</sup>

Für die Bereitstellung der Gase und Gasgemische wurde ein Gasrechen modifiziert (Abbildung 20). Dabei war es möglich neben reinem Argon (99.999 %, *Airgas*), Gemische von  $\leq 10$  % CO in Argon (*Airgas*) und Reaktionsgemische von CO, H<sub>2</sub>, Ethylen und Argon zu mischen und entweder in die DRIFTS-Apparatur zu leiten oder in einen geheizten Gasreaktor zu geben. Für katalytische Messungen konnte ein Teil des aus einem der beiden Reaktoren strömenden Gases in einer Vakuumzelle mit einem *Hiden Analytical HAL 8 RC RGA 201* Restgasanalysator auf seine Zusammensetzung untersucht werden.

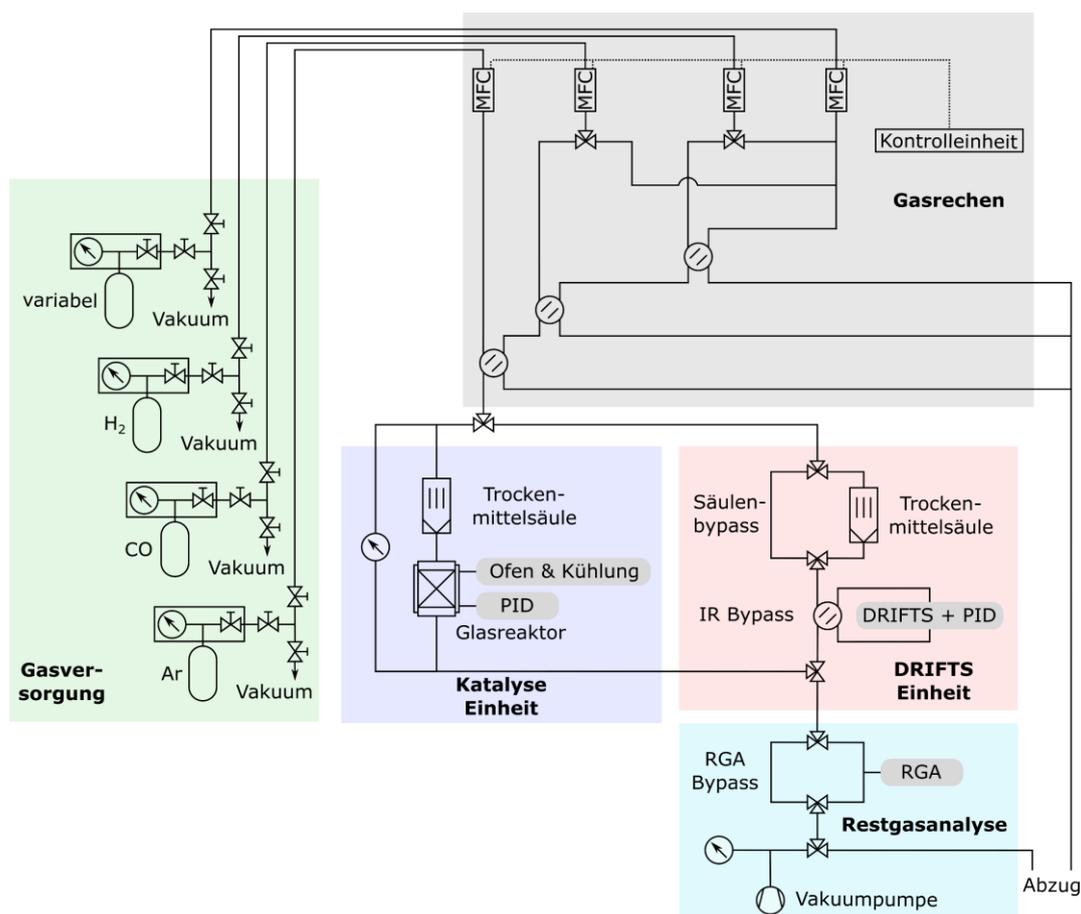


Abbildung 20: Gassystem mit DRIFTS-System und Glasreaktor, wie es für die experimentelle Durchführung der DRIFTS-Experimente und katalytischen Messungen (Kapitel 4.6) eingesetzt wurde.

Für die DRIFTS-Messung einer Pulverprobe wurde diese zunächst in der Reaktionszelle verdichtet. Anschließend wurde die Zelle mit einem Dome verschlossen und die Probe mit Argon gespült (Flussrate: 100 sccm). Dann wurden IR-Spektren aufgezeichnet, bis keinerlei Veränderung im Spektrum mehr feststellbar war. Das letzte so aufgezeichnete Spektrum wurde als Hintergrundspektrum der Messreihe definiert. Die Probenoberfläche wurde nun mit 10 % CO in Argon (Flussrate: 100 sccm) durchströmt, bis sich ebenfalls ein konstantes Signal von adsorbiertem CO ( $\sim 2060\text{ cm}^{-1}$ ) im Spektrum einstellte. Anschließend wurde überschüssiges CO mit einem Argonstrom (Flussrate: 100 sccm) entfernt und in diesem die Messreihe gestartet. Die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) wurde dabei durchgeführt, indem die jeweilige Probe in einem Temperaturbereich von 313 K bis 573 K bei einer Heizrate von 10 K/min erhitzt und bei definierten Temperaturen mittels DRIFTS vermessen wurde. Bei der höchsten Temperatur wurde diese für fünf Minuten gehalten, um eine konstante Temperaturverteilung innerhalb des Materials zu erzielen. Nach Abkühlen der Probe auf 313 K wurde die Probenoberfläche dann nach analogem Prozedere erneut mit CO bedeckt und ein weiteres Spektrum aufgenommen.

Alle Spektren wurden mit der Software *OMNIC Spectra software9* von *Thermo Fisher Scientific* untergrundkorrigiert. Zudem fand eine Anpassung der Signale durch *Gauß-Funktionen* in *Origin 2016G (OriginLab)* mit folgender Form statt:

$$\text{Gl.5} \quad y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}}$$

Mit dem y-Achsenabschnitt  $y_0$ , der Signalfäche  $A$ , der Signalbreite  $w$  und des  $x$ -Wertes des Funktionsmaximums.

## 3.5. Adsorptionsmodi und Reaktionen stickstoffhaltiger Verbindungen auf Platin

### Primäre Amine

Methylamin adsorbiert mittels des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom an einer Pt(111)-Oberfläche.<sup>[129]</sup> In TPD-Studien von Methylamin und deuteriertem Methylamin ( $\text{CD}_3\text{NH}_2$ ) konnte gezeigt werden, dass diese zunächst am Stickstoffatom dehydriert werden und über instabile Intermediate zu Blausäure (HCN) bzw. deuterierter Blausäure (DCN) zerfallen und bei 410 K desorbieren.<sup>[129]</sup> Dabei wurde zunächst ein Zerfallsmechanismus über bestimmte Intermediate angenommen ( $\text{CH}_3\text{NH}$  und  $\text{CH}_2\text{N}$ ), tatsächlich findet aber eine sukzessive Dehydrierung des Moleküls statt, bei der zunächst die Wasserstoffatome am Stickstoffatom und dann am Kohlenstoffatom einzeln abgespalten werden, wie DFT-Simulationen zeigen.<sup>[130,131]</sup> Eine Spaltung der C-N-Bindung ist aus energetischer Sicht für dieses primäre Amin ungünstig.<sup>[130,131]</sup>

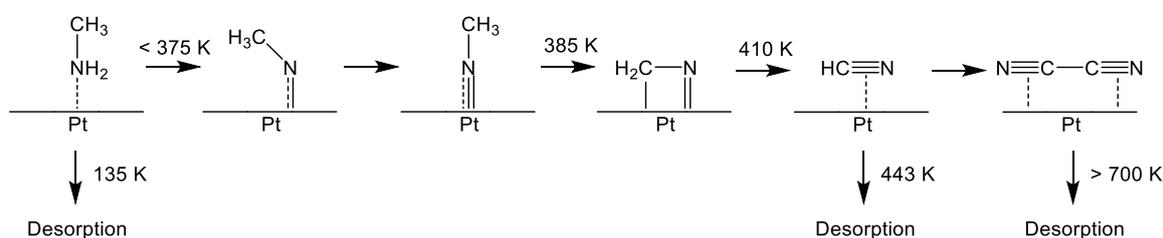


Abbildung 21: Dehydrierung von Methylamin auf Pt(111)-Oberflächen. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[129–131]</sup>]

Auch Ethylamin bindet zunächst über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom an die Platinoberfläche (Abbildung 22). Eine Kombination aus TPD, RAIRS und DFT-simulierten IR-Spektren zeigt, dass sich das Adsorbat ab 315 K auf der Oberfläche dreht und unter Wasserstoffabspaltung ein Aminovinyliden ausbildet. Dieses Aminovinyliden besitzt eine charakteristische IR-Bande bei  $1275\text{ cm}^{-1}$ . Diese wird laut DFT-Simulationen und Experimenten mit isotoopenmarkierten C-, N- und H-Atomen aus einer Kombination von N-H-Beugeschwingung,

asymmetrischer C-C-N-Streckschwingung und C-H-Beugeschwingung gebildet.<sup>[132]</sup> Die weiteren Schwingungsfrequenzen dieses Adsorbates sind im Anhang (Kapitel 9.3) aufgelistet.

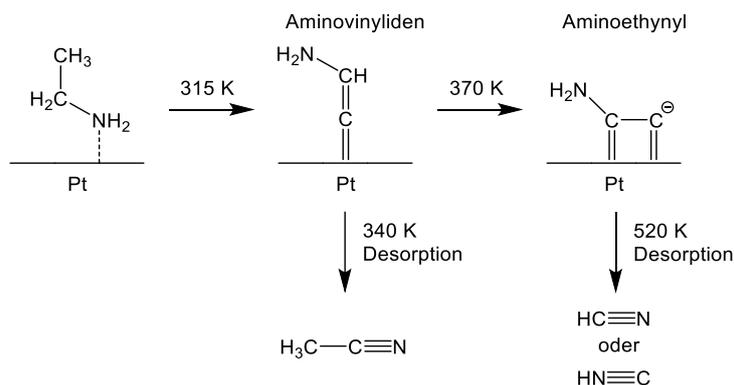


Abbildung 22: Adsorbatspezies bei der Zersetzung von Ethylamin auf Pt(111)-Oberflächen. Neben den stabilen Adsorbaten Aminovinyliden und Aminoethynyl können Acetonitril und Blausäure (oder Isocyanat) erhalten werden. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[132]</sup>]

Experimente mit deuterierten Derivaten haben auch hier gezeigt, dass die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome mit oberflächengebundenem Wasserstoff ausgetauscht werden können. Außerdem ist die  $\pi$ -Bindung über das komplette Molekül delokalisiert.<sup>[132]</sup> Ab 340 K ist es einem Teil der Adsorbate durch Tautomerie möglich, in Form von Acetonitril von der Oberfläche zu desorbieren. Die übrigen Adsorbate bilden auf der Pt(111)-Oberfläche ab 370 K das Aminoethynyl mit IR-Schwingungen bei  $1413 \text{ cm}^{-1}$  (C=N-Streckschwingung) und  $1578 \text{ cm}^{-1}$  (NH<sub>2</sub>-Scherenschwingung) aus (vollständige IR-Schwingungsfrequenzen im Anhang Kapitel 9.3). Dieses desorbiert ab 520 K. In der Literatur erfolgte keine eindeutige Zuordnung des Produkts, bei dem es sich entweder um Blausäure oder Isocyanat handelt.<sup>[132]</sup>

*Kingsley* et al. untersuchten die Adsorption von Ethylendiamin, Ethylen-*d*<sub>4</sub>-diamin und Dicyan auf Pt(111)-Oberflächen in TPD-Experimenten.<sup>[133]</sup> Dabei postulierten sie das Auftreten eines Ethylendinitrens auf der Platinoberfläche, konnten aber die vollständigen Reaktionsprozesse nicht aufklären (Abbildung 23).<sup>[133]</sup>

Durch RAIR-Spektroskopie konnten die Intermediate bei der thermischen Zersetzung des Ethyldiamins besser untersucht werden:<sup>[134]</sup> Es dehydrieren zunächst die Aminogruppen, wie von *Kingsley* et al. nachgewiesen.<sup>[133]</sup> Trotzdem können die Banden bei 360 K eindeutig dem Diaminoethylen zugeordnet werden (Anhang, Kapitel 9.3).<sup>[134]</sup> Demnach wird eine intramolekulare Umlagerung der Wasserstoffatome angenommen. Zwischen 360 K und 400 K bricht dann die C-C-Bindung ( $1176 \text{ cm}^{-1}$ ) des Diaminoethylens und es werden zwei Aminomethyldyne ausgebildet, die zu C≡N-Fragmenten dehydrieren.<sup>[134]</sup>

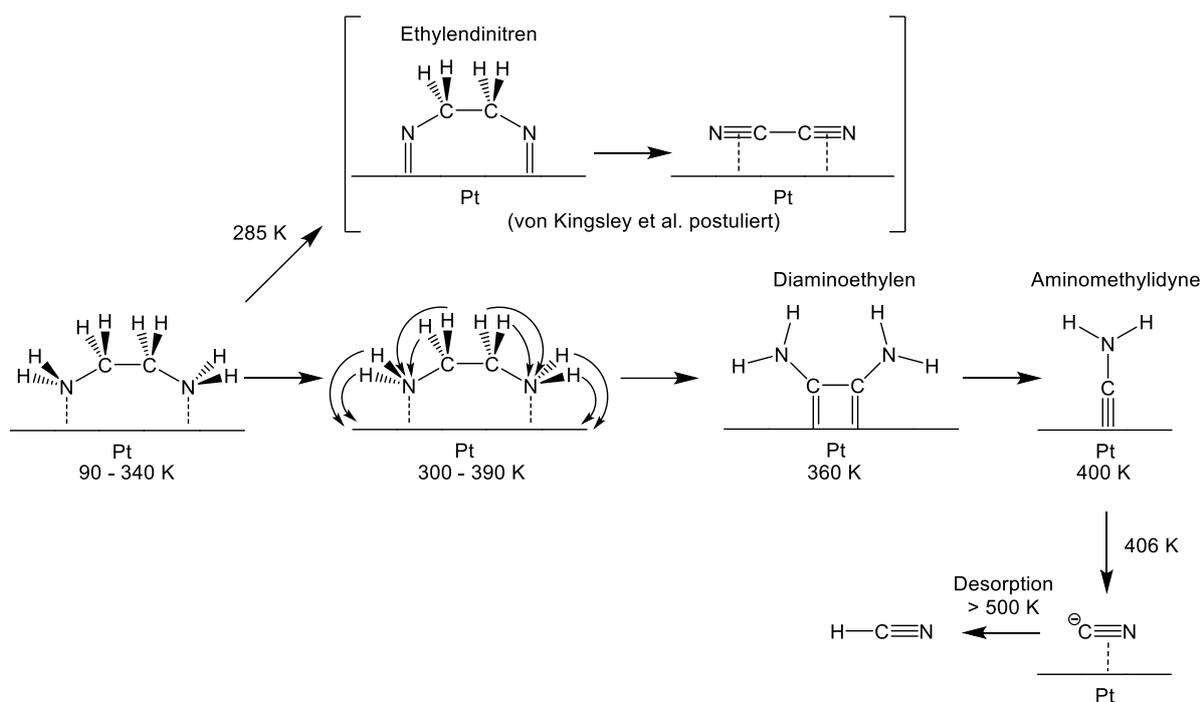


Abbildung 23: Zersetzung von Ethylendiamin auf Pt(111)-Oberflächen. In eckigen Klammern sind die von *Kingsley* et al. postulierten Adsorbate dargestellt, darunter der unter Zuhilfenahme von RAIR-Spektroskopie angenommene Reaktionsweg. Die Adsorbate konnten bei den angegebenen Temperaturen mit RAIRS nachgewiesen werden. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[133,134]</sup>

Weiterhin wurden die Adsorptionseigenschaften von 4-Aminophenol auf Pt(111)-Oberflächen untersucht. Dabei konnte bereits bei Raumtemperatur die Abspaltung des Wasserstoffatoms und teilweise auch des Sauerstoffatoms der Hydroxylgruppe mittels XPS und STM beobachtet werden. Durch Heizen auf 420 K werden die Hydroxylgruppen aller Moleküle abgespalten. Gleichzeitig schließen sich die Adsorbate über die freie Valenz und die Aminogruppe zu Oligomeren zusammen. Mit dem Ausbilden dieser Adsorbatketten wird im XPS zusätzlich zu dem Aminsignal (399.4 eV) eine Spezies bei 397.8 eV detektiert, bei deren Interpretation die Zuordnung zu einem Amin oder Imin offengehalten wird.<sup>[135]</sup>

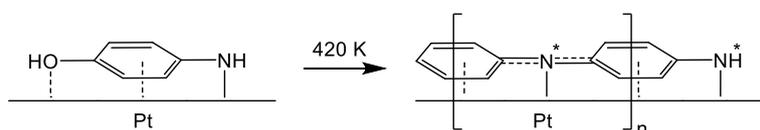


Abbildung 24: Adsorption und Reaktion von 4-Aminophenol auf Pt(111)-Oberflächen. Bei Raumtemperatur liegt das Adsorbat flach auf der Metalloberfläche und liegt an der Hydroxygruppe teilweise dehydriert und dehydroxyliert vor. Durch Heizen auf 420 K bilden sich Oligomerketten aus. \*Es ist nicht vollständig geklärt, ob eine aminische oder iminische Spezies vorliegt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[135]</sup>

### Sekundäre Amine

Dimethylamin adsorbiert auf Pt(111)-Oberflächen ebenso wie die primären Amine über eine koordinative Bindung des freien Elektronenpaares. Generell kann mittels RAIRS die N-H-Streckschwingung für Amine ( $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) dabei nicht beobachtet werden. Stattdessen gibt das Auftreten der N-H-Deformationsschwingung ( $887 \text{ cm}^{-1}$ ) Aufschluss über die Existenz der

### 3.5. Adsorptionsmodi und Reaktionen stickstoffhaltiger Verbindungen auf Platin

N-H-Bindung. Das impliziert, dass die N-H-Bindung parallel zur Oberfläche orientiert ist.<sup>[136]</sup> Diese Adsorbatstruktur ist bis 300 K stabil. Wie ein Vergleich von IR-Daten des Dimethylamins und jeweils <sup>2</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>15</sup>N-markierter Derivate zeigt, kann die Ausbildung von Methylaminocarbin ab 350 K beobachtet werden. Dieses ist ein Derivat des Aminomethylidyn (siehe S. 28) und zersetzt sich bei ca. 500 K, wobei die Desorption von Wasserstoff und Blausäure von der Platinoberfläche auftritt, während ein Kohlenstoffrückstand auf dem Kristall verbleibt.<sup>[137]</sup>

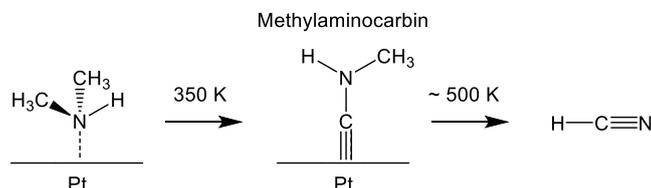


Abbildung 25: Thermische Zersetzung von Dimethylamin auf einer Pt(111)-Oberfläche über das Methylaminocarbin, das sich ab ca. 500 K zur Blausäure zersetzt. Während der Abbauprozesse wird mehrfach eine Wasserstoffdesorption beobachtet. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[137]</sup>]

In einer neueren Studie wird durch Kombination von RAIRS und DFT-Simulationen die Zersetzung des Dimethylamins anders interpretiert (Abbildung 26). Das Auftreten von Methylaminocarbin wird als intermediär beschrieben und alle Versuche, das Adsorbat bei 85 K zu isolieren, scheiterten. Als Ursache dafür wurde das Hintergrundwasser in der UHV-Kammer bei  $10^{-10}$  mbar genannt. Innerhalb kurzer Zeit wird die Umwandlung des Aminocarbins zu Methylisocyanid (charakteristische C-N-Streckschwingung bei  $2236\text{ cm}^{-1}$ ) und Hydroniumionen beobachtet. Durch Heizen auf 350 K lässt sich diese Reaktion umkehren, was allerdings die Ausbildung von Formimidin zur Folge hat. Als Endprodukte dieser Zersetzungsprozesse werden das Methylisocyanid und Kohlenstofffragmente angenommen.<sup>[138]</sup>

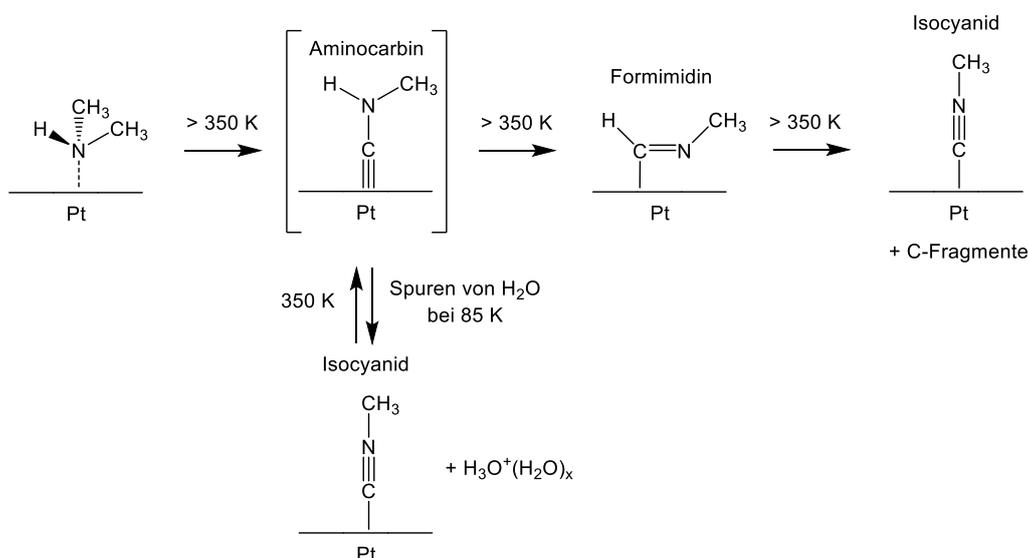


Abbildung 26: Vermutetes Reaktionsschema von Dimethylamin auf Pt(111)-Oberflächen nach *Mudiyanselage et al.* [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[138]</sup>]

### 3.5. Adsorptionsmodi und Reaktionen stickstoffhaltiger Verbindungen auf Platin

Eine weitere Studie, in der RAIRS und TPD-Experimente mit XPS-Messungen kombiniert wurden, vergleicht die Adsorption von *N*-Methylanilin (NMA) mit der von Methylamin und Dimethylamin.<sup>[136]</sup>

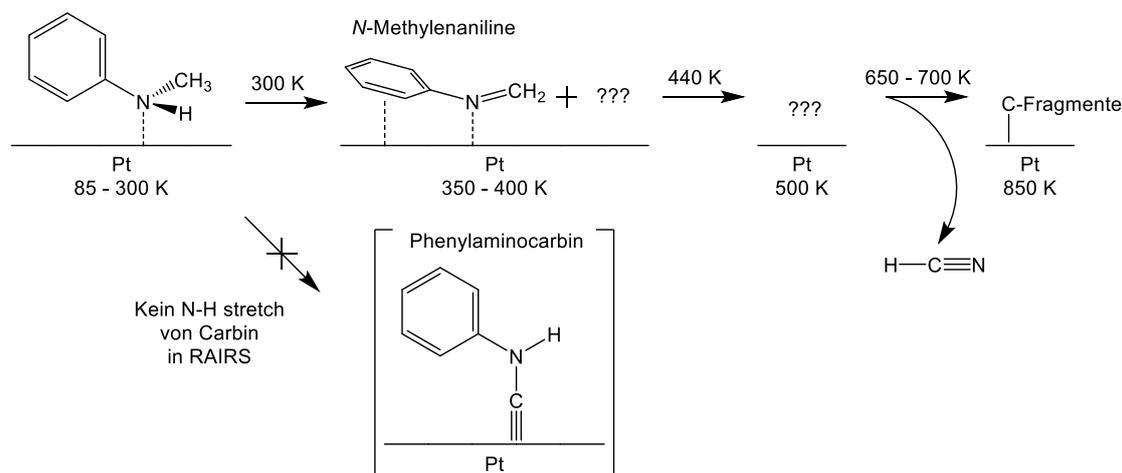


Abbildung 27: Angenommener Mechanismus der Zersetzung von NMA auf Pt(111)-Oberflächen. Dabei wird neben *N*-Methylenanilin eine weitere unbekannte Spezies angenommen, die keinerlei Signale im RAIRS aufweist. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[136]</sup>]

Statt der erwarteten Bildung eines Phenylaminocarbinadsorbates verhält sich NMA anders als die zuvor beschriebenen, kleineren Adsorbate (Abbildung 27): Auch NMA koordiniert bei 85 K über das freie Elektronenpaar der Aminogruppe auf die Oberfläche. Dabei wäre unter diesen Bedingungen eine Orientierung des Phenylrings parallel zur Oberfläche zu erwarten gewesen, diese tritt aber erst bei Temperaturen über 300 K auf. Ab 350 K ist für NMA, neben dem Signal einer C-N-Bindung ( $1239\text{ cm}^{-1}$ ), zusätzlich die Bande einer C=N-Bindung ( $1572\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtbar. Diese bildet sich gleichzeitig mit der Veränderung des N1s-Spektrums. Die zusätzlichen XPS-Daten wurden an einer anderen UHV-Kammer und auf einer anderen Pt(111)-Oberfläche durchgeführt. Wird bei  $T \leq 300\text{ K}$  nur ein Signal bei  $400.3\text{ eV}^*$  (Amin) gefunden, so liegen ab 350 K zwei N1s-Spezies bei  $400.1\text{ eV}^*$  und  $398.2\text{ eV}^*$  vor. Dabei wird erstere dem überlagerten Signal des Amins (*N*-Methylanilin) und eines Imins (*N*-Methylenanilin) zugeordnet, während die Zuordnung von letzterem als Nitril postuliert wurde. Die thermische Entwicklung der RAIRS- und XPS-Daten war in dieser Studie nicht deckungsgleich. Daher wird ein unbekanntes Adsorbat postuliert, das parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist und keinerlei Banden im RAIRS in der anderen UHV-Kammer aufweist.<sup>[136]</sup> Nach Wasserstoffdesorption bei 365 K, 440 K und 650 K kann dann für NMA die Entwicklung von Blausäure (700 K) beobachtet werden, wobei ein Kohlenstoffrückstand auf der Pt(111)-Oberfläche verbleibt.<sup>[136]</sup>

\* Die Bindungsenergien wurden vom Autor auf eine einheitliche Ladungskorrektur bei  $71.0\text{ eV}$  angepasst.

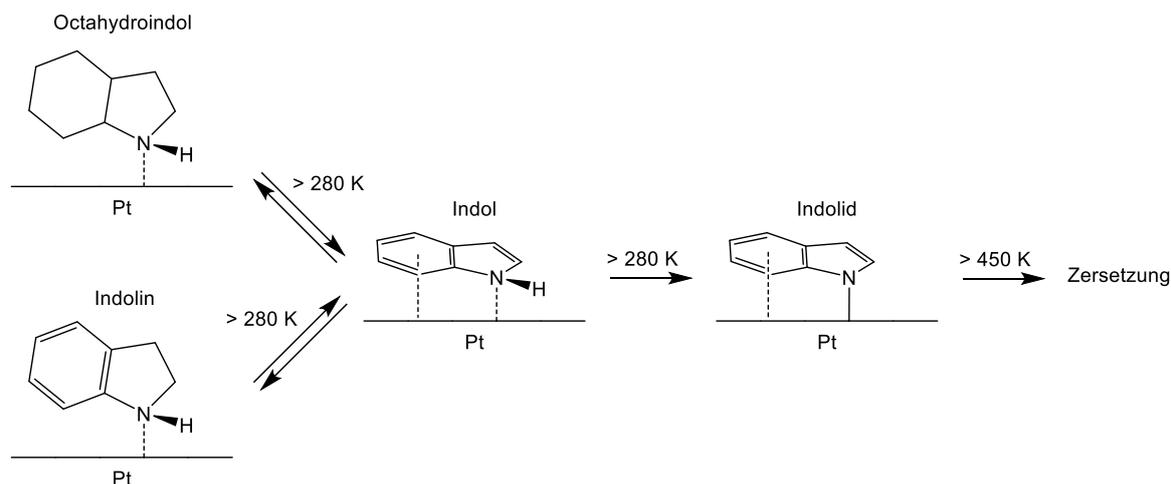


Abbildung 28: Dehydrierungsschritte bei der Zersetzung von Octahydroindol und Indolin auf Pt(111)-Oberflächen. Bei Temperaturen von über 280 K dehydrieren nahezu simultan das Kohlenstoffgerüst der Moleküle und das Stickstoffatom. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[139]</sup>]

Die Arbeitsgruppe um *Papp* hat auf ähnliche Weise die Reaktionen von Octahydroindol und Indolin auf der Platinoberfläche beobachtet (Abbildung 28) und mit Hilfe von XPS und TPD analysiert.<sup>[139]</sup> Zwischen 280 K und 320 K wird in beiden Fällen intermediär Indol auf der Oberfläche gebildet bevor Octahydroindol, Indolin und Indol sich zum Indolid umwandeln. Die Erkenntnisse wurden in XPS-Studien gewonnen, in denen individuelle Signale bei 399.5 eV (Octahydroindol bzw. Indolin), 399.0 eV (Indol) und 398.0 eV (Indolid) der Reaktionsnachverfolgung dienten. Eine Dehydrierung des Indols in die Ausgangsverbindungen ist möglich, für das Indolid jedoch nicht.

#### Tertiäre Amine

Als einfachstes tertiäres Amin wurde Trimethylamin auf Pt(111)-Oberflächen untersucht.<sup>[140]</sup> Auch für dieses Adsorbat kann eine Aminocarbinbildung mittels RAIRS, TPD und simulierten IR-Spektren (DFT) beobachtet werden. Dabei tritt eine markante C-N-Streckschwingung bei  $1507\text{ cm}^{-1}$  auf. Das Trimethylamin zersetzt sich auf Pt(111)-Oberflächen ab ca. 500 K zu Blausäure. Parallel zum TPD durchgeführte XPS-Messungen ergaben für Trimethylamin eine Bindungsenergie von  $400.4\text{ eV}^*$  und für das Dimethylaminocarbin von  $399.7\text{ eV}^*$ .<sup>[140]</sup>

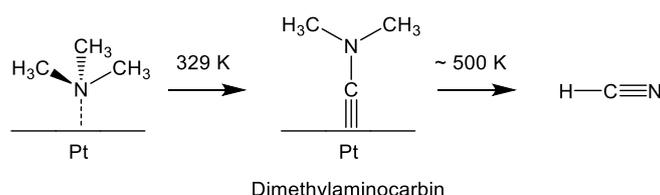


Abbildung 29: Thermische Zersetzung von Trimethylamin auf Pt(111)-Oberflächen. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[140]</sup>]

\* Die Bindungsenergien wurden vom Autor auf eine einheitliche Ladungskorrektur bei 71.0 eV angepasst.

Ein größeres tertiäres Amin stellt Dodecahydro-*N*-ethylcarbazol ( $H_{12}$ -NEC, Abbildung 30) dar.

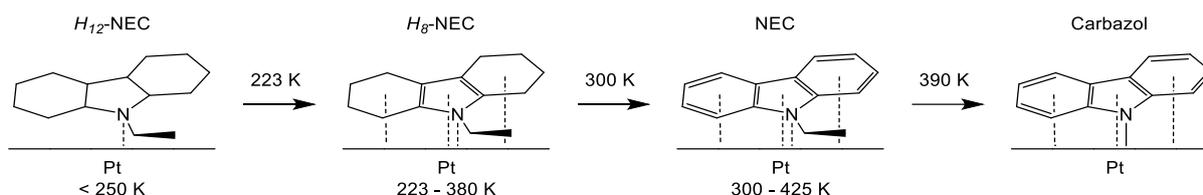


Abbildung 30: Zersetzung von Dodecahydro-*N*-ethylcarbazol ( $H_{12}$ -NEC) auf Pt(111)-Oberflächen und auf Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[141,142]</sup>]

Auf Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt  $H_{12}$ -NEC bei 150 K im XPS die N1s-Signale der Multilage (oder des partiell dehydrierten Octahydro-*N*-ethylcarbazols ( $H_8$ -NEC) der Monolage, 399.8 eV), der Monolage auf Platin ( $400.3 \pm 0.1$  eV) und der vermutlich protonierten Monolage auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $402.3$  eV).<sup>[141,142]</sup> Neben XPS wurde für diese Zuordnung RAIRS und Massenspektrometrie (MS) eingesetzt. Durch Erwärmen des Kristalls desorbiert die Multilage des Amins bei 225 K, während das XPS-Signal des Amins bis 425 K detektierbar ist. Zugleich kann eine sukzessive Dehydrierung der Adsorbate über das  $H_8$ -NEC im TPD und durch die IR-Signale der CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) und C=C-Streckschwingung ( $1542\text{ cm}^{-1}$ ) festgestellt werden. Dabei verschiebt sich das Intensitätsmaximum im C1s von  $285.2$  eV zu  $284.1$  eV.<sup>[142]</sup> Ab 300 K ist zusätzlich die Ausbildung eines weiteren Signals im XPS beobachtbar. Da  $H_{12}$ -NEC und  $H_8$ -NEC keine Methylgruppen an der Aminogruppe aufweisen, ist auch keine Ausbildung eines Aminocarbins möglich. Stattdessen bildet sich durch einen Bruch der C-N-Bindung an niedrig koordinierten Platinatomen und einhergehender Aromatisierung des Pyrrolrings ein Carbazol aus. Dessen Bindungsenergie liegt im N1s bei  $398.4 \pm 0.2$  eV.<sup>[141]</sup> Die Dealkylierungstemperatur verringert sich um 90 K, wenn auf der Platinoberfläche ein hoher Anteil niedrig-koordinierter Platinatome vorliegt.<sup>[141]</sup>

Ein Vergleich von  $H_{12}$ -NEC-Derivaten, bei denen die Länge der Alkylkette von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bis C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> variiert wurde, zeigte keinerlei Korrelation der Kettenlänge mit dem Dealkylierungsverhalten.<sup>[143]</sup>

#### Vergleich unterschiedlicher Amine

Die Arbeitsgruppe um *Cokoja* hat die Bindungsmodi von primären, sekundären und tertiären Aminen untersucht.<sup>[65]</sup> Dazu wurden ethylenglycolstabilisierte Nanopartikel nach einem Phasentransfer in einer organischen Lösung des entsprechenden Amins untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass der Phasentransfer von Octylamin und Dioctylamin sowohl bei hohem als auch niedrigem pH-Wert abläuft. Im Falle von Trioctylamin findet dieser aus alkalischem Milieu nur statt, wenn die Platinnanopartikeloberfläche zuvor mit Wasserstoff abgesättigt wurde. Dabei wurde der Phasentransfer visuell über das Einfärben der entsprechenden Phase durch die

Nanopartikel beobachtet. Neben der elektrostatischen Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche postulierten die Autoren daher einen neuen, zuvor in der Literatur nicht beschriebenen Adsorptionsmodus, bei dem das Adsorbat über ein Wasserstoffatom, welches vom Platin bereitgestellt wird, an die Oberfläche bindet (Abbildung 31, „H-gebunden“).<sup>[65]</sup> Anhaltspunkte dafür konnten in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gefunden werden. Zugleich gehen die Autoren davon aus, dass der klassische und oft auch durch Rechnungen beschriebene Bindungsmodus über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms auf die Oberfläche<sup>[131,132,142–146,133–137,139–141]</sup> unter vorliegenden Bedingungen nicht stattfindet.<sup>[65]</sup>

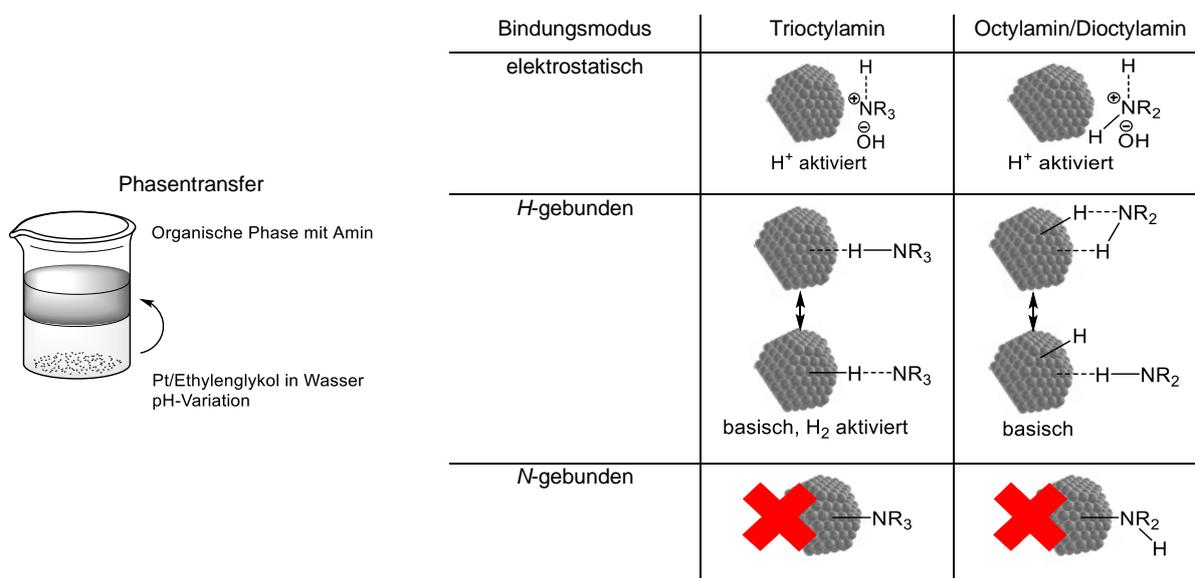


Abbildung 31: Postulierte Bindungsmodi für primäre, sekundäre und tertiäre Amine auf Platinanopartikeln. [Abbildung erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[65]</sup>]

### Untersuchung weiterer stickstoffhaltiger Verbindungen

Als nächstes soll die Chemie von *N*-Azopropan auf Pt(111)-Oberflächen vorgestellt werden. Dieses ist in der *trans*-Konfiguration thermodynamisch am stabilsten. Es wird aber angenommen, dass es bei der Adsorption auf der Platinoberfläche in die *cis*-Konfiguration wechselt. Die Vermutung wird anhand des IR-Signals der N=N-Streckschwingung ( $1510\text{ cm}^{-1}$ ) getroffen, da diese um  $40\text{ cm}^{-1}$  bis  $60\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Gasphasenreferenz rotverschoben ist. Die starke Signalverschiebung wird auf das Binden beider Stickstoffatome auf die Oberfläche zurückgeführt.<sup>[147]</sup> Bei geringen Bedeckungen ( $< 6.0\text{ L}$ ) zersetzt sich das Adsorbat vollständig auf der Oberfläche und desorbiert in Form von Wasserstoff ( $300\text{ K}$ ) und Blausäure ( $525\text{ K}$ ). Bei einer Bedeckung von etwa einer Monolage ( $10.0\text{ L}$ ) verhalten sich die Adsorbate anders. Mittels RAIRS können unterschiedliche Abbauprodukte des *N*-Azopropan ausgemacht werden, wobei zunächst die N=N-Doppelbindung hydriert und dann gespalten wird (Abbildung 32). Das entstehende Propylamid reagiert dann zunächst zu Propylimin, das mit einer C=N-Doppelbindung auf die Oberfläche bindet. Dieses tautomerisiert anschließend zum Vinylamid mit einer C=C-Doppelbindung (alle Schwingungsfrequenzen sind im Anhang Kapitel 9.3 aufgelistet).

Das  $\pi$ -Allylimin und die desorbierenden Moleküle Ethen, Methylamin und Blausäure sind die Endprodukte des Abbauprozesses.<sup>[147]</sup> Interessanterweise entstehen bei der Reaktion dieses Amins ohne Methyl- oder Ethylgruppe keinerlei Aminocarbine auf der Oberfläche.

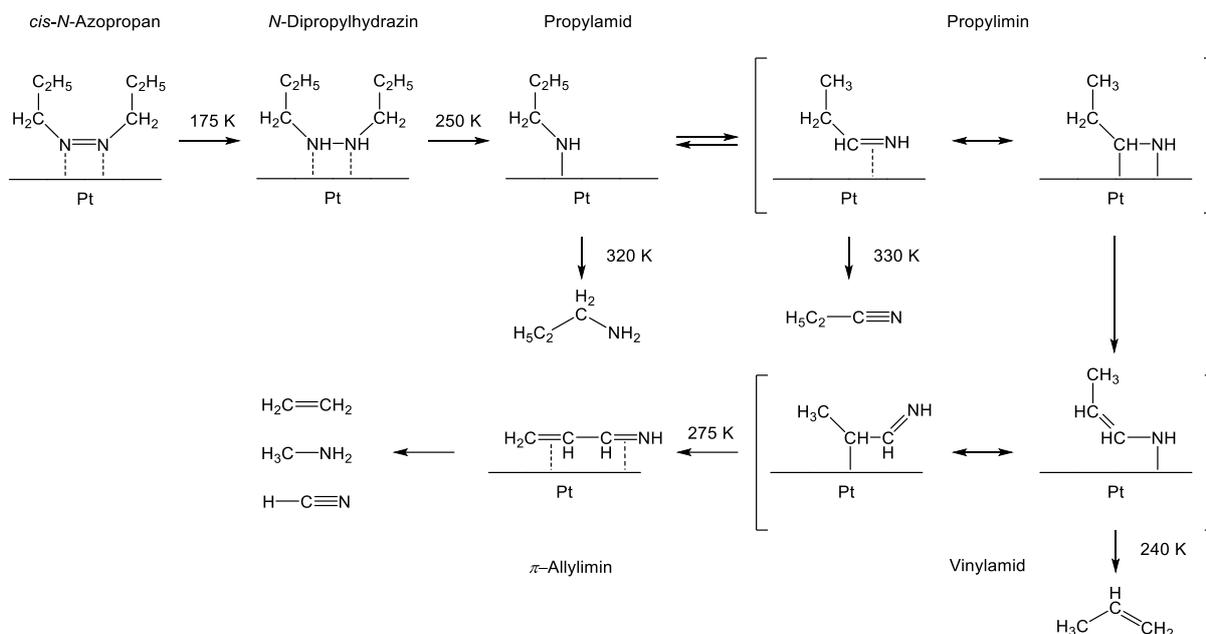


Abbildung 32: Vorgeschlagener Abbauweg von *N*-Azopropan auf Pt(111)-Oberflächen bei hoher Bedeckung (Monolage). Die Intermediate wurden anhand von RAIRS-Daten zugeordnet und massenspektrometrisch die Produkte Propylamin, Propionitril, Propen, Ethen, Blausäure und Methylamin detektiert. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[147]</sup>]

Für die Adsorption von Blausäure (HCN) auf Pt(111)-Oberflächen wurden zwei unterschiedliche Bindungsmodi mittels XPS bei 398.6 eV und 396.9 eV nachgewiesen (Abbildung 33). Ersteres ist mutmaßlich mittels freiem Elektronenpaar per  $\eta^1$ -Bindung auf die Oberfläche gebunden und desorbiert bei 373 K bis 445 K, während das letztere auch bei Temperaturen über 500 K stabil ist und durch Wasserstoffzugabe zu Aminomethylidyn hydriert werden kann (RAIRS).<sup>[134]</sup> Dabei wird angenommen, dass die Blausäure sich entweder parallel zur Oberfläche ausrichtet ( $\eta^2$ -Bindung) oder aber eine komplexe Struktur hoher Dichte aus Kohlenstoff und Stickstoff ausbildet, die nicht weiter untersucht werden kann.<sup>[145]</sup>

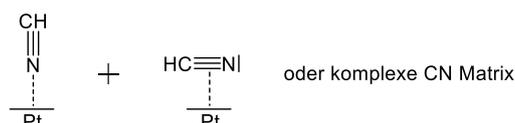


Abbildung 33: Bindungsmodi von Blausäure auf Pt(111)-Oberflächen nach Lindquist et al.. Die linke Spezies ist mittels des freien Elektronenpaares auf die Oberfläche gebunden und kann im N1s bei 398.6 eV bis 445 K detektiert werden, während die rechte Struktur bei 396.9 eV detektiert wurde und auch bei höheren Temperaturen nachgewiesen werden kann. [Schema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[145]</sup>]

Sexton und Avery untersuchten die Adsorption von Acetonitril auf Pt(111)-Oberflächen mit TPD und XPS.<sup>[148]</sup> Dieses bildet auf der Oberfläche eine  $\eta^2$ (C,N)-Bindung aus und desorbiert bis 240 K. Mittels TPD konnte jedoch eine weitere Spezies detektiert werden, die bis 340 K

stabil ist (Abbildung 34). Diese wird Acetonitrilmolekülen zugeordnet, die an einer Stufenkante angelagert sind und kein individuelles Signal in den XPS-Daten aufweisen. Eine Zersetzung der Adsorbate kann nicht beobachtet werden.<sup>[148]</sup>

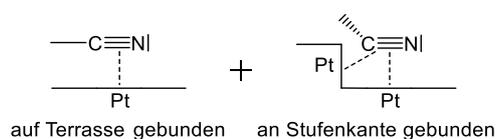


Abbildung 34: Bindungsmodi von Acetonitril auf Pt(111)-Oberflächen. Mittels TPD wurden individuelle Spezies an auf einer Terrasse und an einer Stufenkante identifiziert. [Schema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[148]</sup>]

#### Modell möglicher Reaktionen von Aminen auf Platinoberflächen - Zusammenfassung

Auf Grundlage der vorgestellten Literaturdaten kann eine generelle Tendenz für die Reaktion von Aminen auf Pt(111)-Oberflächen aufgestellt werden:

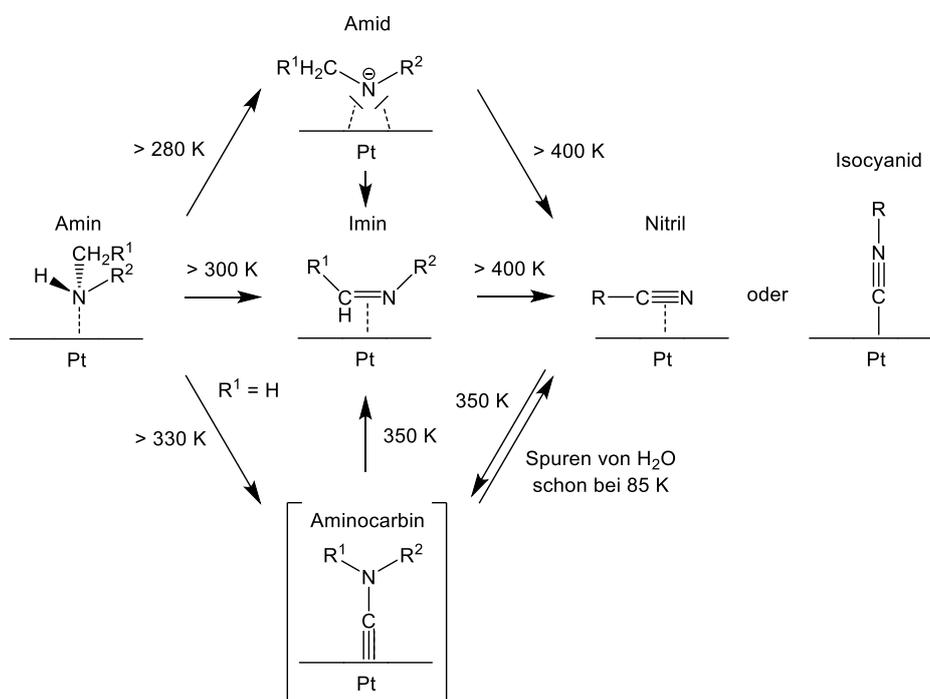


Abbildung 35: Übersicht möglicher Reaktionswege von Aminen auf Pt(111)-Oberflächen.

Eine Deprotonierung des Amins ist demnach ab 280 K möglich.<sup>[139]</sup> Sollte sich bei höheren Temperaturen ein Aminocarbon ausbilden ( $T > 330 \text{ K}$ )<sup>[137,140]</sup>, findet eine Umlagerung von Bindungen des Kohlenstoffatoms an das Stickstoffatom statt. Das geht einher mit einer Drehung des Moleküls auf der Oberfläche, sodass dieses als Aminocarbon über das Kohlenstoffatom auf die Oberfläche bindet (Abbildung 35).<sup>[137,140]</sup> Dieser Vorgang wird für Adsorbate beobachtet, die freie Methylgruppen am Stickstoff besitzen.<sup>[147]</sup> Sofern diese nicht durch Spuren von Feuchtigkeit im UHV zu Isocyaniden zersetzt werden,<sup>[138]</sup> lagern sich Aminocarbone bei 350 K um und bilden Imine auf der Pt(111)-Oberfläche aus.<sup>[138]</sup> In Fällen, in denen keine Aminocarbone auftraten, wird ab 300 K die direkte Ausbildung von Iminen beschrieben.<sup>[136,139,141–143,149]</sup>

Durch weitere Dehydrierung und Dealkylierung entstehen ab 400 K Nitrile auf der Platinoberfläche.<sup>[132–134,136,137,140,147]</sup>

## 3.6. XPS-Referenzen zu Stickstoff- und Kohlenstoffspezies

Für eine Zuordnung von XPS-Signalen zu einer chemischen Spezies sind eine umfangreiche Einordnung in systematische Studien der Literatur und eigene Referenzmessungen von Nöten. Auf Grundlage dieser Referenzdaten wird eine Zuordnung der XPS-Daten von stickstoffhaltigen Oberflächenspezies auf Platinfilmen und -nanopartikeln möglich.

Tabelle 1 zeigt XPS-Daten im Bindungsenergiebereich des N1s, die aus der Literatur in Kapitel 3.5 entnommen wurden. Die Tabelle wurde durch zusätzliche Referenzen erweitert: Für Dodecylamin (DDA) auf geträgerten Goldnanopartikeln (Tabelle 1 und Abbildung 44) wird ein einzelnes Signal im N1s bei 400.3 eV gemessen. Porphyrinringe auf Ag(111)-Oberflächen weisen für die Stickstoffsignale des Pyrrolesegments (400.1 eV) und Iminsegments (398.1 eV) individuelle chemische Verschiebungen auf.<sup>[150]</sup> Mit der Inkultation von Cobalt wird die Dehydrierung der Aminogruppen zu Amidogruppen initiiert. Diese Spezies ruft im XPS ein Signal bei 398.8 eV hervor (Tabelle 2).<sup>[150]</sup> Es bildet sich ein Porphyrindianion mit einer Ladung von 0.5 Elektronen pro Stickstoffatom aus, ein lokalisiertes Amid oder Imid konnte jedoch nicht beobachtet werden.<sup>[150]</sup>

Bei der Untersuchung von Indol und seinen Derivaten zeigen die Resultate einen entgegengesetzten Trend: Die chemische Verschiebung von Indol (C=N-H, 399.0 eV) liegt dort höher als die des angenommenen Indolides (C=N<sup>-</sup>, 398.0 eV). Diese über das Adsorbat delokalisierten Ladungen lassen sich demnach schwer in einen generellen Trend einordnen. Ein Argument für diese Beobachtung ist die Differenz der Elektronegativität nach *Pauling* (EN). Zwischen Wasserstoff (EN = 2.2) und Platin (EN = 2.2) ist dabei keine signifikante Differenz beschreibbar. Eine veränderte Bindungssituation des Stickstoffs auf Platin modifiziert die jeweilige Elektronendichte auf Grundlage dieses Modells nur geringfügig.<sup>[151]</sup>

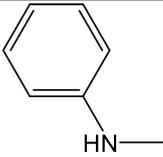
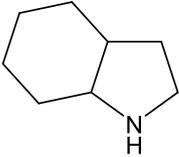
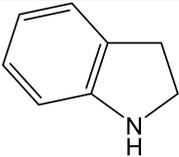
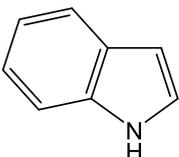
Bei einer XPS-Untersuchung der Ammoniakoxidation wurde außerdem atomarer Stickstoff auf Pt(553)-Oberflächen bei 397.6 eV nachgewiesen.<sup>[152]</sup>

Es kann eine Einteilung von Stickstoffsignalen in XPS-Daten getroffen werden: Während Ammoniumsignale bei über 401.0 eV<sup>[139]</sup> beobachtet werden, lassen sich Amine in einem breiten Bereich zwischen 400.4 eV<sup>[140]</sup> und 399.4 eV<sup>[135]</sup> finden. Wie in Kapitel 3.5 diskutiert, liegen diese Amine bei Raumtemperatur oftmals deprotoniert vor.<sup>[139]</sup> Aminocarbine weisen eine Bindungsenergie von 399.7 eV<sup>[140]</sup> auf und existieren damit im gleichen Bindungsenergiebereich wie die Amine. Heterocyclische Iminogruppen sind zwischen 399.0 eV<sup>[139]</sup> und 398.0 eV<sup>[139]</sup> (deprotoniert) auffindbar, während atomarer Stickstoff (397.6 eV<sup>[152]</sup>) und Nitrile (397.0 eV<sup>[148]</sup>)

### 3.6. XPS-Referenzen zu Stickstoff- und Kohlenstoffspezies

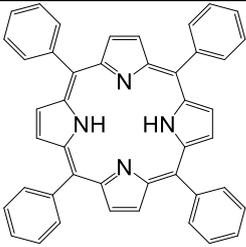
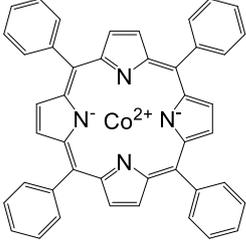
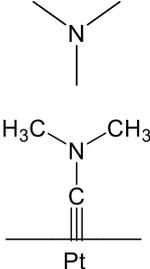
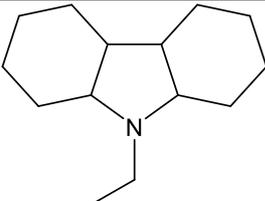
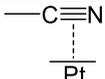
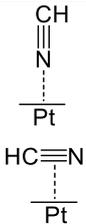
bei Raumtemperatur auf einer Platinoberfläche geringere chemische Verschiebungen zeigen. Abbildung 36 zeigt anschaulich eine grobe Einteilung der unterschiedlichen Stickstoffspezies in einem exemplarischen Spektrum von DDA auf 90 nm Platin.

Tabelle 1: XPS-Signalpositionen von möglichen Stickstoffspezies des N1s aus der Literatur Teil 1. Alle Werte wurden von dem jeweils angegebenen Standard auf die Kalibration von Pt<sup>0</sup> auf 71.0 eV korrigiert.

| Name                           | Strukturformel  | Oberflächenspezies  | Bindungsenergie N1s              | Quelle        |
|--------------------------------|---|---|----------------------------------|---------------|
| 3.5 nm Au/DDA auf P25          | $n\text{-H}_{25}\text{C}_{12}\text{NH}_2$   | Primäres Amin   | 400.3 eV                         | Kapitel 5.1.1 |
| 4-Aminophenol/Pt(111)          |    | Primäres Amin<br>Oligomer ( <i>p</i> -Phenylendiamin- oder <i>p</i> -Phenylendiiminderivat) | 399.4 eV<br>397.8 eV             | [135]         |
| <i>N</i> -Methylanilin/Pt(111) |    | Sekundäres Amin<br>„Imin (ab 300 K)“<br>„nicht identifizierbare Spezies“                    | 400.3 eV<br>400.1 eV<br>398.2 eV | [136]         |
| Octahydroindol/Pt(111)         |   | Ammonium<br>(durch Feuchtigkeit gebildet)<br><br>Sekundäres Amin                            | 401.0 eV<br><br>399.5 eV         | [139]         |
| Indolin/Pt(111)                |  | Sekundäres Amin   | 399.5 eV                         | [139]         |
| Indol/Pt(111)                  |  | Heterocyclisches Imin<br><br>Deprotoniertes, heterocyclisches Imin (Indolid)                | 399.0 eV<br><br>398.0 eV         | [139]         |

### 3.6. XPS-Referenzen zu Stickstoff- und Kohlenstoffspezies

Tabelle 2: XPS-Signalpositionen von möglichen Stickstoffspezies des N1s aus der Literatur Teil 2. Alle Werte wurden von dem jeweils angegebenen Standard auf die Kalibration von Pt<sup>0</sup> auf 71.0 eV korrigiert.

| Name   | Strukturformel  | Oberflächenspezies  | Bindungsenergie N1s                          | Quelle    |
|--|---|---|--|-----------|
| Tetraphenylporphyrin/Ag(111)   |    | Sekundäres Amin<br>Porphyrinring  | 400.1 eV                                     | [150]     |
|  |   | Heterocyclisches Imin<br>Porphyrinring  | 398.1 eV                                     |           |
| Co(II)-Tetraphenylporphyrin/Ag(111)  |    | Porphyrindianion  | 398.8 eV                                     | [150]     |
| Trimethylamin/Pt(111)  |   | Tertiäres Amin  | 400.4 eV                                     | [140]     |
|  |   | Dimethylaminocarbon   | 399.7 eV                                     |           |
| <i>H</i> <sub>12</sub> - <i>N</i> -Ethylcarbazol/Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | Amin auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Amin (Multilage)<br>Amin (Monolage)<br>„Zersetzungsprodukte“ | 402.3 eV<br>399.8 eV<br>400.2 eV<br>398.6 eV | [141]     |
| N/Pt(533)  |  | Atomar adsorbierter Stickstoff  | 397.6 eV                                     | [152]     |
| Acetonitril/Pt(111)  |  | η <sup>2</sup> gebunden<br>(Monolage)   | 397.0 eV (Monolage)<br>399.9 eV (Multilage)  | [148]     |
| HC≡N/Pt(111)   |  | HC≡N<br>(bis ~440 K existent)   | 398.6 eV                                     | [145]     |
|  |   | Mutmaßlich parallel zur Oberfläche adsorbiert.  | 396.9 eV                                     | [145,152] |

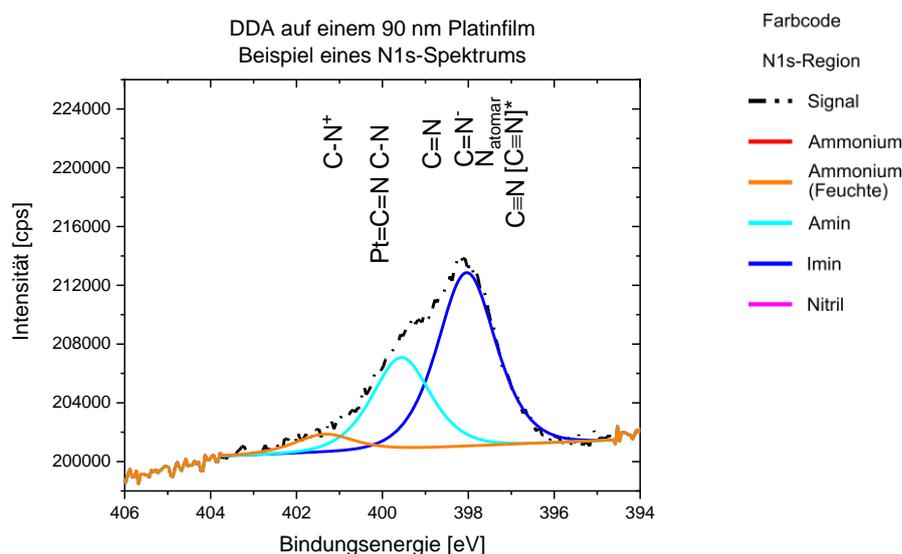


Abbildung 36: Übersicht der chemischen Verschiebung unterschiedlicher Spezies im N1s. Da die exakte Bindungsenergie stark von der individuellen chemischen Umgebung und Ladungseffekten variieren kann, soll hier nur eine Abschätzung gegeben werden. Zusätzlich gezeigt ist das N1s-Spektrum von DDA auf einem 90 nm Platinfilm (Kapitel 5.1.3.2).

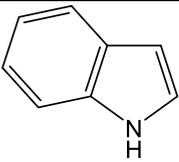
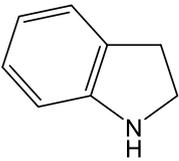
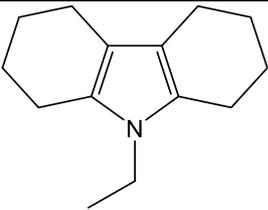
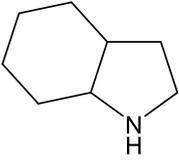
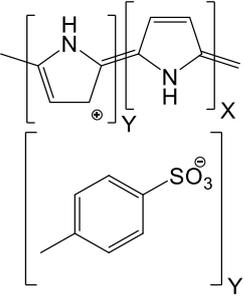
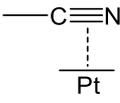
Für ein C1s-Spektrum lassen sich in der Referenzmessung von geträgerten Au/DDA-Nanopartikeln Signale bei 285.5 eV und 287.0 eV (Tabelle 3 und Abbildung 44) eindeutig den Aminen auf der Goldoberfläche zuschreiben.<sup>[139]</sup> Darüber hinaus gibt es, je nach Qualität der Spektren, die Möglichkeit Olefingruppen (~284.3 eV) separat vom Alkylsignal zuzuordnen.<sup>[139,143]</sup> Im Laufe dieser Arbeit zeigt sich jedoch, dass diese Zuordnung der Kohlenstoffspezies starken Schwankungen in den Bindungsenergien unterliegt. Da auch Aufladungseffekte trotz Ladungskompensation zu größeren Verschiebungen führen können, sind diese Bindungsenergieänderungen nicht eindeutig diskutierbar.

Es ist darauf hinzuweisen, dass sich der Bereich der zu erwartenden chemischen Verschiebung von Kohlenstoff in Nachbarschaft zu einem Sauerstoffatom (C-O) mit einer Signallage von ~286.2 eV befindet.<sup>[153]</sup> Durch die Aufladungseffekte kann sich die Bindungsenergie des detektierten C-N-Kohlenstoffs mit diesem Bereich überlagern. Signale mit Bindungsenergien von 287.7 eV und höher stammen von Carbonyl- (C=O) und Carboxylatgruppen (O-C=O), wohingegen CO adsorbiert auf Pt/TiO<sub>2</sub> eine Bindungsenergie von 287.4 eV aufweist.<sup>[153,154]</sup>

Für den Kohlenstoff einer heterocyclischen Iminogruppe (C=N) konnte in der Literatur kein Unterschied zur Bindungsenergie eines aromatischen Kohlenstoffs gefunden werden (284.1 eV, 284.5 eV).<sup>[139,143,153]</sup> Ein Signal bei dieser Bindungsenergie wird daher als sp<sup>2</sup>-hybridisierter Kohlenstoff zusammengefasst. Eine Definition von festen Bindungsenergiebereichen, bei denen von sp<sup>3</sup>- oder sp<sup>2</sup>-Hybridisierung ausgegangen werden kann, ist allerdings nicht möglich, da sich die Werte im Rahmen dieser Arbeit teilweise stark verschoben haben.

### 3.6. XPS-Referenzen zu Stickstoff- und Kohlenstoffspezies

Tabelle 3: Zuordnung möglicher Signale im C1s anhand von Referenzen und Literaturdaten. Alle Werte wurden von dem jeweils angegebenen Standard auf die Kalibration von Pt<sup>0</sup> auf 71.0 eV korrigiert.

| Name   | Formel  | Kohlenstoffspezies  | Bindungsenergie C1s  | Quelle        |
|--|---|---|--|---------------|
| Indol/Pt(111)                                      |    | C=N nicht von C=C unterscheidbar, sp <sup>2</sup> -Hybridisierung | 284.5 eV   | [139]         |
| Indolin/Pt(111)                                    |    | (wird ab 330 K zum Indol und zum Indolid)                         | 284.3 eV (aromatischer Ring);<br>285.4 eV (Kohlenstoff in Bindung zu Stickstoff) | [139]         |
| H <sub>5</sub> -N-Ethylcarbazol/Pt(111)            |    | C=N nicht von C=C unterscheidbar, sp <sup>2</sup> -Hybridisierung | 284.1 eV   | [143]         |
| Octahydroindol/Pt(111)                             |   | T ≤ 150 K; Dehydrierung zum Indolin und Indol)                    | 284.9 eV +<br>285.4 eV (Kohlenstoff in Bindung zu Stickstoff)                    | [139]         |
| 3.5 nm Au/DDA auf P25                              | n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -NH <sub>2</sub>                                  | Alkylkette<br>α-Position C-Atom                                   | 285.5 eV<br>287.0 eV   | Kapitel 5.1.1 |
| CO/Pt/TiO <sub>2</sub>                             |  | Über Kohlenstoffatom auf Platin gebunden                          | ~287.4 eV  | [154]         |
| Polypyrrol in p-Toluolsulfonsäure + O <sub>3</sub> |  | C=O<br>(Nach O <sub>3</sub> Behandlung)                           | 287.7 eV   | [153]         |
|  |   | O-C=O<br>(Nach O <sub>3</sub> Behandlung)                         | 288.6 eV   | [153]         |
| Acetonitril/Pt(111)                                |  | η <sup>2</sup> -gebunden<br>(Monolage)                            | 284.3 eV (Monolage)<br>286.5 eV (Multilage)                                      | [148]         |

Für Nitrile (C≡N) unterscheidet sich die chemische Verschiebung der Multilage (286.5 eV) und der Monolage (284.3 eV) des Adsorbats im C1s.<sup>[148]</sup> Dabei wird deutlich, dass für die stickstoffhaltigen Kopplungsgruppen die chemische Verschiebung nicht mit der Oxidationsstufe des Kohlenstoffs einhergeht. Dies ist mit den unterschiedlichen Bindungsmodi der Gruppen auf

### 3.7. CO – Sensormolekül für Adsorptionsplätze auf Platin

der Oberfläche zu erklären, wie das Beispiel des Acetonitrils belegt.<sup>[148]</sup> Abbildung 37 zeigt eine Zusammenfassung der Bindungsenergien unterschiedlicher Kohlenstoffspezies.

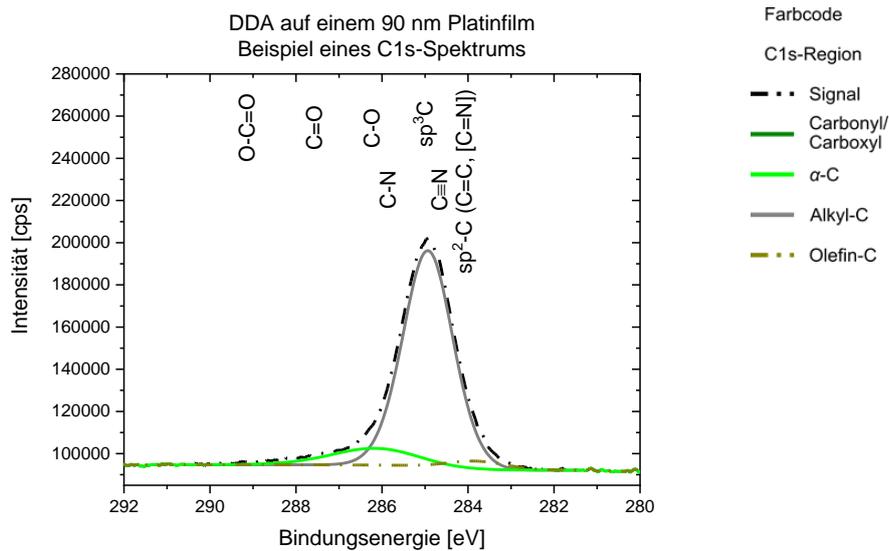


Abbildung 37: Übersicht der chemischen Verschiebung unterschiedlicher Spezies im C1s. Da die exakte Bindungsenergie stark von der individuellen chemischen Umgebung und Ladungseffekten variieren kann, soll hier nur eine Abschätzung gegeben werden. Zusätzlich wird das C1s-Spektrum von DDA auf einem 90 nm Platinfilm (Kapitel 5.1.3.2) gezeigt.

### 3.7. CO – Sensormolekül für Adsorptionsplätze auf Platin

Im Bereich der Oberflächenanalytik ist CO ein üblicherweise verwendetes Sensormolekül zur Charakterisierung von Adsorptionsplätzen.<sup>[101,155–158]</sup> Nach dem *Blyholder*-Modell bindet CO über das freie Elektronenpaar des Kohlenstoffs auf die Oberfläche.<sup>[159]</sup> Zugleich wird aber auch eine Rückbindung durch die Elektronen der Oberfläche in die antibindenden  $\pi$ -Orbitale der C-O-Dreifachbindung ausgebildet.<sup>[159]</sup> Die Stärke dieser Rückbindung sorgt für eine Schwächung der C-O-Bindung, die sehr sensitiv IR-spektroskopisch nachverfolgt werden kann.<sup>[159]</sup> Abbildung 38 zeigt drei Beispiele für die Adsorption von CO auf einem Platinnanopartikel und die Auswirkungen auf die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  der Bande im IR-Spektrum.

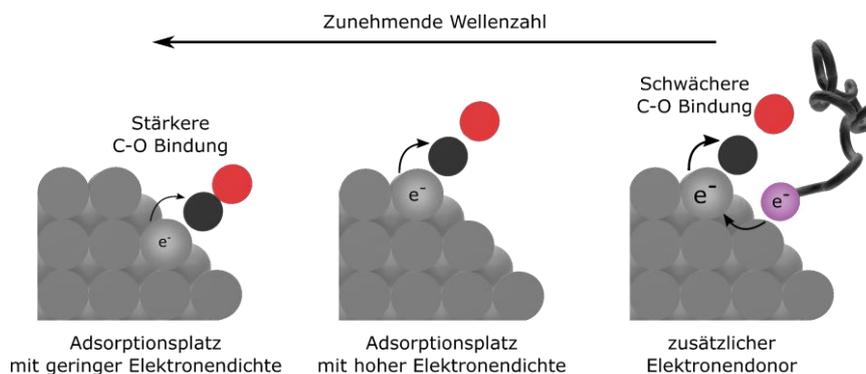


Abbildung 38: Schematische Darstellung der Auswirkung unterschiedlicher Elektronendichten an einer Platinoberfläche auf die C-O-Bindung und damit auf die Wellenzahl der C-O-Streckschwingung von CO. In Grau ist der Querschnitt durch eine Platinoberfläche dargestellt, während in Schwarz Kohlenstoff, in Rot Sauerstoff und in Violett der Stickstoff des Amins dargestellt sind.

Damit bietet die Analyse der CO-Bindungsstärke auf einer Oberfläche eine hervorragende Möglichkeit der Beschreibung des elektronischen Zustands der Adsorptionsplätze (Oxidationszahl) und der chemischen Umgebung des Adsorbates durch IR-Spektroskopie.<sup>[101,155,156,158,160]</sup>

Tabelle 4: Eine Literaturübersicht über die Einteilung der DRIFTS-Banden von CO auf geträgerten Platinnanopartikeln. [Daten aus der Literatur<sup>[101,156,157,161–167]</sup> entnommen] Die Farbenzuordnung der einzelnen Atome in der Darstellung lautet wie folgt: Rot – Sauerstoff, schwarz – Kohlenstoff, grau – elementares Platin, hellgrau – oxidiertes Platin, weiß – oxidisches Trägermaterial.

| CO-Adsorptionsplatz   | Wellenzahl $\tilde{\nu}$    | Darstellung | CO-Adsorptionsplatz   | Wellenzahl $\tilde{\nu}$   | Darstellung |
|---|-----------------------------|-------------|---|----------------------------|-------------|
| Oxid  | $>2150 \text{ cm}^{-1}$     |             | Gut koordinierte Platinatome (8- und 9-fach koordiniert, WC)    | 2098-2080 $\text{cm}^{-1}$ |             |
| Oxidiertes Platin   | $\sim 2120 \text{ cm}^{-1}$ |             | Unterkoordinierte Platinatome (6- und 7-fach koordiniert, UC)   | 2075-2060 $\text{cm}^{-1}$ |             |
| Isolierte, einzelne Platinatome (z. B. auf $\text{TiO}_2$ ) | $\sim 2112 \text{ cm}^{-1}$ |             | Stark unterkoordinierte Platinatome (<6-fach koordinierte, HUC) | 2055-2000 $\text{cm}^{-1}$ |             |

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht unterschiedlicher Adsorptionsplätze auf denen CO im Falle von geträgerten Platinkatalysatoren vorliegen kann und die daraus resultierende Wellenzahl im IR-Spektrum. Es kann typischerweise eine Einteilung der CO-Bindung zum oxidischen Träger, zu Platin in hoher Oxidationszahl ( $\tilde{\nu} > 2150 \text{ cm}^{-1}$ ) oder zu Platin in niedriger positiver Oxidationszahl ( $\tilde{\nu} \sim 2120\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ ) erfolgen. Weiterhin ist die Unterscheidung der Adsorption von CO möglich, dass linear auf  $\text{Pt}^0$ -Adsorptionsplätzen ( $\tilde{\nu} \sim 2100\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ ) und verbrückend auf  $\text{Pt}^0$ -Atomen ( $\tilde{\nu} < 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) gebunden ist.<sup>[101,156,157,161–164]</sup> Darüber hinaus kann für die linear auf Platinplätzen adsorbierten CO-Moleküle detaillierter differenziert werden. Die Adsorption des CO auf gut koordinierten Platinatomen, die von 8 oder 9 weiteren Atomen im Kristall umgeben sind, (engl.: *well-coordinated*, WC,  $\tilde{\nu} \sim 2098\text{-}2080 \text{ cm}^{-1}$ ) kann von der Adsorption auf unterkoordinierten Platinatomen (engl.: *under-coordinated*, UC,  $\tilde{\nu} \sim 2075\text{-}2060 \text{ cm}^{-1}$ ) und stark unterkoordinierten Platinatomen (engl. *highly under-coordinated*, HUC,  $\tilde{\nu} \sim 2055\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ ) unterschieden werden.<sup>[157,165–168]</sup>

In dieser Arbeit wird die Untersuchung der Adsorptionsplätze allein anhand der linear adsorbierten CO-Moleküle diskutiert werden, da die verbrückend adsorbierten CO-Adsorbate eine geringere Intensität zeigen.

In den durchgeführten DRIFTS-Studien unterliegen die gemessenen Wellenzahlen dem elektronischen Einfluss von koadsorbierten Aminen (Abbildung 38).<sup>[28]</sup> Auch die Polarisierung der Adsorbate durch Erzeugung eines externen elektrischen Feldes und adsorbatinduzierte Dipol-

Dipol-Kopplungen können eine Verschiebung der Wellenzahlen bis  $35 \text{ cm}^{-1}$  zur Folge haben.<sup>[169–172]</sup> In letzterem Fall wurde zudem ein Transfer der Signalintensität von CO auf UC- und HUC-Adsorptionsplätzen in die Bande von CO auf WC-Plätzen beobachtet.<sup>[166,167,173]</sup> Durch die raue Oberfläche der kleinen Nanopartikel mit sehr kleinen Terrassen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass keine Ensembleschwingung auftritt und dieser Effekt damit als vernachlässigbar angesehen werden kann.<sup>[157,168]</sup>

Außerdem sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Extinktionskoeffizienten der individuellen Adsorptionsplätze unterschiedlich sind, was eine Quantifizierung der Adsorbatkonzentrationen oder -anteilen erschwert. Für detailliertere Informationen sei auf die Literatur verwiesen.<sup>[157,166,167]</sup>

## 4. Experimentelle Arbeiten

Es wurden nanostrukturierte Materialien hergestellt, die sich in drei Klassen einteilen lassen. Entsprechend wird im Folgenden zunächst die Erzeugung von Platinfilmen und deren Beschichtung mit Aminen beschrieben (Kapitel 4.1), woran sich die Synthese von kolloidalen Platinkernen (Kapitel 4.2) und Platinnanopartikeln, die in einem Wachstumsprozess vergrößert wurden, (Kapitel 4.3) anschließt. Nach Vorschriften zur Oberflächenmodifikation dieser Nanopartikel (Kapitel 4.4) wird die Aufbringung der Nanopartikel auf ein oxidisches Trägermaterial beschrieben (Kapitel 4.5), was den vollständigen heterogenen Katalysator darstellt. Die Durchführung katalytischer Reaktionen wird in Kapitel 4.6 vorgestellt.

### 4.1. Herstellung von dünnen Platinfilmen und Filmbeschichtung mit Aminen

Ein Siliziumwafer wurde nacheinander mit Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad für je mindestens 5 min gereinigt und anschließend getrocknet. Danach wurde dieser in einem *Bal-Tec Sputter Coater (SCD 005)* mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (engl.: *physical vapor deposition*, PVD) in Argonatmosphäre mit Platin bedampft.<sup>[48]</sup> Die Dicke des Films ließ sich mit einer Quarzmikrowaage einstellen und wird bei jedem Datensatz individuell angegeben.



Abbildung 39: *Sputter Coater Bal-Tec SCD 005* der Elektronenmikroskopie an der *Universität Oldenburg*.

Diese Filme wurden zügig mit den flüssigen oder gelösten Liganden benetzt. Im Falle von flüssigen Aminen wurden diese tropfenweise auf den Film gegeben und überschüssiges Amin mit vermindertem Druck entfernt. Im Falle von festen Aminen und DDAB wurden diese zuerst in Toluol (bzw. Chloroform beim Einsatz von TPMA) gelöst, auf den Film aufgetropft und nach mindestens 30 min der Überschuss an Amin durch exzessives Spülen mit Aceton entfernt. Eine Messung im XPS geschah erst nach Lagerung der Probe im Vakuum ( $p < 5 \cdot 10^{-8}$  mbar)

## 4.2. Synthese von kolloidalen Platinkeimpartikeln (~1.5 nm)

---

für mindestens 12 h. Damit sollte sichergestellt werden, dass die Multilage Amin bestmöglich von der Oberfläche entfernt werden konnte.

Es wird davon ausgegangen, dass der elektronische Einfluss des Substrates ab einer Platinbedeckung von einer Monolage (~0.23 nm) stark abnimmt.<sup>[14]</sup> Mit einer Filmdicke von meist 90 nm wird gewährleistet, dass die verwendeten Siliziumwafer bei keinem der verwendeten Filme einen Einfluss auf die Eigenschaften der Platinoberfläche haben.

## 4.2. Synthese von kolloidalen Platinkeimpartikeln (~1.5 nm)

Die 1.5 nm Platinnanopartikel lassen sich durch eine etablierte Synthesevorschrift auf Grundlage der Arbeiten von *Jana* und *Peng*, sowie *Osmić* et al. bei Raumtemperatur und an Luft herstellen.<sup>[35,63]</sup> Auf diesen Arbeiten beruht ebenso die Entwicklung einer Synthesevorschrift für Pt/Ni-Nanopartikel, die im Anhang (Kapitel 9.2) vorgestellt wird.

Dafür wurde zunächst durch Zugabe eines Liganden (Tabelle 5) in eine Suspension von Platin(IV)chlorid (0.025 mmol, 8.5 mg) in 2.50 ml Toluol eine Präkursorlösung hergestellt.

Tabelle 5: Einwaagen der zur Nanopartikelsynthese genutzten Liganden nach Literatur.<sup>[35]</sup>

| Verbindung                      | Abkürzung | Stoffmenge [mmol] | Masse [mg] | Volumen [ml] |
|---------------------------------|-----------|-------------------|------------|--------------|
| Didodecyldimethylammoniumbromid | DDAB      | 1.000             | 463.0      | -            |
| Dodecylamin                     | DDA       | 1.000             | 185.4      | -            |
| Oleylamin                       | OA        | 1.000             | 405.9      | 0.33         |

Diese wurde in einem 25 ml Rundkolben gerührt. Mittels Stoßinjektion wurde dann eine Reduktionslösung, bestehend aus Tetrabutylammoniumborhydrid (TBAB, 0.100 mmol, 25.0 mg) und Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB, 0.100 mmol, 46.3 mg) in 1.00 ml Toluol, zugegeben. Nach wenigen Minuten waren eine leichte Gasentwicklung und ein Farbumschlag von gelb nach schwarz zu beobachten. Spätestens 1 h nach Einleiten der Reaktion ist diese bei dem Einsatz von Aminen abgeschlossen.<sup>[35]</sup> Im Falle der DDAB-stabilisierten Nanopartikel wurden diese nun zusätzlich für 15 min auf 50 °C erhitzt um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Anschließend wurde jede Lösung mit dem vierfachen Volumen Methanol versetzt und mit einer Zentrifuge des Typs *Heraeus Multifuge 1* (für Nanopartikel zur weiteren Verarbeitung; 3500 rpm, 2561 x g, 10 min) oder *Eppendorf Centrifuge 5413* (für Proben zur Analyse; 11500 rpm, 8800 x g, 10 min) die Waschlösung (Zentrifugenüberstand) abgetrennt. Um eine Probenpräparation für die Analytik durchführen zu können, wurde der getrocknete Zentrifugenrückstand in *n*-Hexan gelöst. Sollten die Nanopartikel stattdessen als Wachstumskeime für größere Nanopartikel eingesetzt werden, so wurden diese in Toluol gelöst (Kapitel 4.3).

### 4.3. Keimwachstum kolloidaler Platinnanopartikel

Größere kolloidale Nanopartikel können über einen Prozess hergestellt werden, bei dem die 1.5 nm Nanopartikel als Kristallisationskeime für die Anlagerung weiterer Monomere dienen.<sup>[174]</sup>

Konkret lassen sich die Nanopartikel von ca. 3.5 nm Größe herstellen, indem ein Ansatz der 1.5 nm Platinpartikel in 2.00 ml Toluol gelöst wird. Hiervon wird 1.00 ml in einem 250 ml Rundkolben mit Toluol weiter auf 50.00 ml verdünnt. Zu der Keimlösung werden dann unter Verwendung einer Spritzenpumpe zusätzliche Präkursor- und Reduktionslösung über 100 min bei Raumtemperatur zugegeben. Durch diesen Vorgang konnten sowohl DDA-, als auch OA-stabilisierte Platinnanopartikel hergestellt werden, wobei jeweils der gleiche Ligand bei den Keimpartikeln, wie auch beim Wachstumsprozess eingesetzt wurde. In Tabelle 6 sind die verwendeten Einwaagen aufgelistet, die jeweils bis zu einem Volumen von 10.00 ml mit Toluol aufgefüllt wurden.

Tabelle 6: Zur Synthese der 3.5 nm Platinnanopartikel verwendete Reaktionslösungen. Die Einwaagen wurden dabei jeweils mit Toluol bis zu einem Gesamtvolumen von 10.00 ml aufgefüllt.

| Lösung              | Komponente        | Stoffmenge [mmol] | Masse [mg] | Volumen [ml] |
|---------------------|-------------------|-------------------|------------|--------------|
| DDA-Präkursorlösung | PtCl <sub>4</sub> | 0.020             | 68.0       | -            |
|                     | DDA               | 8.000             | 1483.2     | -            |
| OA-Präkursorlösung  | PtCl <sub>4</sub> | 0.020             | 68.0       | -            |
|                     | OA                | 8.000             | 3247.2     | 2.640        |
| Reduktionslösung    | TBAB              | 8.000             | 200.0      | -            |
|                     | DDAB              | 8.000             | 370.4      | -            |

30 min nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung analog zur Synthese der 1.5 nm Platinpartikel mit dem vierfachen Volumen Methanol versetzt und zentrifugiert (*Heraeus Multifuge 1*, 3500 rpm, 2561 x g, 10 min). Auch diese Partikel wurden für die weitere Verwendung in Toluol bzw. *n*-Hexan gelöst.

### 4.4. Oberflächenmodifikation von Platinnanopartikeln

Oberflächenadsorbate eines Katalysators, die nicht selber an der Reaktion beteiligt sind, können als Spektator, Promoter oder Katalysatorgift fungieren.<sup>[13,175]</sup> Dadurch werden auch die katalytischen Eigenschaften von Platinnanopartikeln signifikant beeinflusst. Ziel der Oberflächenmodifikation kann sein, Rückstände der Synthese zu entfernen, die Adsorbatdichte zu erhöhen oder einen Liganden auf der Oberfläche zu ersetzen. Im Folgenden soll durch zwei unterschiedliche Verfahren die Zusammensetzung der Adsorbate für die kolloidalen Platinnanopartikel modifiziert werden:

Durch Heizen der Nanopartikel in einem Lösungsmittel (Kapitel 4.4.1) kann neben der Desorption von Adsorbaten die Morphologie und die Größenverteilung von Nanopartikeln beeinflusst werden. Weiterhin soll dabei die thermische Stabilität der Nanopartikel in Lösung analysiert werden.

Durch einen Ligandenaustausch (Kapitel 4.4.2) hingegen können die adsorbierten Moleküle an der Platinoberfläche ausgetauscht werden. Dabei können zusätzliche Moleküle des gleichen Amins adsorbieren oder ein anderer Ligand aufgebracht werden. Bei letzterem ermöglicht der Einsatz eines elementmarkierten Moleküls die Nachverfolgung von Änderungen der Adsorbatzusammensetzung an der Platinoberfläche mittels XPS.

##### 4.4.1. Heizen der Nanopartikel in Lösung

Die gereinigten Pt/DDA-Nanopartikel wurden in 3.00 ml Toluol oder Mesitylen gegeben. Diese Konzentration entspricht der finalen Nanopartikelkonzentration in der Synthese. Anschließend wurden diese in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler für mindestens 15 min auf Temperaturen bis 373 K (Toluol) bzw. 433 K (Mesitylen) erhitzt. Dabei sollte jederzeit unterhalb der jeweiligen Siedetemperatur des Lösungsmittels gearbeitet werden, um einen Einfluss des Siedevorgangs ausschließen zu können. Mit einer Pasteurpipette wurde dann eine Probe für die Analytik entnommen und die Heizserie fortgesetzt.

Die Fällung der Nanopartikel aus Toluol erfolgte durch Verdampfen des Lösungsmittels bei Laborbedingungen. Aus Mesitylen konnten die Nanopartikel zur weiteren Untersuchung unter Zuhilfenahme von Methanol, Aceton und Wasser, pur oder in diversen Mischungsverhältnissen nicht gefällt werden. Daher musste das Mesitylen in diesem Arbeitsschritt mit vermindertem Druck ( $p \approx 1 \cdot 10^{-1}$  mbar) entfernt werden.

##### 4.4.2. Ligandenaustausch

Für die Experimente zum Austausch des Liganden auf der Oberfläche von Platinnanopartikeln wurden die Art von Adsorbaten und deren Anteil durch Variation der Syntheseparameter Reaktionszeit und Temperatur untersucht. Dabei wurden standardmäßig Konzentrationen verwendet, die denen der Nanopartikelsynthese (Kapitel 4.2) entsprechen. Eine Miniaturisierung der Ansätze um den Faktor 0.25 bzw. 0.05 brachte neben der Ressourcenökonomie den Vorteil, dass viele Experimente mit identischen Ausgangsmaterialien (den Nanopartikeln) durchgeführt werden konnten (Tabelle 7 bis Tabelle 9). Da bei der Synthese der 3.5 nm Platinnanopartikel eine sehr große Menge an Partikeln gewonnen wird, wurden die Ansätze entsprechend der durchschnittlichen Ausbeute skaliert und 1/20 eines Ansatzes für weitere Synthe-

#### 4.4. Oberflächenmodifikation von Platinnanopartikeln

seschritte eingesetzt. Eine Verringerung der eingesetzten Mengen ist für einen Ligandenaustausch möglich, da in diesem Prozedere keinerlei Partikelwachstumseffekte, wie in dem *LaMer-Modell*<sup>[34]</sup> beschrieben, auftreten.

##### Verringerung von Reaktionsrückständen

Zur Reduktion von ionischen Adsorbaten auf den Pt/DDA-Nanopartikeln wurden diese erneut gelöst und erneut mit DDA versetzt (Tabelle 7). Der Adsorbataustausch wurde daraufhin nach einer Reaktionsdauer von 15 min durch Fällung der Nanopartikel mit dem vierfachen Volumen Methanol und anschließender Zentrifugation (11500 rpm, 8800 x g, 10 min) abgebrochen.

Tabelle 7: Übersicht der eingesetzten Stoffe für die Verringerung von Reaktionsrückständen durch Adsorbataustausch mit DDA.

| Nanopartikelgröße [nm] | Menge an Nanopartikeln | Stoffmenge DDA [mmol] | Volumen Toluol [ml] | Temperatur [K] |
|------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|----------------|
| 1.5                    | 1 Ansatz               | 1.000                 | 3.00                | 323            |
|                        |                        |                       |                     | 373            |

##### Zeitabhängigkeit des Austausches mit *F-NMA*

Zunächst soll die zeitabhängige Veränderung des Reaktionsgleichgewichts zwischen DDA und 4-Fluoro-*N*-Methylanilin (*F-NMA*) untersucht werden. Für diese Untersuchungen wurden die Nanopartikel in Toluol gelöst und unter Rühren *F-NMA* bei 298 K zugegeben. Ein Teil der Reaktionslösung wurde dann nach definierter Zeit entnommen und der Prozess durch Fällen der Nanopartikel mit Methanol (vierfaches Volumen) und anschließender Zentrifugation (11500 rpm, 8800 x g, 10 min) abgebrochen. Die eingesetzten Mengen sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Einwaagen für die Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Austauschs von DDA durch *F-NMA* bei 298 K. Das Experiment wurde sowohl mit den 3.5 nm Platinnanopartikeln als auch mit den kleinen 1.5 nm Platinnanopartikeln durchgeführt.

| Nanopartikelgröße [nm] | Menge an Nanopartikeln | Stoffmenge <i>F-NMA</i> [mmol] | Volumen <i>F-NMA</i> [ml] | Volumen Toluol [ml] | Reaktionszeit [min] |
|------------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|
| 3.5                    | 1/20 Ansatz            | 0.480                          | 0.062                     | 0.50                | 0.5                 |
|                        |                        |                                |                           |                     | 1                   |
|                        |                        |                                |                           |                     | 2                   |
|                        |                        |                                |                           |                     | 5                   |
| 1.5                    | 1/4 Ansatz             |                                |                           |                     | 15                  |
|                        |                        |                                |                           |                     | 45                  |

##### Temperaturabhängigkeit des Austausches mit *F-NMA*

Für die Heizserien wurden die gereinigten Pt/DDA-Nanopartikel zunächst erneut in Toluol gelöst. Anschließend wurde *F-NMA* hinzugegeben und die Lösung für mindestens 15 min auf die jeweils angegebene Temperatur geheizt. Dann wurde überschüssiges Material durch Fällen

## 4.5. Kolloidabscheidung auf oxidischem Pulver

---

der Nanopartikel mit dem vierfachen Volumen Methanol und Zentrifugation (11500 rpm, 8800 x g, 10 min) entfernt. Eine Übersicht der Experimente ist in Tabelle 9 gegeben.

Tabelle 9: Übersicht der eingesetzten Stoffe für die Untersuchung des temperaturabhängigen Austausches von DDA auf Platinnanopartikeln mit *F*-NMA.

| Nanopartikelgröße [nm] | Menge an Nanopartikeln | Stoffmenge <i>F</i> -NMA [mmol] | Volumen Toluol [ml] | Temperatur [K] |
|------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------|----------------|
| 3.5                    | 1/20 Ansatz            | 0.500                           | 0.50                | 298            |
|                        |                        |                                 |                     | 323            |
| 1.5                    | 1/4 Ansatz             |                                 |                     | 348            |
|                        |                        |                                 |                     | 373            |

## 4.5. Kolloidabscheidung auf oxidischem Pulver

Um einen geträgerten Katalysator mit gleichmäßiger Nanopartikelverteilung auf dem oxidischen Pulver herstellen zu können, wurde das Kolloidablagerungsverfahren angewendet.<sup>[48,62,70,176,177]</sup> Dabei wurden die Nanopartikel in *n*-Hexan gelöst (1.00 ml *n*-Hexan je 1.0 mg Nanopartikel) und eine Suspension des Oxidpulvers angesetzt (8.00 ml *n*-Hexan je 100.0 mg Oxid). Anschließend wurde die Nanopartikellösung tropfenweise zu der rigoros in einem Ultraschallbad durchmischten Suspension hinzugegeben. Dabei kann die Beladung an Nanopartikeln stark variiert werden und wird für jede Messung individuell angegeben. Die Auftragung der Nanopartikel auf dem Trägermaterial war spätestens fünf Minuten nach Beendigung der Zugabe abgeschlossen und konnte durch die Entfärbung der braunschwarzen Lösung nachverfolgt werden. Anschließend wurden die so hergestellten heterogenen Katalysatoren unter atmosphärischen Bedingungen für mindestens drei Tage getrocknet.

## 4.6. Durchführung der Katalyse

### Katalyse in der DRIFTS-Zelle

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität von Platinnanopartikeln in einer einfachen Hydrierreaktion wurde der Probenraum der DRIFTS-Gaszelle zunächst mit 60 mg des gesiebten Katalysators befüllt und nur so weit verdichtet, sodass der IR-Strahl auf eine Oberfläche trifft. Anschließend wurde die Probe mit einem Argonstrom (Flussrate = 100 sccm) gespült, bis keinerlei Veränderungen in den parallel aufgezeichneten IR-Spektren beobachtet werden konnten.

Nachdem das Hintergrundspektrum aufgezeichnet wurde, konnte die Reaktion durch Einleiten eines Ethylen-Wasserstoffgemisches gestartet werden. Dabei wurde ein Gemisch von 1.5 % Ethylen und 10 % Wasserstoff in Argon bei einer Flussrate von 50 sccm durch den Katalysator

geleitet und die temperaturabhängige Veränderung des Produktstromes mit einem *Hiden Analytical HAL 8 RC RGA 201* Restgasanalysator analysiert. Die registrierten Stoffströme wurden anschließend durch eine Kalibrierung korrigiert.

Die Kalibrierung des RGA geschah durch Vermessung aller Edukte und Produkte (Ethen, Ethan, Wasserstoff) in unterschiedlichen Stoffströmen. Dabei wurden für die zu vermessenen Gase jeweils eine Regression durchgeführt, um einen möglichen Fehler durch Fragmentierungsmuster der einzelnen Moleküle zu vermeiden und eine Zuordnung der gemessenen Partialdrücke in torr zu einem Gasstrom in sccm zu ermöglichen.

Nach dem katalytischen Prozess wurde die Gaszelle im Argonstrom (Flussrate = 100 sccm) auf Raumtemperatur heruntergekühlt, die Probenoberfläche mit CO gesättigt (10 % CO in Argon, Flussrate = 100 sccm) und nach Entfernen des überschüssigen Sensormoleküls mit Argon eine DRIFTS-Messung durchgeführt, um Veränderungen der freien Oberflächenplätze festzuhalten.

#### **Katalyse im Glasreaktor**

Zur Durchführung von katalytischen Reaktionen in einem Glasreaktor wurden 60 mg des Katalysators mit der zehnfachen Menge an SiO<sub>2</sub> vermengt und gesiebt. Anschließend wurde das Pulvergemisch in ein Glasrohr gegeben und beiderseitig mit Glaswolle verschlossen. Das Reaktorrohr wurde dann vertikal in einen temperierbaren Schamottofen (mit PID-Controller) gesetzt und konnte, wie auch der DRIFTS-Aufbau, mittels MFC mit Gasgemischen versorgt werden (Abbildung 20). Zugleich wurde der Druckverlust über den Reaktor detektiert (max. 0.1 bar) und der Reaktorausgangsstrom mit einem *Hiden Analytical HAL 8 RC RGA 201* Restgasanalysator untersucht.

Zur Durchführung von katalytischen Reaktionen wurde zunächst eine Messung des Bypassstroms durchgeführt. Anschließend erfolgte eine Flutung des Katalysators mit dem Reaktionsgemisch (1.5 % Ethylen und 10 % Wasserstoff in Argon, Flussrate = 50 sccm) und eine Aktivierung der Oberfläche durch Heizen auf 373 K für 1 h. Nach Abkühlen des Reaktors auf 303 K wurde dann die Reaktion in 10 K Intervallen für je 1 h zwischen 303 K und 393 K durchgeführt, woran sich eine erneute Grundlinienmessung des Bypassstroms anschloss. Unter Verwendung einer Kalibrierung (s. o.) wurden dann die Volumenströme der Produkte errechnet.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Die eindeutige Beschreibung von Nanopartikeloberflächen erweist sich generell als Herausforderung, da Oberflächen nicht nur eine Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsplätze aufweisen, sondern Moleküle auf unterschiedlichste Weise an die Oberfläche adsorbieren können. In den folgenden Abschnitten dieser Arbeit soll diesbezüglich eine Einordnung von Adsorbaten und Oberflächenspezies geschehen.

In der Modellkatalyse können Adsorbate an nahezu perfekten einkristallinen Oberflächen eindeutig identifiziert werden. Bei nasschemisch synthetisierten Nanopartikeln erschweren die Oberflächentopografie, die Vielzahl der unterschiedlichen Adsorbate und damit einhergehend deren begrenzter Bedeckungsgrad die Charakterisierung. Zusätzlich können Nanopartikel aus nasschemischen Syntheseprozessen zusätzliche Adsorbate als Rückstände aus der Nanopartikelherzeugung aufweisen.

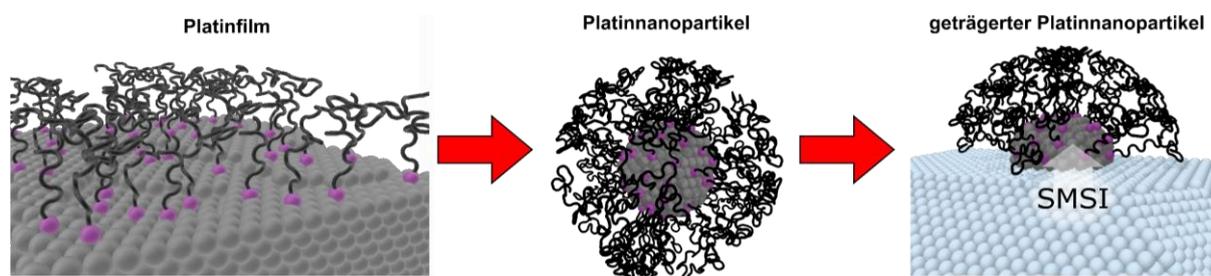


Abbildung 40: Schematische Darstellung der drei Materialklassen, die im Folgenden detailliert untersucht werden. Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen nicht auf computerchemischen Simulationen.

Für eine systematische Analyse der Adsorbate auf Katalysatoren, die aus kolloidalen Nanopartikeln hergestellt wurden, werden daher drei differenzierte Systeme vorgestellt (Abbildung 40). Zunächst werden unterschiedliche stickstoffhaltige Adsorbate auf Platinfilmen beschrieben, welche modellhaft die Eigenschaften der aminstabilisierten Nanopartikel zeigen sollen. Diese weisen weder Reaktionsrückstände auf, noch existieren Einflüsse des Trägermaterials (Kapitel 5.1). Anschließend wird ein detaillierter Einblick in die Beschaffenheit von kolloidalen Platinnanopartikeln gegeben, die weiteren synthesebedingten Faktoren unterliegen (Kapitel 5.2). Darauf folgt die Beschreibung von geträgerten Katalysatorsystemen, in denen die Platinnanopartikel zusätzlich der Wechselwirkung mit dem Trägermaterial ausgesetzt sind. Zuletzt soll der Einsatz dieser Katalysatoren in einer Modellreaktion vorgestellt werden (Kapitel 5.3).

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Die folgenden Kapitel sollen mit Hilfe von XPS-Messungen einiger Referenz- und Modellsysteme Aufschluss über die chemischen Eigenschaften der Aminhülle von Platinnanopartikeln geben. Dabei werden Spezies beobachtet, die Resultate aus Oberflächenreaktionen sind. Neben der eindeutigen Zuordnung von Nitrilen (Kapitel 3.5 und Kapitel 3.6) bei Temperaturen über 400 K, lässt sich bei Raumtemperatur eine zusätzliche Stickstoffspezies in den N1s-Daten beobachten. In der Literatur werden neben den Iminen als mögliche Adsorbate auch Amide und Aminocarbene diskutiert (Kapitel 3.5 und Kapitel 3.6).<sup>[65,135,136,138,139]</sup> Da sich letztere allerdings schon beim Auftreten von geringsten Mengen Wasser bei sehr tiefen Temperaturen (85 K) zersetzen, sollen diese als Adsorbate der unter atmosphärischen Bedingungen hergestellten Proben ausgeschlossen werden.<sup>[138]</sup>

Auch wenn das Auftreten von Iminen in der Literatur klar belegt ist<sup>[136]</sup>, soll mit Hilfe der XPS-Daten von Aminen mit unterschiedlichen Strukturmerkmalen auf Platinoberflächen eine Diskussion über das Auftreten von Iminen erfolgen. Dafür wurden Amine untersucht, von denen ausgegangen wird, dass diese entweder keine Protonen abstrahieren können (tertiäre Amine) oder keine Imine ausbilden können (Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, Abbildung 41). Die Resultate werden anschließend im Kontext verglichen.

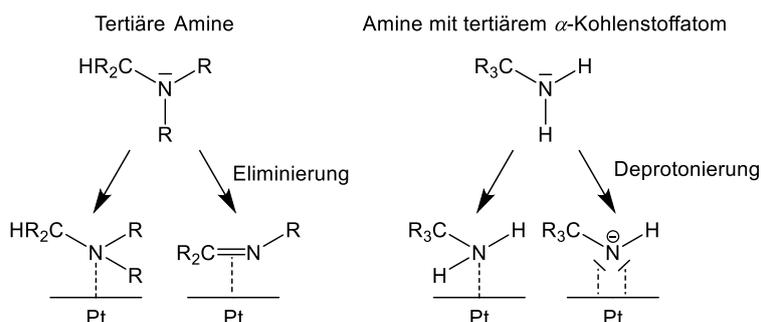


Abbildung 41: Angenommene unterschiedliche Adsorptionsmodi von tertiären Aminen und Aminen mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf einer Platinoberfläche.

Tertiäre Amine können keinerlei Deprotonierungsreaktionen mittels einer N-H-Bindung eingehen, da keinerlei aminischer Wasserstoff vorliegt. Stattdessen ist jedoch eine Dehydrierungsreaktion in Nachbarschaft zum Stickstoffatom möglich. In Kontakt mit einer reaktiven Platinoberfläche ist außerdem eine Dealkylierung des Amins möglich, wie die Gruppe um *Medlin* schon im Falle von Thiolmonolagen nachgewiesen hat.<sup>[178]</sup> Mit einer solchen Eliminierung könnte die Bildung eines Imins einhergehen.

Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom besitzen keinerlei C-H-Bindungen in direkter Nachbarschaft zur Aminogruppe. Dementsprechend ist die Ausbildung einer C=N-Doppelbindung

durch simple Dehydrierung nicht möglich, jedoch ist eine Deprotonierung der Aminogruppe realisierbar.

Zur systematischen Beschreibung der Oberflächenprozesse werden die Adsorbatstrukturen der Spektatormoleküle zunächst auf Siliziumträgern und exemplarisch auf Goldnanopartikeln vorgestellt. Daran anschließend werden die umfangreichen Unterschiede der Reaktivität dieser Adsorbate auf Platinfilmen vorgestellt. Hierfür werden die Amine in primäre, sekundäre, tertiäre und  $\alpha$ -kohlenstoffatomblockierte Amine unterteilt. Es schließen sich Heizexperimente von Aminen der unterschiedlichen Klassen an, wobei modellhaft die thermischen Eigenschaften einer Ligandenhülle von Platinnanopartikeln nachvollzogen werden sollen. Es ergibt sich eine Struktur wie folgt:

|         |  |
|---------|--|
| 5.1.1   | Spektatormoleküle in Referenzsystemen  |
| 5.1.1.1 | DDAB, primäre & sekundäre Amine auf Siliziumwafern                                     |
| 5.1.1.2 | Tertiäre Amine & Amine mit blockiertem $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf Siliziumwafern    |
| 5.1.1.3 | DDA auf 3.5 nm Au/TiO <sub>2</sub>   |
| 5.1.2   | Beschreibung von 90 nm Platinfilmen  |
| 5.1.3   | XPS-Studien zu Adsorbaten auf 90 nm Platinfilmen                                       |
| 5.1.3.1 | XPS-Studie zu DDAB auf einem 90 nm Platinfilm  |
| 5.1.3.2 | Untersuchung primärer & sekundärer Amine auf 90 nm Platinfilmen                        |
| 5.1.3.3 | Untersuchung von tertiären Aminen auf 90 nm Platinfilmen                               |
| 5.1.3.4 | Untersuchung von Aminen mit tertiärem $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf 90 nm Platinfilmen |
| 5.1.3.5 | Thermische Veränderungen einer Ligandenhülle   |
| 5.1.3.6 | Vergleich der Adsorbatspezies unterschiedlicher Amine auf 90 nm Platinfilmen           |

## 5.1.1. Spektatormoleküle in Referenzsystemen

Um Referenzdaten für die unterschiedlichen Adsorbate auf Platin zu erhalten, wurden Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) und die Amine Dodecylamin (DDA), Oleylamin (OA), *N*-Methylanilin (NMA), Triethylamin (TEA), Tributylamin (TBA), *N,N,N,N',N'*-Pentamethyldiethylenetriamin (PMDETA), *tertiär*-Butylamin (*tert.*-BA), Adamantylamin (AdA) und Triphenylmethylamin (TPMA) auf die amorphe SiO<sub>x</sub>-Oberfläche der Siliziumträger aufgebracht. Es wird davon ausgegangen, dass durch das Vakuum der Schleusen- und Analysenkammern die Multilage der Amine innerhalb von 12 Stunden vollständig desorbieren. Erst danach erfolgten die Messungen. Eine solche Multilage geht beispielsweise im Falle des H<sub>12</sub>-NEC auf Pt(111)-Oberflächen bei 1.3·10<sup>-8</sup> mbar und 225 K vollständig ins Vakuum über (siehe auch Kapitel 3.5).<sup>[142]</sup>

## 5.1.1.1. DDAB, primäre &amp; sekundäre Amine auf Siliziumwafern

Abbildung 42 und Tabelle 10 geben die Daten der quaternären Ammoniumverbindung und der primären und sekundären Amine wieder.

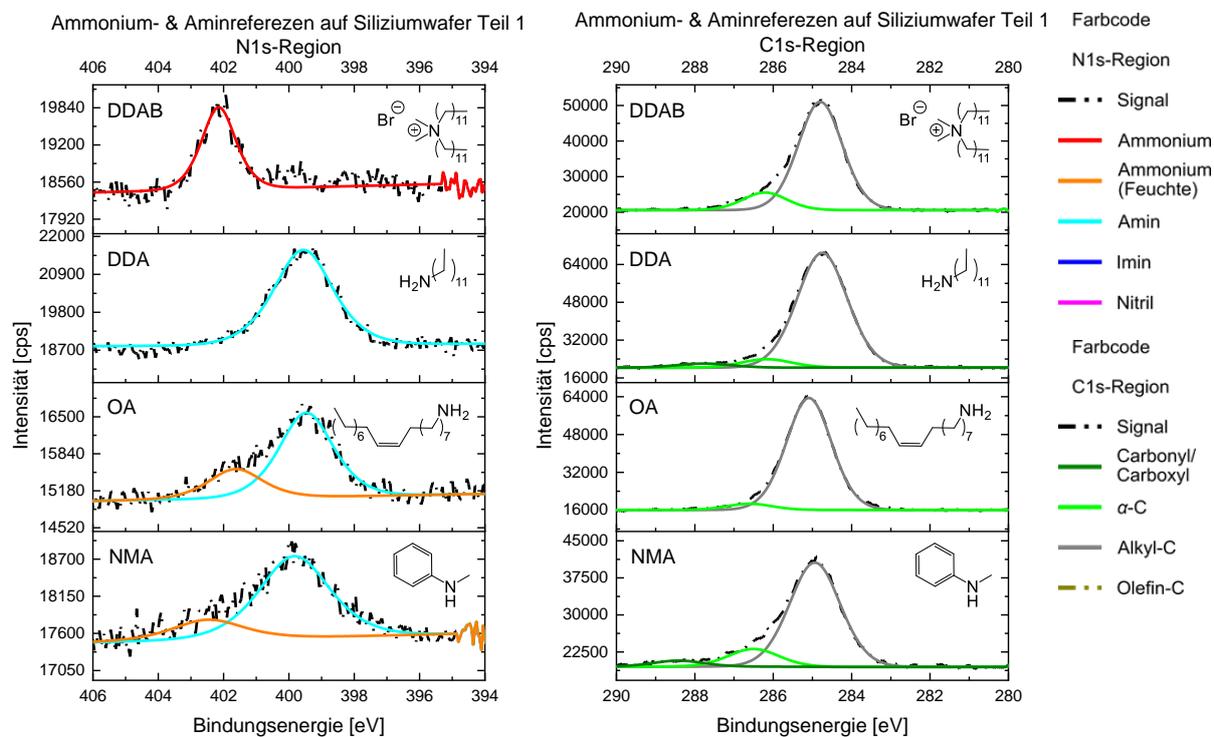


Abbildung 42: XPS-Messung von DDAB und primären Aminen (DDA und OA), sowie dem sekundären Amin NMA auf einem Siliziumwafer. Die Wafer wurden analog zu Kapitel 4.1 beschichtet. Anschließend erfolgte die Messung im XPS mittels monochromatischer Al-K<sub>α</sub>-Strahlung. Weiterhin wurde ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Energieschrittweite von 0.05 eV verwendet. Für die N1s-Detaillspektren wurden jeweils 10 Scans und für die C1s-Spektren 2 Scans durchgeführt. Die Ladungskorrektur erfolgte indirekt. Über Korrektur des Datensatzes von DDAB auf das C1s-Signal der Kohlenstoffkette bei 284.8 eV wurde für die gesamte Messreihe die Position des Si2p<sub>3/2</sub> bei 99.0 eV ermittelt. Alle Proben wurden dann auf das Si2p<sub>3/2</sub> bei 99.0 eV korrigiert.

Dabei lässt sich für DDAB (auch DDAB/SiO<sub>x</sub>) das Ammoniumsignal bei 402.2 eV messen, während eine Aminospezies bei ca. 400 eV unter der Nachweisgrenze des Signalrauschens liegt. Für die drei Amine DDA, OA und NMA kann das Signal der Aminogruppen bei  $399.6 \pm 0.2$  eV gefunden werden. In Kombination mit den Daten der übrigen Amine (Abbildung 43 und Tabelle 11) kann keinerlei Trend für die Signalposition des Amins in Abhängigkeit seines Substitutionsgrades gefunden werden. Zusätzliche Signale bei 401.6 eV (für OA) und 402.5 eV (NMA) resultieren aus der Wechselwirkung mit Feuchtigkeit.<sup>[179]</sup> Weitere Stickstoffspezies, die auf eine Oberflächenreaktion mit dem amorphen Oxid schließen lassen, konnten nicht gefunden werden.

Tabelle 10: Signalpositionen in den N1s- und C1s-Detailspektren von DDAB, den primären Aminen DDA und OA, sowie dem sekundären Amin NMA auf einem Siliziumwafer.

| Spektren | Signalpositionen [eV] |       |       |       |
|----------|-----------------------|-------|-------|-------|
|          | DDAB                  | DDA   | OA    | NMA   |
| N1s      |                       | 399.6 | 399.5 | 399.8 |
|          | 402.2                 |       | 401.6 | 402.5 |
| C1s      | 284.8                 | 284.8 | 285.1 | 284.9 |
|          | 286.2                 | 286.2 | 286.6 | 286.5 |
|          |                       | 287.8 |       | 288.4 |

Für DDAB und die drei Amine lassen sich im C1s-Spektrum die Signale der Alkylketten ( $284.9 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ ) und der Kohlenstoffatome in Nachbarschaft zu Stickstoff ( $286.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ ) detektieren. Sowohl für OA als auch für NMA kann dabei keinerlei Unterscheidung zwischen den Signalen von sp<sup>3</sup>- und sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff gemacht werden.

### 5.1.1.2. Tertiäre Amine & Amine mit blockiertem $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf Siliziumwafern

Während die Messungen der Aminosignale von PMDETA (398.9 eV) und TPMA (399.1 eV) eine verhältnismäßig niedrige Bindungsenergie aufweisen, liegen die übrigen tertiären Amine und Amine mit blockiertem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom bei  $399.5 \pm 0.2 \text{ eV}$  (Abbildung 43 und Tabelle 11). Diese Unterschiede entstehen durch den Einfluss der Substituenten an der Aminogruppe, da nicht von einem starken Einfluss der SiO<sub>x</sub>-Oberfläche auf die Bindungsenergie des N1s ausgegangen werden kann. Für alle Amine mit Ausnahme von *tert.*-BA und PMDETA wurde ein Ammoniumsignal bei  $401.9 \pm 0.2 \text{ eV}$  gemessen. Zusätzlich wurde das tertiäre Amin Trihexylamin (TEA) vermessen. Auf Grund eines hohen Wassereintrages in das Gebinde wurden diese Daten aber nicht weiter berücksichtigt. Diese sind stattdessen im Anhang (Seite 178) aufgeführt.

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

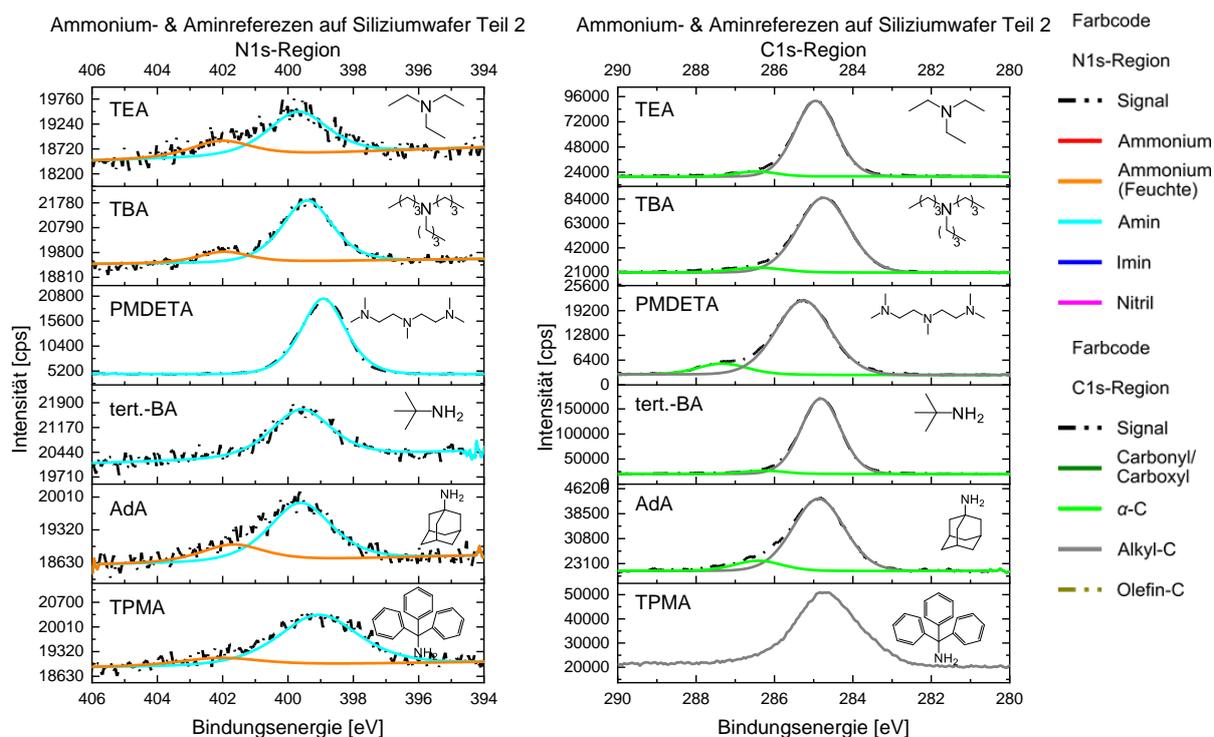


Abbildung 43: Daten von tertiären Aminen (TEA, TBA und PMDETA) und Aminen mit blockiertem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (*tert.*-BA, AdA und TPMA) auf einem Siliziumwafer. In Kapitel 4.1 wurde die Präparation dieser Proben für Platinfilm beschreiben. Die XPS-Messung erfolgte mit monochromatischer Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung und einem hemisphärischen Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Energieschrittweite von 0.05 eV. Die N1s-Detailspektren wurden jeweils mit 10 Scans und die C1s-Spektren mit 2 Scans aufgenommen. Über Ladungskorrektur des Datensatzes von DDAB (Abbildung 42) auf das C1s-Signal der Kohlenstoffkette bei 284.8 eV wurde für die gesamte Messreihe die Position des Si2p<sub>3/2</sub> bei 99.0 eV ermittelt. Alle Proben wurden dann auf das Si2p<sub>3/2</sub> bei 99.0 eV korrigiert.

Das Signal des Kohlenstoffgerüsts in den C1s-Spektren der tertiären und verzweigten Amine liegt bei  $284.9 \pm 0.1$  eV und das des jeweiligen  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms bei  $286.4 \pm 0.1$  eV (Abbildung 43 und Tabelle 11). Bedingt durch die drei Stickstoffatome zeigen die Kohlenstoffsignale des PMDETA abweichende Signalpositionen (285.3 eV und 287.3 eV). Auch TPMA unterscheidet sich von den übrigen Datensätzen, da nur ein einzelnes C1s-Signal messbar ist (284.7 eV).

Tabelle 11: XPS-Daten von N1s- und C1s-Detailspektren der Amine TEA, TBA, PMDETA, *tert.*-BA, AdA und TPMA auf einem Siliziumwafer.

| Spektren | Signalpositionen [eV] |       |        |                  |       |       |
|----------|-----------------------|-------|--------|------------------|-------|-------|
|          | TEA                   | TBA   | PMDETA | <i>tert.</i> -BA | AdA   | TPMA  |
| N1s      | 399.7                 | 399.4 | 398.9  | 399.6            | 399.6 | 399.1 |
|          | 402.0                 | 401.9 |        |                  | 401.7 | 402.1 |
| C1s      | 285.0                 | 284.8 | 285.3  | 284.8            | 284.9 | 284.7 |
|          | 286.5                 | 286.4 | 287.3  | 286.3            | 286.4 |       |
|          | 288.2                 | 287.9 |        |                  | 287.8 |       |

Für die primären und sekundären Amine wie auch für DDAB kann das anhand der Molekülstruktur erwartete Flächenverhältnis zwischen dem Signal des Kohlenstoffgerüsts und dem

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

$\alpha$ -Kohlenstoffatom berechnet werden (Tabelle 12). Für die übrigen Amine gibt es hingegen keinerlei Korrelation der beiden Flächen.

Tabelle 12: Flächen der XPS-Signale aus N1s und C1s für die jeweiligen Adsorbate auf den Siliziumwafern und die berechneten und erwarteten Verhältnisse der C1s-Signale. Für die Berechnungen wurde eine Flächenkorrektur anhand der element- und gerätebedingten Sensitivitätsfaktoren  $S_{C1s} = 0.296$  und  $S_{N1s} = 0.477$  bei einem Quelle/De-ektorwinkel von  $54.7^\circ$  durchgeführt.<sup>[180]</sup>

| Adsorbat | Fläche [eV·cps] |           |        | Flächenverhältnis        |                          |
|----------|-----------------|-----------|--------|--------------------------|--------------------------|
|          | Gesamt N1s      | C-C & C=C | C-N    | berechnet                | erwartet                 |
|          |                 |           |        | $\frac{C-C \& C=C}{C-N}$ | $\frac{C-C \& C=C}{C-N}$ |
| DDAB     | 1980.5          | 43726.2   | 7075.8 | 6.2                      | 5.5                      |
| DDA      | 6561.0          | 79489.7   | 5874.0 | 13.5                     | 11.0                     |
| OA       | 4442.9          | 69747.3   | 3832.8 | 18.2                     | 17.0                     |
| NMA      | 4288.9          | 34879.0   | 5900.5 | 5.9                      | 6.0                      |
| TEA      | 2868.7          | 97302.4   | 6388.3 | 15.2                     | 1.0                      |
| TBA      | 5750.0          | 107026.5  | 6681.9 | 16.0                     | 3.0                      |
| PMDETA   | 28456.3         | 33978.2   | 4421.4 | 1.3                      | -                        |
| tert.-BA | 3290.4          | 193870.9  | 8288.4 | 23.3                     | 3.0                      |
| AdA      | 3840.4          | 37197.4   | 4732.7 | 7.9                      | 9.0                      |
| TPMA     | 5059            | 63388.1   | -      | -                        | 18.0                     |

### 5.1.1.3. DDA auf 3.5 nm Au/TiO<sub>2</sub>

Als nächstes soll eine Referenz für die Stickstoff- und Kohlenstoffsignale in einem XPS-Datensatz vorgestellt werden, in dem DDA auf Au/TiO<sub>2</sub> adsorbiert ist. Diese Probe wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[48]</sup>

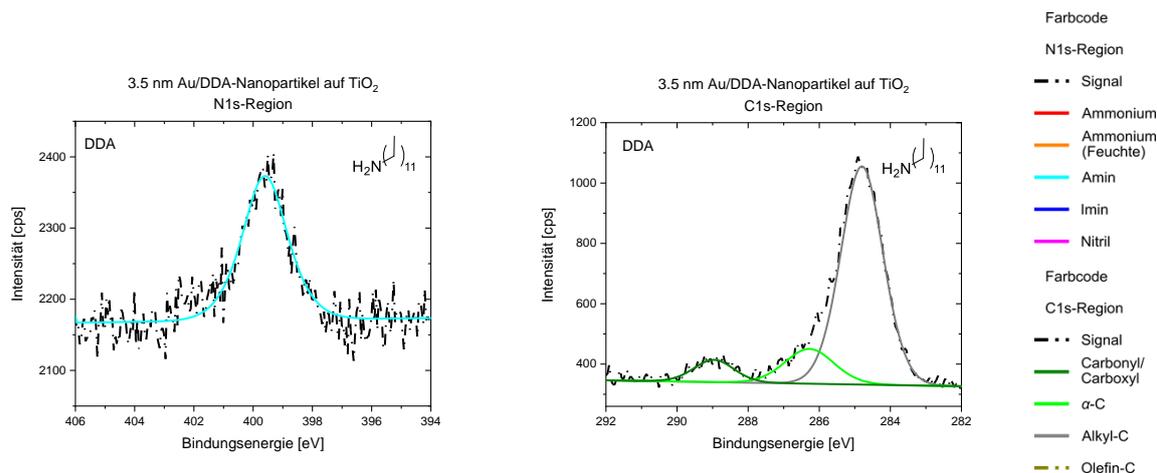


Abbildung 44: Au/DDA-Nanopartikel auf TiO<sub>2</sub>. Links: N1s-Spektrum. Rechts: C1s-Spektrum. Die Nanopartikel wurden über eine Syntheseroute analog der 1.5 nm Pt/DDA-Nanopartikel (Kapitel 4.2) hergestellt und die Aufbringung der Partikel auf das TiO<sub>2</sub> erfolgte wie in Kapitel 4.5 beschrieben. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV (N1s) bzw. 10 eV (C1s), einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 30 Scans (N1s) bzw. 10 Scans (C1s) eingesetzt. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Die Ladungskorrektur der Daten geschah auf das C1s-Signal der Alkylkette auf 284.8 eV.

Im N1s-Spektrum lässt sich ein Signal (399.6 eV) finden, das dem Amin zugeordnet werden kann, welches über das freie Elektronenpaar auf die Goldoberfläche gebunden ist (Abbildung

44 und Tabelle 13). Zusätzlich kann eine Ammoniumspezies als Schulter bei ca. 402 eV ausgemacht werden, die allerdings stark vom Signalrauschen überlagert ist und daher nicht mittels *Gauß*-Funktion angenähert wurde. Im C1s finden sich neben den Signalen der Alkylkette (284.8 eV, Signal für die Ladungskorrektur) und des Kohlenstoffs, der an die Aminogruppe bindet, (286.3 eV) ebenfalls ein Signal, das in der Literatur Carboxylaten zugeschrieben wird (289.0 eV).<sup>[153]</sup> Mit Ausnahme des Carboxylatsignals entsprechen alle beschriebenen Bindungsenergien von Au/DDA/TiO<sub>2</sub> bei einer Toleranz von ± 0.1 eV denen von DDA/SiO<sub>x</sub>.

Tabelle 13: Positionen und Signalflächen von DDA auf 3.5 nm Goldnanopartikeln in Kontakt zu einem TiO<sub>2</sub>-Träger in der N1s- und C1s-Region. Dabei wurden die N1s-Daten bei 40 eV Passenergie und die C1s-Daten bei 10 eV Passenergie aufgenommen.

| Name                        | Position [eV] |        |         |  | Fläche [eV·cps] |        |         |  |
|-----------------------------|---------------|--------|---------|--|-----------------|--------|---------|--|
|                             | N1s Amine     | C1s CO | C1s C-N | C1s sp <sup>2</sup> -/sp <sup>3</sup> -C | N1s Amine       | C1s CO | C1s C-N | C1s sp <sup>2</sup> -/sp <sup>3</sup> -C |
| DDA/Au/<br>TiO <sub>2</sub> | 399.6         | 289.0  | 286.3   | 284.8                                    | 410.1           | 106.3  | 203.3   | 1096.7                                   |

### 5.1.2. Beschreibung von 90 nm Platinfilmen

Im Folgenden soll eine Charakterisierung der erzeugten Platinfilme präsentiert werden. Abbildung 45 (links) zeigt ein Sekundärelektronenbild (engl.: *secondary electron image*, SE) der Oberfläche, welches mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen wurde. Hierfür wurde ein Platinfilm verwendet, der nicht zuvor mit Aminen benetzt wurde. Dabei sind schon bei 7000-facher Vergrößerung topologische Unterschiede erkennbar.

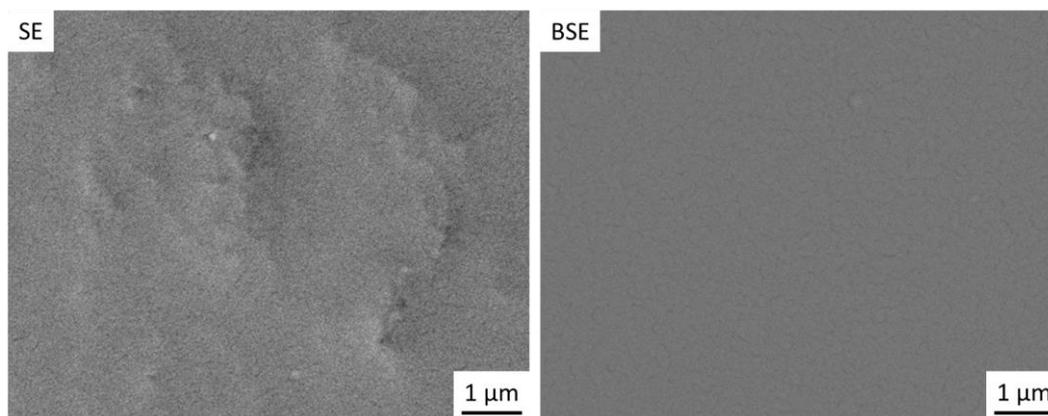


Abbildung 45: Sekundärelektronenbild (SE, links) und Bild der rückgestreuten Elektronen (BSE, rechts). Der Kontrast der SE-Aufnahme zeigt das topographische Profil des Films, wohingegen die BSE-Aufnahme einen elementbedingten Kontrast liefert. Die Aufnahmen wurden mit einem *Hitachi S-3200N* Rasterelektronenmikroskop mit 20 kV Beschleunigungsspannung und mit SE-Detektor und Robinsondetektor (BSE) bei einer 7000-fachen Vergrößerung aufgenommen.

Im Bild der rückgestreuten Elektronen (engl.: *back-scattered electron image*, BSE, Abbildung 45, rechts) ist der Kontrast durch die unterschiedlichen Elemente der Probe (Materialkontrast) gegeben. Entsprechend zeigt sich eine sehr homogene und lückenlose Bedeckung der Oberfläche mit Platin.

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Die elementspezifische EDX-Analyse der Oberfläche zeigt nicht nur Signale des Platinfilms, sondern, bedingt durch die Messtiefe von einigen 100 nm, auch des Siliziumträgers (Abbildung 46).<sup>[122]</sup> Da EDX zur Analyse von Adsorbaten auf der Platinoberfläche nicht ausreichend sensitiv ist, werden die Adsorbate in den folgenden Kapiteln mit XPS untersucht.

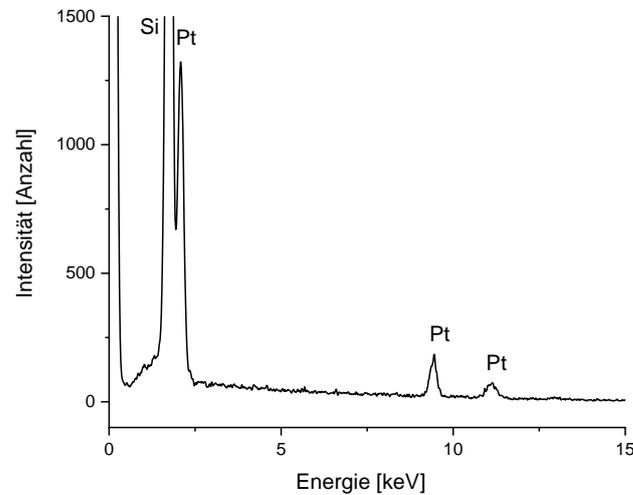


Abbildung 46: Spektrum der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) eines 90 nm Platinfilms mit Aminmonolage. Das Spektrum wurde mit einem *Hitachi S-3200N* Rasterelektronenmikroskop mit 20 kV Beschleunigungsspannung und *Oxford PentaFET Precision INCA X-Act EDX*-Detektor bei 7000-facher Vergrößerung für 3 min aufgenommen.

In einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung (XRD) eines mit Aminen beschichteten Platinfilms konnte dessen Kristallinität vermessen werden (Abbildung 47).

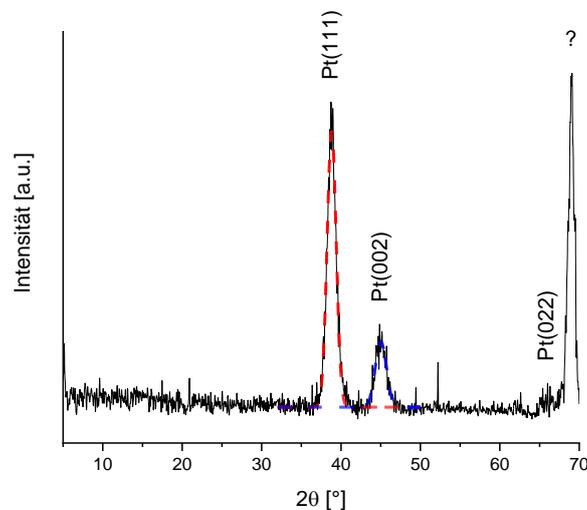


Abbildung 47: XRD-Messung eines 90 nm Platinfilms, der mit einer Monolage Amin bedeckt ist. Dazu wurde der Platinfilm auf eine x,y-Plattform mit programmierbarer z-Achse gelegt. Die Messung erfolgte dann mit einem Röntgendiffraktometer von *PANalytical*, einer Kupferanode *Empyrean Cu LFF HR* (1.54 Å, 40 kV, 40 mA) und einem *PIXcel1D-Medipix3* Detektor. Zur Datenaufnahme wurde ein kontinuierlicher Scan entlang der Goniometerachse von 5° bis 70° mit einer Schrittweite von 0.01° über 108 min durchgeführt. Anschließend wurden sowohl Untergrund- und Rausch- als auch  $K\alpha_2$ -Korrektur vorgenommen.

Durch die vorherige Lagerung im Vakuum bei  $p \leq 1 \cdot 10^{-8}$  mbar war der Platinfilm mutmaßlich nur mit einer Monolage Amin bedeckt. Es können im Diffraktogramm die Reflexe bei  $38.8^\circ$ ,  $45.0^\circ$  und  $\sim 66.0^\circ$  der fcc-Struktur des Platins zugeordnet werden.<sup>[181]</sup> Ein weiterer Reflex bei  $69.0^\circ$  kann nicht direkt zugeordnet werden. Da im Rahmen der EDX- und XPS-Analysen neben dem Siliziumträger keinerlei weitere Materialien nachgewiesen wurden, stammt dieser zusätzliche Reflex vermutlich aus diesem Siliziumträger oder aus Elementen der Probenplattform. Die Reflexe von Pt(111)-Oberflächen ( $38.8^\circ$ ) und Pt(002)-Oberflächen ( $45.0^\circ$ ) weisen ein Intensitätsverhältnis von 81:19 auf.

Eine grobe Näherung der mittleren Kristallgrößen  $D_{hkl}$ , durch welche die Reflexe erzeugt werden, kann über die Scherrer-Gleichung errechnet werden:<sup>[182]</sup>

$$\text{Gl.6} \quad D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta_{hkl})}$$

Dabei wurden die Konstante  $K$ , die Wellenlänge der gebeugten Strahlung  $\lambda$ , die Halbwertsbreite  $B$ , die dem FWHM entspricht und ein Kosinus, der die Reflexlage beschreibt, in die Berechnung mit einbezogen.

Tabelle 14: Parameter und Größen zur Berechnung der mittleren Reflexgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung.<sup>[182]</sup> Für die Darstellung der Werte wurde jeweils auf 4 signifikante Stellen gerundet.<sup>[182]</sup>

| $hkl$ | $K$ für FWHM | $\lambda$ [nm] | $B(\text{FWHM})$ [°] | $B$ [rad] | $\theta_{hkl}$ [°] | $\theta_{hkl}$ [rad] | $\cos(\theta_{hkl})$ | $K \lambda$ | $B \cdot \cos(\theta_{hkl})$ | $D_{hkl}$ [nm] |
|-------|--------------|----------------|----------------------|-----------|--------------------|----------------------|----------------------|-------------|------------------------------|----------------|
| 111   | 0.89         | 0.154          | 1.34                 | 0.0234    | 19.4               | 0.339                | 0.943                | 0.137       | 0.0221                       | 6.21           |
| 002   | 0.89         | 0.154          | 1.66                 | 0.0290    | 19.4               | 0.339                | 0.943                | 0.137       | 0.0273                       | 5.02           |

Somit können die mittleren Kristallgrößen des Platinfilms von  $\sim 6.21$  nm (111) und  $\sim 5.02$  nm (002) errechnet werden (Tabelle 14). Dabei ist die Pt(111)-Orientierung mit 81 % die vorherrschende Oberfläche.

### 5.1.3. XPS-Studien zu Adsorbaten auf 90 nm Platinfilmen

Für Adsorbate auf Siliziumträgern und auf der Goldoberfläche von Au/TiO<sub>2</sub> wurden keinerlei Oberflächenreaktionen beobachtet. Da die platinbasierten Systeme in ihren Resultaten deutlich komplexer sind, werden nun zunächst die XPS-Resultate der einzelnen Adsorbate bei Raumtemperatur präsentiert und die Veränderungen durch Heizen der Proben vorgestellt. Die Analyse von Platinnanopartikeln und deren Eigenschaften bei Kontakt mit einer oxidischen Oberfläche werden in späteren Kapiteln untersucht (Abbildung 48).

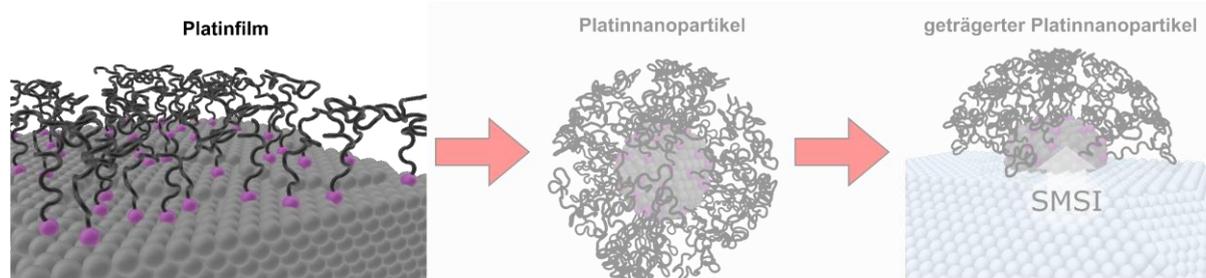


Abbildung 48: Schematische Darstellung der drei Materialklassen. Im Folgenden werden die Platinfilme (links) untersucht. Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen nicht auf computerchemischen Simulationen.

#### 5.1.3.1. XPS-Studie zu DDAB auf einem 90 nm Platinfilm

DDAB kann als ein Ligand in der Nanopartikelsynthese eingesetzt werden.<sup>[36]</sup> Neben der sterischen Stabilisierung der Nanopartikel durch die Alkylketten sorgt DDAB für eine ionische Stabilisierung von Nanopartikeln.<sup>[36]</sup> Da es außerdem in Nanopartikelsynthesen als Löslichkeitsvermittler zur Anwendung kommen kann, findet es sich oftmals auch in Spuren auf den Nanopartikeln, die durch einen anderen Liganden stabilisiert werden.<sup>[36]</sup> Wegen seiner Ladung und hohen Molekülmasse ist nicht davon auszugehen, dass die Multilage an DDAB bei dieser Untersuchung im UHV vollständig desorbiert ist. Daher wurde die Multilage durch mehrfaches Spülen der Probe mit Aceton entfernt, bevor diese zügig ins UHV gebracht wurde.

Abbildung 49 zeigt die N1s- und C1s-Daten des DDAB bei Raumtemperatur. Es finden sich neben dem Signal des DDAB weitere Signale von Adsorbaten, die sich durch Reaktion an der Platinoberfläche gebildet haben. Vier Stickstoffspezies lassen sich bei Raumtemperatur unterscheiden: Es können das Ammoniumsignal resultierend aus der Reaktion mit Feuchtigkeit (403.1 eV)<sup>[179]</sup>, das Ammoniumsignal des DDABs (402.0 eV), ein Aminsignal (399.7 eV)<sup>[139,140,150]</sup> und ein weiteres Reaktionsprodukt (398.0 eV), das einem oberflächengebundenen Imin zugeordnet werden kann<sup>[139,150]</sup>, detektiert werden. Die Referenzmessungen auf oxidischen Oberflächen zeigen, dass auf einer unreaktiven SiO<sub>x</sub>-Oberfläche allein die Ammoniumspezies des DDAB auftritt (Abbildung 42). Das Detektieren weiterer Spezies ist ein klares Zeichen für eine oberflächenkatalysierte Dealkylierung der Moleküle und zeugt von der

hohen Reaktivität der Platinoberfläche. Andererseits bedeutet die Detektion der Produkte zugleich, dass die ionische Multilage vor der Messung effektiv entfernt worden ist und die oberflächengebundenen Adsorbate detektiert werden können.

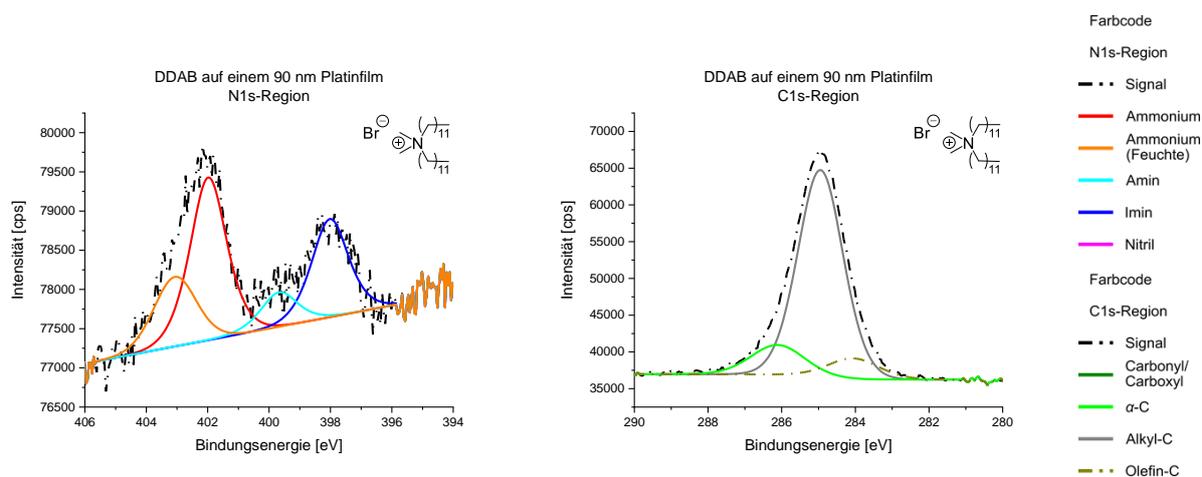


Abbildung 49: 90 nm Platinfilm mit DDAB. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 5 Scans verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert.

Die Zuordnung des XPS-Signals bei 398.0 eV ist durch Vergleich mit Literaturwerten nicht mit ausreichender Argumentationsstärke einem Imin auf einer Platinoberfläche zuzuordnen (vgl. Kapitel 3.6).<sup>[136]</sup> In mehreren Veröffentlichungen werden vor allem heterocyclische Imine auf Edelmetalloberflächen, wie Platin (Imin bei 398.1 eV), oder intermediär auftretende Imine in katalytischen Prozessen beschrieben.<sup>[29,139,150]</sup> In der Literatur wurde weiterhin bei Adsorption von *N*-Methylanilin auf Pt(111)-Oberflächen das Entstehen eines Imins ab 300 K dokumentiert (RAIRS). Dieses ging einher mit einer Wasserstoffdesorption (TPD) und dem Auftreten einer zweiten Stickstoffspezies im XPS (398.5 eV zusätzlich zu  $400.2 \pm 0.1$  eV). Die Gruppe von *Trenary* schreibt diese zweite XPS-Spezies (398.5 eV) jedoch nicht einer Iminbildung zu, da das Signal im Gegensatz zu den RAIRS-Messungen auch bei Temperaturen über 450 K detektierbar war.<sup>[136]</sup> Stattdessen gehen die Autoren von überlagerten Amin- und Iminsignalen bei höheren Bindungsenergien (400.3 eV bzw. 400.1 eV) aus, welche im Verlauf des Heizvorgangs verschwinden. Trotz dieser Diskrepanz zwischen RAIRS-Messungen und XPS-Daten sprechen alle anderen Argumente für das Vorliegen eines Imins (vgl. Kapitel 3.6).

Im C1s-Spektrum von DDAB auf dem 90 nm Platinfilm (Abbildung 49) kann neben den Signalen von Kohlenstoff in direkter Bindung zu einer Aminogruppe (aminischer Kohlenstoff) (286.1 eV) und dem Signal der Alkylkette (285.0 eV) zusätzlich das Signal von dehydriertem Kohlenstoff (284.1 eV) identifiziert werden. Die Zuordnung der C1s Signale erfolgt durch Vergleich mit den Arbeiten der Arbeitsgruppen von *Papp* und *Steinrück* an cyclischen Aminverbindungen und deren dehydrierten Derivaten.<sup>[139,143]</sup> Außerdem konnten darin die an den Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatome, die Teil eines heterocyclischen Systems waren, nicht von

den übrigen differenziert werden. Das Auftreten des  $sp^2$ -Kohlenstoffs kann demnach durch Ausbildung von Iminen oder durch die Dehydrierung von Alkylketten stammen, was bereits von der AG *Medlin* im Falle von Octadecanthiol auf Pt(111)-Oberflächen beobachtet wurde.<sup>[178]</sup>

### 5.1.3.2. Untersuchung primärer & sekundärer Amine auf 90 nm Platinfilmen

Es sollen jetzt die Daten von Aminen vorgestellt werden, die auch für die Nanopartikelsynthese in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Dabei sind Dodecylamin (DDA) und Oleylamin (OA) primäre Amine und *N*-Methylanilin (NMA) ein sekundäres Amin.

Abbildung 50 zeigt die XPS-Spektren aus der N1s- und C1s-Regionen. Neben einem kleinen und breiten Signal von feuchtigkeitsbedingtem Ammonium ( $> 401$  eV)<sup>[65]</sup> lassen sich für alle drei Moleküle die Signale von Amin (399.8 eV) und Imin (398.3 eV  $\pm$  0.1 eV) nachweisen (Tabelle 15).

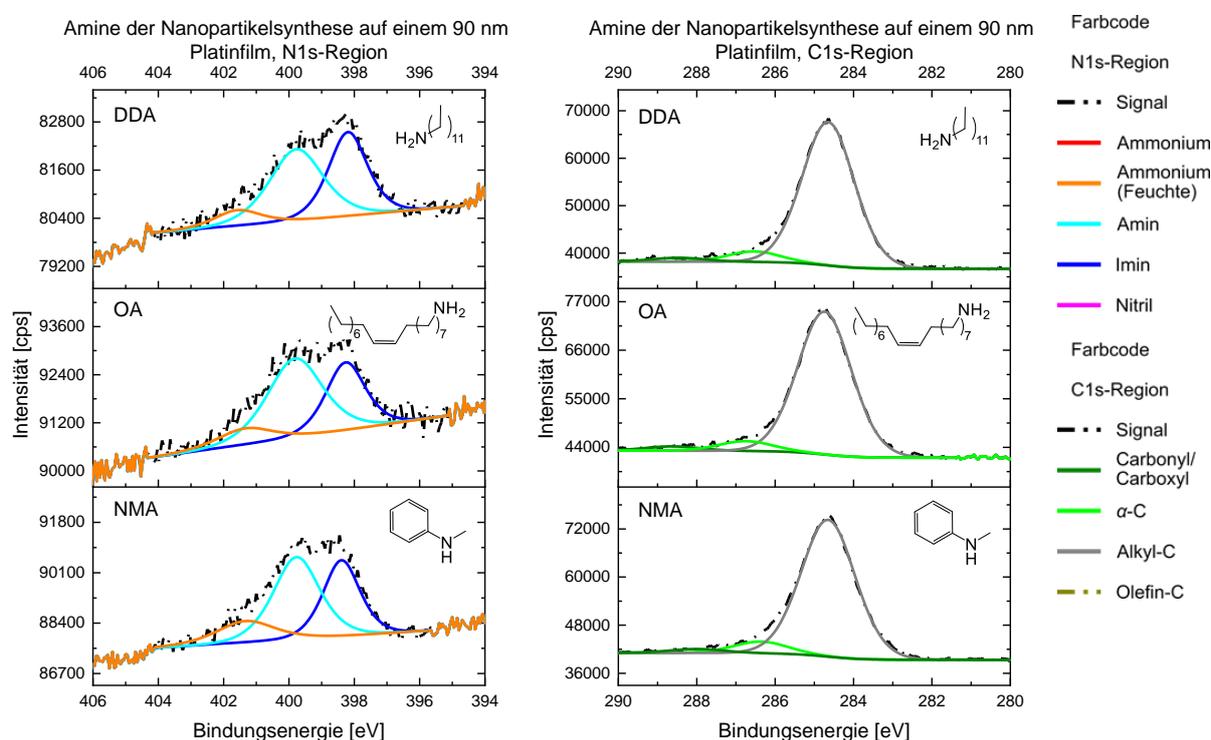


Abbildung 50: XPS-Daten im Bereich der N1s- und C1s-Signale von Dodecylamin (DDA), Oleylamin (OA) und *N*-Methylanilin (NMA) auf einem 90 nm Platinfilm. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV, 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) und eine argongestützte Ladungskompensation verwendet. Alle Spektren wurden auf Pt $4f_{7/2}$  von Pt $^0$  bei 71.0 eV korrigiert.

Der Vergleich mit der Untersuchung von DDA auf einem Siliziumwafer (Kapitel 5.1.1.1) zeigt, dass das Imin aus einer Dehydrierung des jeweiligen Amins auf der Platinoberfläche resultiert. Auf SiO $_x$  existiert diese Iminspezies nicht (Abbildung 42).

Zusätzlich sei hier erwähnt, dass sich das Signal der Multilage des Amins bei 399.5 eV mit dem Signal der Monolage des Amins auf Platin überlagern kann.<sup>[139]</sup> Nach 12 Stunden Lagerung der Probe im Vakuum bei einem Kammerdruck von  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  mbar sollte diese Multilage allerdings entfernt worden sein, da die Dampfdrücke der Amine einige Größenordnungen kleiner sind ( $\sim 8 \cdot 10^{-5}$  mbar für OA).<sup>[183]</sup>

Die Signale von Amin und Imin weisen darüber hinaus in allen drei Systemen annähernd vergleichbare Intensitäten auf, wobei das Iminsignal in jedem Fall eine geringere Halbwertsbreite als das Aminosignal zeigt.

Die Bindungsenergie der C-N-Spezies im C1s liegt bei 286.5 eV (DDA), 286.8 eV (OA) und 286.4 eV (NMA), während das Signal der Alkyl- und Arylgruppen bei  $284.6 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$  für alle drei Amine auftritt (Tabelle 16). Weiterhin kann jeweils ein CO-Signal im C1s nachgewiesen werden. Das Signal der C=C-Doppelbindung von Oleylamin lässt sich nicht von der Alkylkette unterscheiden. Dieses Signal wäre mit einem Verhältnis von 1:8 zur Alkylkette zu erwarten gewesen.

Es fällt weiterhin auf, dass sich das C1s-Signal des NMA mit seinem hohen Anteil an arylischem Kohlenstoff weder von der chemischen Verschiebung der alkyli-schen Signale des NMA noch von der Signalposition des DDA und OA unterscheidet.

Tabelle 15: Daten der XPS-Analyse von Dodecylamin (DDA), Oleylamin (OA) und *N*-Methylanilin (NMA) im N1s-Bereich auf einem 90 nm Platinfilm.

| Name | Position [eV] |       |       | Fläche [eV·cps] |        |        |              |
|------|---------------|-------|-------|-----------------|--------|--------|--------------|
|      | Ammonium      | Amin  | Imin  | Ammonium        | Amin   | Imin   | Gesamtfläche |
| DDA  | 401.6         | 399.8 | 398.2 | 715.5           | 3842.9 | 3285.3 | 7843.7       |
| OA   | 401.3         | 399.8 | 398.3 | 885.5           | 4392.6 | 2684.3 | 7962.4       |
| NMA  | 401.3         | 399.8 | 398.4 | 1667.6          | 5189.1 | 3795.9 | 10652.6      |

Tabelle 16: C1s-Daten von Dodecylamin (DDA), Oleylamin (OA) und *N*-Methylanilin (NMA) auf einem 90 nm Platinfilm.

| Name | Position [eV] |       |                                    | Fläche [eV·cps] |        |                                    |              |
|------|---------------|-------|------------------------------------|-----------------|--------|------------------------------------|--------------|
|      | CO            | C-N   | sp <sup>2</sup> /sp <sup>3</sup> C | CO              | C-N    | sp <sup>2</sup> /sp <sup>3</sup> C | Gesamtfläche |
| DDA  | 288.5         | 286.5 | 284.6                              | 1366.5          | 3771.9 | 51439.9                            | 56578.3      |
| OA   | 288.6         | 286.8 | 284.7                              | 1705.8          | 3923.1 | 56705.1                            | 62334.0      |
| NMA  | 288.0         | 286.4 | 284.6                              | 1701.9          | 5141.8 | 60177.9                            | 67021.6      |

## 5.1.3.3. Untersuchung von tertiären Aminen auf 90 nm Platinfilmen

Die tertiären Amine Triethylamin (TEM), Tributylamin (TBA) und *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) auf einem 90 nm Platinfilm wurden ebenfalls mittels XPS untersucht (Abbildung 51, Tabelle 17, Tabelle 18). Triethylamin (TEA) zeigt dabei zwei unterschiedliche Stickstoffspezies (Amin: 399.4 eV, Imin: 397.9 eV) und drei unterscheidbare Kohlenstoffspezies (CO: 288.1 eV, C-N-Kohlenstoff: 286.0 eV,  $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoff: 284.4 eV). Laut Kang et al. lässt sich die chemische Verschiebung von C=N-Kohlenstoff (Imin) nicht weiter von dem Signal bei 284.4 eV im C1s unterscheiden.<sup>[153]</sup> TBA weist zusätzlich zum Amin- und Imin- auch ein Ammoniumsignal auf, das durch die Reaktion mit Feuchtigkeit entstanden ist.<sup>[65,179]</sup> Es sei erwähnt, dass auch Trihexylamin (THA) im Rahmen dieser Studien untersucht wurde. Auf Grund eines sehr hohen Feuchtigkeitsgehaltes wurde diese Probe im Anhang (Seite 178) aufgeführt. Es nimmt die Bindungsenergie desamins mit steigender Kettenlänge der Moleküle von 399.4 eV (TEA) zu 400.6 eV (THA) zu, während PMDETA sich mit 399.6 eV dazwischen einordnen lässt. Auch die Iminspezies folgen diesem Trend.

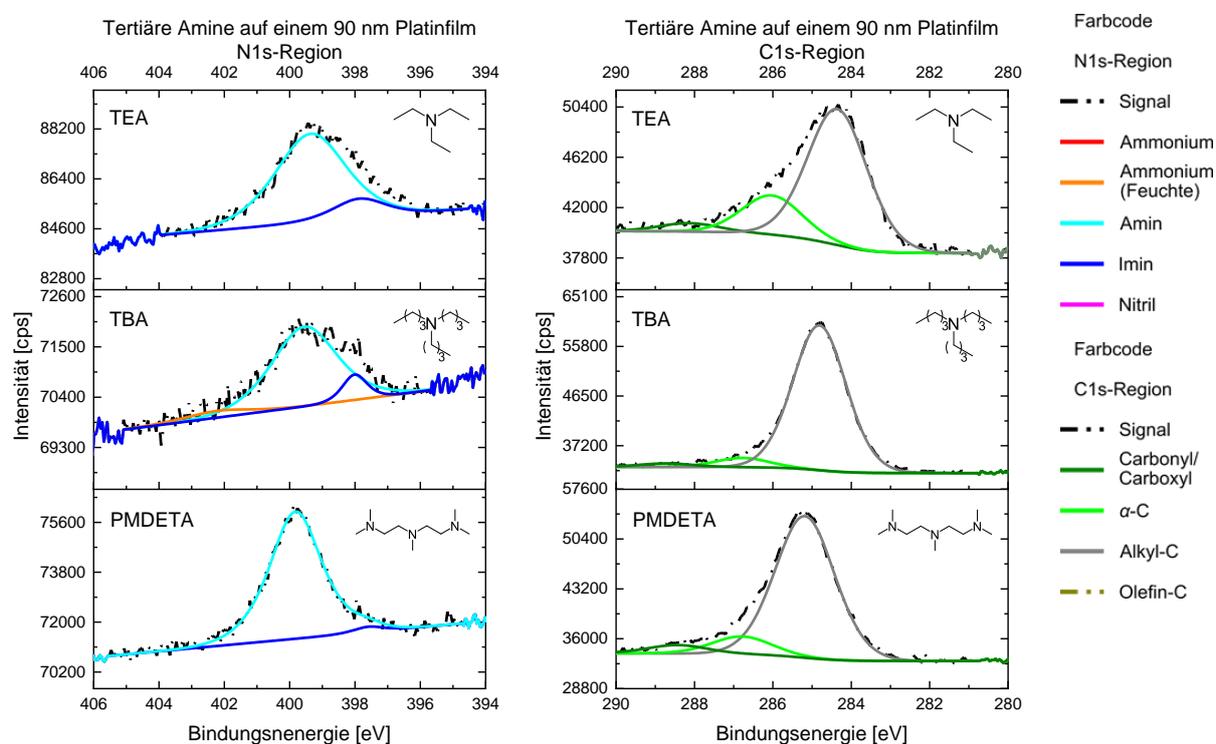


Abbildung 51: XPS-Daten im Bereich der N1s- und C1s-Signale von Triethylamin (TEA), Tributylamin (TBA) und *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) auf einem 90 nm Platinfilm. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert.

Ein etwas anderes Bild zeigen die C1s-Daten der Amine (Tabelle 18): Hier findet sich in allen vier Fällen ein CO-Signal (288.2 eV  $\pm$  0.2 eV), ebenso wie ein Signal, das sich dem C-N-Koh-

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

lenstoff zuordnen lassen kann (Tabelle 18). PMDETA ist darüber hinaus die einzige Verbindung, deren Kohlenstoffsignale nicht im typischen Bereich von alkyliischen oder olefinischen Spezies liegt, sondern um 0.5 eV bis 0.6 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Da die Kohlenstoffketten in dem Molekül sehr kurz sind und jedes Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zu einer Aminogruppe ist, wird die Bindungsenergie des C1s sehr stark von den Aminogruppen und den Wechselwirkungen des Moleküls mit der Oberfläche beeinflusst. Alle übrigen tertiären Amine zeigen eine Spezies im üblichen Bereich einer Alkylkette.

Tabelle 17: Bindungsenergien und Flächen von Triethylamin (TEA), Tributylamin (TBA) und *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) im Bereich des N1s-Spektrums.

| Name   | Position [eV] |       |       | Fläche [eV·cps] |        |        |              |
|--------|---------------|-------|-------|-----------------|--------|--------|--------------|
|        | Ammonium      | Amin  | Imin  | Ammonium        | Amin   | Imin   | Gesamtfläche |
| TEA    |               | 399.4 | 397.9 |                 | 9234.1 | 1510.1 | 10744.2      |
| TBA    | 402.1         | 399.6 | 398.0 | 634.8           | 6234.0 | 2856.9 | 9725.7       |
| PMDETA |               | 399.8 | 397.6 |                 | 9913.5 | 244.4  | 10157.9      |

Tabelle 18: Bindungsenergien und Flächen von Triethylamin (TEA), Tributylamin (TBA) und *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) im Bereich des C1s-Spektrums.

| Name   | Position [eV] |       |                                     | Fläche [eV·cps] |        |                                     |              |
|--------|---------------|-------|-------------------------------------|-----------------|--------|-------------------------------------|--------------|
|        | CO            | C-N   | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C | CO              | C-N    | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C | Gesamtfläche |
| TEA    | 288.1         | 286.0 | 284.4                               | 1369.5          | 6398.6 | 22088.2                             | 29856.3      |
| TBA    | 288.0         | 286.2 | 284.7                               | 1956.6          | 5922.7 | 40605.9                             | 48485.2      |
| PMDETA | 288.4         | 286.8 | 285.2                               | 2373.6          | 4978.1 | 39703.1                             | 47054.8      |

Das Flächenverhältnis von Imin zu Amin ist mit durchschnittlich 0.22:1 für die tertiären Amine deutlich geringer als für die untersuchten primären Amine (0.79:1) und das sekundäre Amin NMA (0.61:1). Damit hat die Analyse dieser drei Amine gezeigt, dass der hohe Substitutionsgrad der Aminogruppen die Bildung von oberflächengebundenen Iminen zwar hindert, diese aber nicht vollständig verhindert.

### 5.1.3.4. Untersuchung von Aminen mit tertiärem $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf 90 nm Platinfilmen

Zum Vergleich unterschiedlicher Amine wurden Adamantylamin (AdA), *tert*-Butylamin (*tert*-BA) und Triphenylmethylamin (TPMA) als Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom analysiert (Abbildung 52, Tabelle 19 und Tabelle 20).

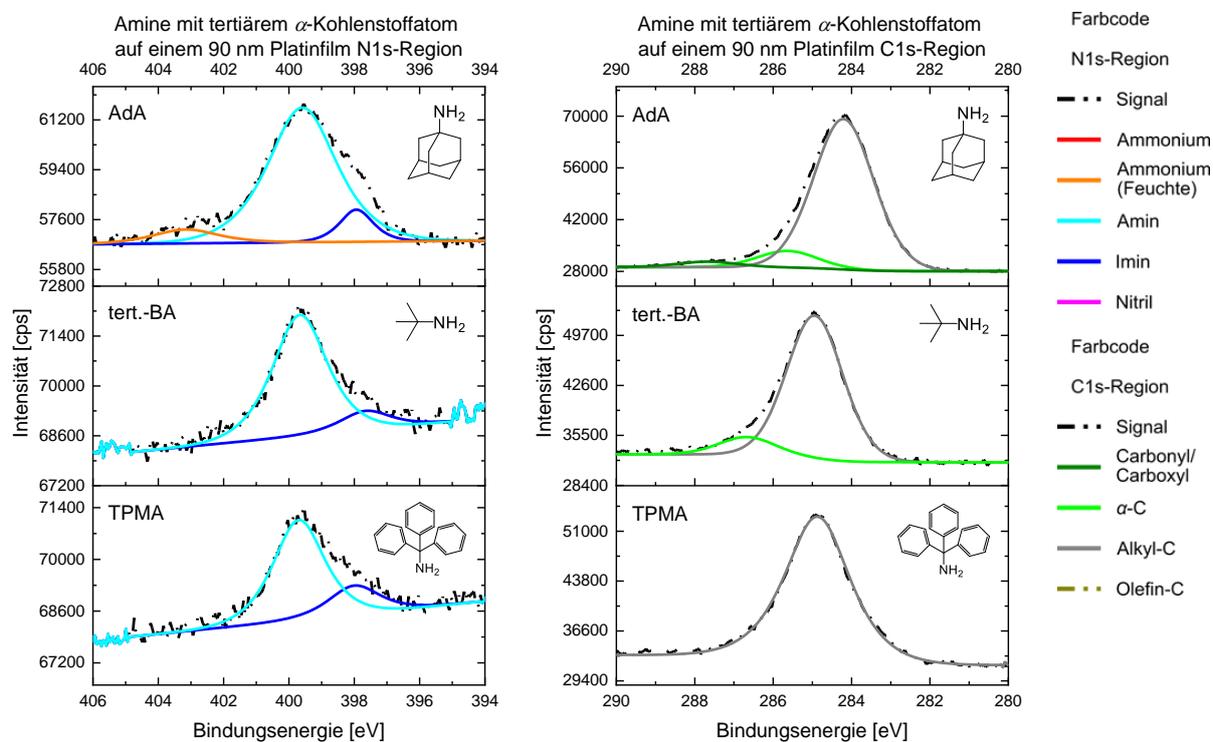


Abbildung 52: XPS-Daten der N1s- und C1s-Regionen eines 90 nm Platinfilms mit adsorbiertem Adamantylamin (AdA), *tert*-Butylamin (*tert*-BA) oder Triphenylmethylamin (TPMA). Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) eingesetzt. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert.

Neben den Signalen des Amins (399.6 eV) und des Imins (397.9 eV) lässt sich im Falle des Adamantylamins ebenfalls Ammonium (403.2 eV) nachweisen. Letzteres wurde zuvor schon als ein Produkt aus der Wechselwirkung mit Feuchtigkeit beschrieben.<sup>[65]</sup> Im Kohlenstoffspektrum können zwei Signale dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (285.6 eV) und dem übrigen Adamantylsystem (284.2 eV) zugeordnet werden. Diese Zuordnung lässt sich darüber hinaus durch die Flächen der beiden Signale bestätigen. Die beiden Spezies lassen ein Verhältnis von 1:9 erwarten, das real mit 1:8 etwas größer quantifiziert wurde. Die weitere Spezies (287.7 eV) wird in der Literatur CO zugeordnet.<sup>[154]</sup>

Es besteht für Adamantylamin die Möglichkeit eines intermolekularen Bindungsschlusses (Abbildung 53), wie dieser auch schon für 4-Aminophenol beschrieben wurde.<sup>[184]</sup> Dabei ist anzunehmen, dass durch Dehydrierung von CH $_2$ -Gruppen des Adamantylgerüsts Möglichkeiten

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

des intermolekularen Bindungsschlusses eröffnet werden. In diesem Vorgang kann eine weitere Aminogruppe anbinden. Die entstehenden sekundären Amine sind auf Grund der Orientierung zur Oberfläche in der Lage durch weitere Dehydrierung Iminen ausbilden.

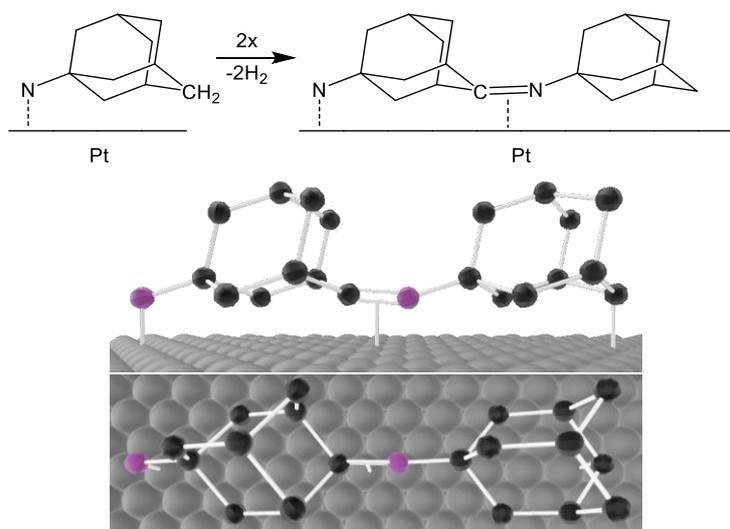


Abbildung 53: Reaktion von Adamantylamin auf einer Platinoberfläche zur Ausbildung von Iminen. Dargestellt sind die Reaktionsgleichung (oben), eine schematische Darstellung der sterischen Orientierung des Imins auf der Oberfläche in der Seitenansicht (mittig) und von der Draufsicht (unten). Die dreidimensionalen Strukturen basieren allein auf Schemazeichnungen und unterliegen keinerlei computerchemischen Strukturoptimierung.

Auch bei der Untersuchung von *tert.*-BA und TPMA treten im N1s die Signale von Amin und Imin auf (Tabelle 19). Weiterhin wurden im C1s-Spektrum für *tert.*-BA zwei Signale erhalten, die dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom (286.7 eV) und dem Alkylrest (284.9 eV) zuzuordnen sind. Dabei entspricht das Signal des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms 11 % des gesamten C1s-Signals. Die Stöchiometrie wird nicht erfüllt, da das Kohlenstoffsignal, das den Alkylresten zugeschrieben wird, ebenfalls Kohlenstoff aus Lösungsmittelresten und atmosphärischem Eintrag beinhalten kann.

Tabelle 19: Daten zu den XPS-Messungen von Adamantylamin (AdA), *tert.*-Butylamin (*tert.*-BA) und Triphenylmethylamin (TPMA) im N1s-Spektrum (siehe Abbildung 52).

| Name             | Position [eV] |       |       | Fläche [eV·cps] |         |        |
|------------------|---------------|-------|-------|-----------------|---------|--------|
|                  | Ammonium      | Amin  | Imin  | Ammonium        | Amin    | Imin   |
| AdA              | 403.2         | 399.6 | 397.9 | 1369.8          | 13815.5 | 1613.9 |
| <i>tert.</i> -BA |               | 399.7 | 397.7 |                 | 7680.7  | 1114.8 |
| TPMA             |               | 399.7 | 398.0 |                 | 5736.5  | 1632.3 |

Tabelle 20: Daten zu den XPS-Messungen von Adamantylamin (AdA), *tert.*-Butylamin (*tert.*-BA) und Triphenylmethylamin (TPMA) im C1s-Spektrum (siehe Abbildung 52).

| Name             | Position [eV] |       |                                     | Fläche [eV·cps] |        |                                     |
|------------------|---------------|-------|-------------------------------------|-----------------|--------|-------------------------------------|
|                  | CO            | C-N   | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C | CO              | C-N    | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C |
| AdA              | 287.7         | 285.6 | 284.2                               | 2911.2          | 8824.8 | 79820.2                             |
| <i>tert.</i> -BA |               | 286.7 | 284.9                               |                 | 4632.4 | 37217.2                             |
| TPMA             |               |       | 284.9                               |                 |        | 46050.9                             |

Auch TPMA-Moleküle können intramolekular keinerlei Imine ausbilden. Trotzdem kann die Ausbildung von Iminen für TPMA auf Platin beobachtet werden (Abbildung 54). Auch für TPMA ist die intermolekulare Iminbildung möglich. Dabei kann eine Aminogruppe an ein oberflächenaktiviertes Kohlenstoffatom des Phenylringes eines weiteren TPMA-Moleküls reagieren. Nach einem vergleichbaren Mechanismus konnte die Oligomerisierung von 4-Aminophenol auf Pt(111)-Oberflächen durch Verlust der Hydroxylgruppe beobachtet werden.<sup>[135]</sup>

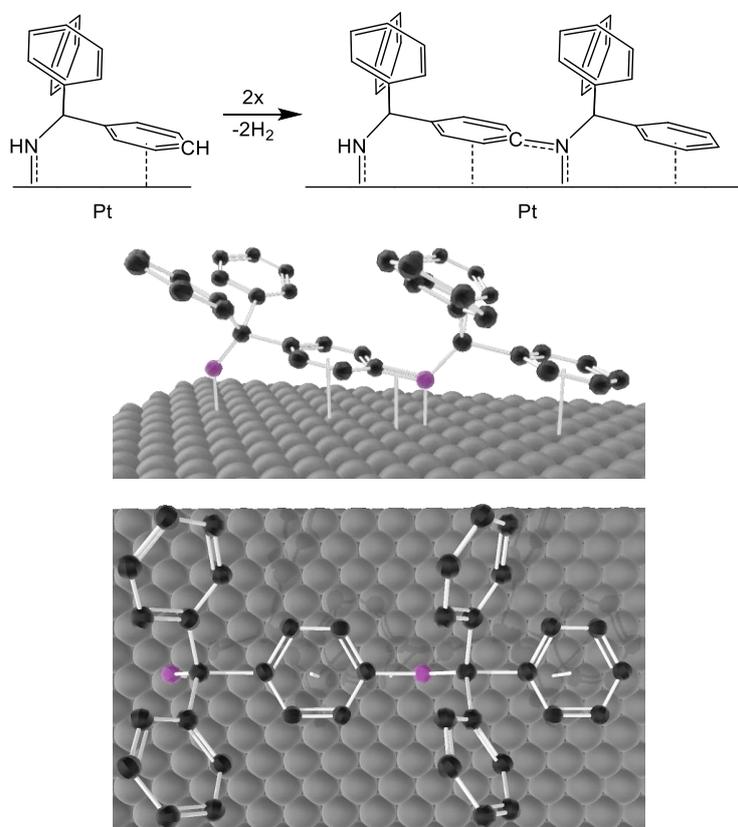


Abbildung 54: Reaktionsschema von TPMA auf einer Platinoberfläche, durch die eine intermolekulare Iminbildung möglich ist (oben) und die dreidimensionale Darstellung dieses Produktes von der Seitenansicht (mittig) und von der Draufsicht (unten).

TPMA zeigt im C1s-Spektrum eine einzelne Spezies bei 384.9 eV. Es wird dabei angenommen, dass aufgrund der chemischen Umgebung durch die Aminogruppe das Signal von den übrigen Kohlenstoffatomen ununterscheidbar wird. Diese Vermutung wird unterstützt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Reinstoffe aus der Literatur: Die Verschiebung  $\delta$  des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms im Falle des Triphenylmethylamins ist wesentlich stärker entschirmt als das Cyclohexan und als die Referenz von *tert.*-BA, das als Beispiel für ein primäres Amin mit drei Alkylresten dienen soll (Tabelle 21). Dieses Alkan zeigt die Trendrichtung der chemischen Verschiebung an. So wird das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Triphenylmethylamins (66.81 ppm) in seiner elektronischen Situation wesentlich von der Position eines Alkans (Cycloalkan, 27.10 ppm) und auch wesentlich stärker von der Position des *tert.*-BA (47.39 ppm) entschirmt. Auf Grund der tetraedrischen Umgebung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms von Triphenylmethylamin führt dessen elektronische Umgebung zu keinerlei Entschirmung des Kohlenstoffatoms. Auch die in  $\beta$ -Position befindlichen

Kohlenstoffatome des aromatischen Systems werden von diesem Effekt noch beeinflusst. Das wird beim Vergleich der Abschirmung von Benzol mit dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Triphenylmethylamins deutlich. Auch hier liegt der Wert des Triphenylmethylamins deutlich über dem üblichen Wert eines Arylrings.

Tabelle 21:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebung  $\delta$  von unterschiedlichen Reinstoffen zur Verdeutlichung der Elektronendichte am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom von Triphenylmethylamin.<sup>[185–188]</sup>

| Verbindung       | $\delta(\alpha\text{-Kohlenstoffatom})$ [ppm] | $\delta(\beta\text{-Kohlenstoffatom})$ [ppm] |
|------------------|---|--|
| TPMA             | 66.81 <sup>[185]</sup>                        | 148.57 <sup>[185]</sup>                      |
| Benzol           | 128.36 <sup>[186]</sup>                       | 128.36 <sup>[186]</sup>                      |
| <i>tert.</i> -BA | 47.39 <sup>[187]</sup>                        | 32.58 <sup>[187]</sup>                       |
| Cyclohexan       | 27.10 <sup>[188]</sup>                        | 27.10 <sup>[188]</sup>                       |

Unterschiede in der chemischen Verschiebung der beiden Signale des C1s-Spektrums existieren daher nicht. In den XPS-Daten läge das zu erwartende Flächenverhältnis von  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zu den übrigen bei 1:18 (ca. 6 %) und wäre auch bei einer eindeutigen Separierbarkeit der Signale nur schwer detektierbar.

Alle drei hier diskutierten Verbindungen weisen neben dem für Amine typischen XPS-Signal um 400 eV die zusätzliche Iminspezies bei ~398 eV auf. Auf Grund der Molekülstrukturen können diese nicht durch eine direkte Dehydrierung des Amins zu einem Imin oder Enamin gebildet worden sein. Die Deprotonierung des Amins wäre eine weitere diskutabile Oberflächenreaktion, die sowohl bei den primären Aminen mit hoher Substitution in  $\alpha$ -Position, als auch bei den primären und sekundären Aminen realisierbar ist.<sup>[139,153]</sup> Diese wurde unter anderem für Ethylendiamin<sup>[133]</sup> und Indol<sup>[139]</sup> beobachtet. Es wird daher angenommen, dass alle Amine bei Adsorption auf Platin den Wasserstoff abspalten können. Zusätzlich kann auch eine Iminbildung beobachtet werden. Ein Indiz für eine Dealkylierung der Amine, wie im Falle des DDAB gezeigt, kann der Vergleich der hier vorgestellten Amine untereinander sein. Wie auch bei den tertiären Aminen ist das Flächenverhältnis von Imin zu Amin mit 0.18:1 deutlich geringer als bei den primären und sekundären Derivaten.

### 5.1.3.5. Thermische Veränderungen einer Ligandenhülle

Nachdem bisher XPS-Daten stickstoffhaltiger Adsorbate bei Raumtemperatur beschrieben wurden, erfolgt nun eine thermische Analyse eines Beispiels der jeweiligen Ammonium- und Aminklassen. Dafür wurden DDAB, DDA, NMA, PMDETA und TPMA ausgewählt.

#### **DDAB**

Beim Heizen des DDABs auf einem Platinfilm verringert sich die Summe aller Signale im N1s bis 373 K (Abbildung 55, Abbildung 56, Tabelle 22). Während die beiden Ammoniumsignale

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

(403.1 eV, Feuchtigkeit und 402.0 eV, DDAB) fast vollständig verschwinden, steigt die Fläche der Aminogruppen (399.7 eV) und Iminogruppen (398.0 eV) signifikant.

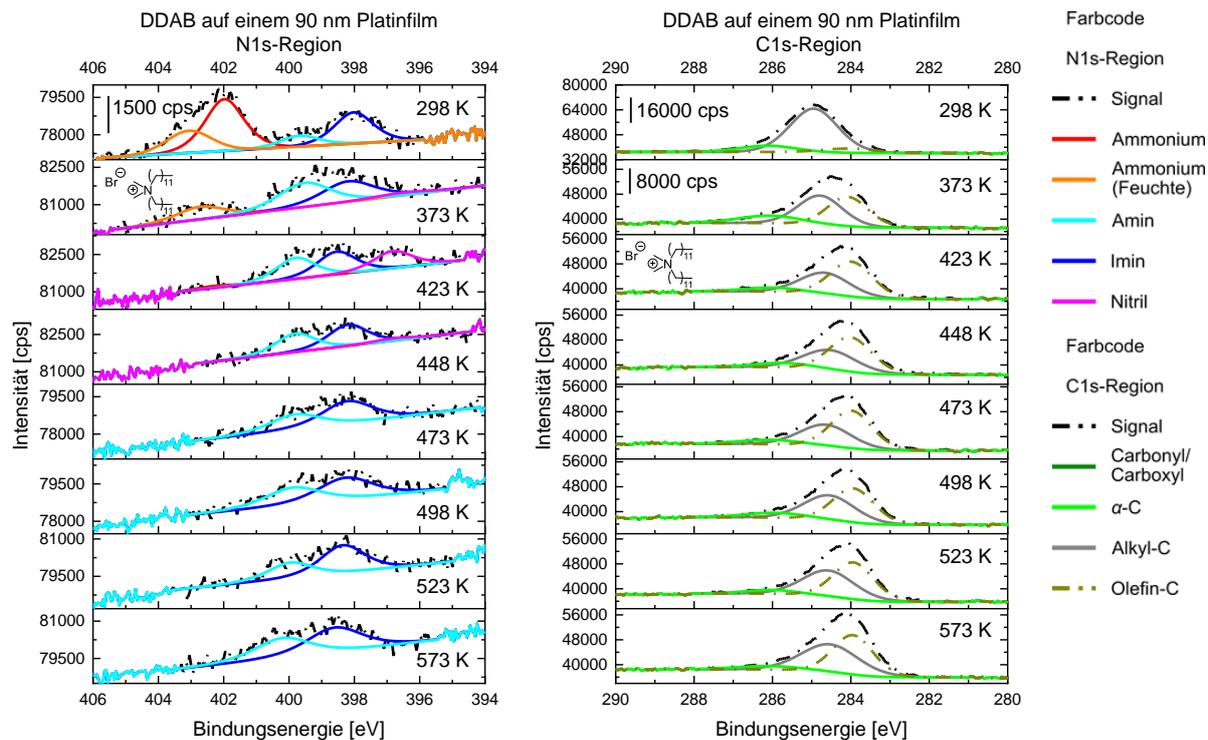


Abbildung 55: 90 nm Platinfilm mit DDAB. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 5 Scans verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert.

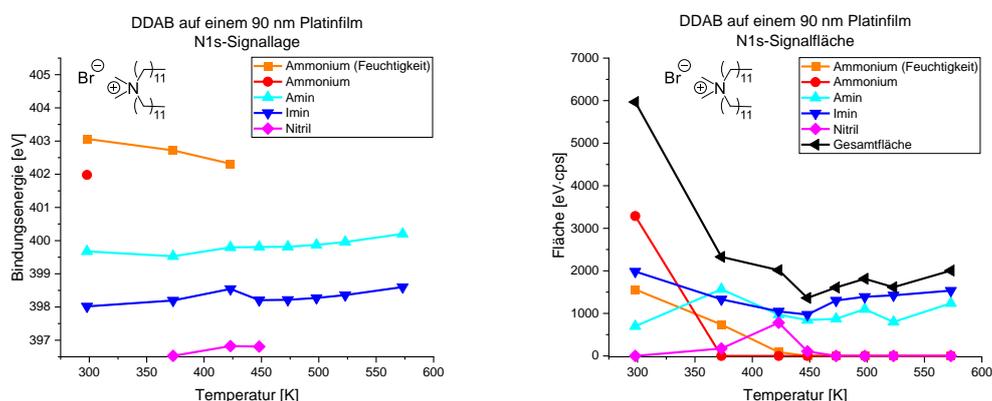


Abbildung 56: Auftragung der XPS-Daten von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm. Gezeigt ist der Verlauf von Position und Signalfäche der N1s-Spektren im Verlauf der Heizserie. Die Spektren und alle weiteren Messparameter sind in Abbildung 55 gegeben. Alle Daten wurden auf die Position von Pt $^0$  auf 71.0 eV korrigiert.

Es ist von einer Abreaktion der Ammoniumverbindungen auszugehen. Außerdem kann die Ausbildung einer weiteren Stickstoffspezies zwischen 373 K und 448 K beobachtet werden ( $396.6 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ ). Signale mit so niedriger Bindungsenergie sind nur für oberflächengebundene Nitrile ( $397.0 \text{ eV}$ )<sup>[148]</sup> oder Zersetzungsprodukte<sup>[145,152]</sup> derer bekannt. Für die Zuordnung

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

der Spezies werden die C1s-Daten dieser Messreihe später mit in die Diskussion aufgenommen.

Tabelle 22: Daten der N1s-XPS-Spektren von 90 nm Platinfilm mit DDAB.

| T [K] | Bindungsenergie [eV]       |                    |       |       |        | Fläche [eV·cps]            |                    |        |        |        |        |
|-------|----------------------------|--------------------|-------|-------|--------|----------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|
|       | Ammonium<br>(Feuchtigkeit) | Ammonium<br>(DDAB) | Amine | Imin  | Nitril | Ammonium<br>(Feuchtigkeit) | Ammonium<br>(DDAB) | Amine  | Imin   | Nitril | Summe  |
| 298   | 403.1                      | 402.0              | 399.7 | 398.0 |        | 1561.6                     | 3287.3             | 696.6  | 1983.4 |        | 5967.3 |
| 373   | 402.7                      |                    | 399.5 | 398.2 | 396.5  | 975.4                      |                    | 2067.4 | 1755.9 | 230.4  | 4053.7 |
| 423   | 402.3                      |                    | 399.8 | 398.5 | 396.8  | 124.4                      |                    | 1342.0 | 1450.7 | 1080.9 | 3873.6 |
| 448   |                            |                    | 399.8 | 398.2 | 396.8  |                            |                    | 1185.9 | 1366.8 | 151.2  | 2703.9 |
| 473   |                            |                    | 399.8 | 398.2 |        |                            |                    | 1180.4 | 1763.5 |        | 2943.9 |
| 498   |                            |                    | 399.9 | 398.3 |        |                            |                    | 1505.7 | 1906.3 |        | 3412.0 |
| 523   |                            |                    | 400.0 | 398.4 |        |                            |                    | 1098.9 | 1960.9 |        | 3059.8 |
| 573   |                            |                    | 400.2 | 398.6 |        |                            |                    | 1710.9 | 2122.5 |        | 3833.4 |

Bei der Betrachtung des C1s nimmt die Fläche des dehydrierten,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs bis 373 K zu, während sowohl die Signale vom alkyischen (285.0 eV) als auch vom aminischen Kohlenstoff abnehmen (vgl. Abbildung 57 und Tabelle 23) Diese Intensitätsverschiebung hin in das Signal der geringsten Bindungsenergie spricht für eine Dehydrierung der Moleküle. Da allerdings die Summe der Signalflächen sich im Zuge des Heizexperiments bis zu einer Temperatur von 373 K insgesamt um 45 % verringert, muss ein Großteil der Adsorbate zersetzt oder desorbiert sein.

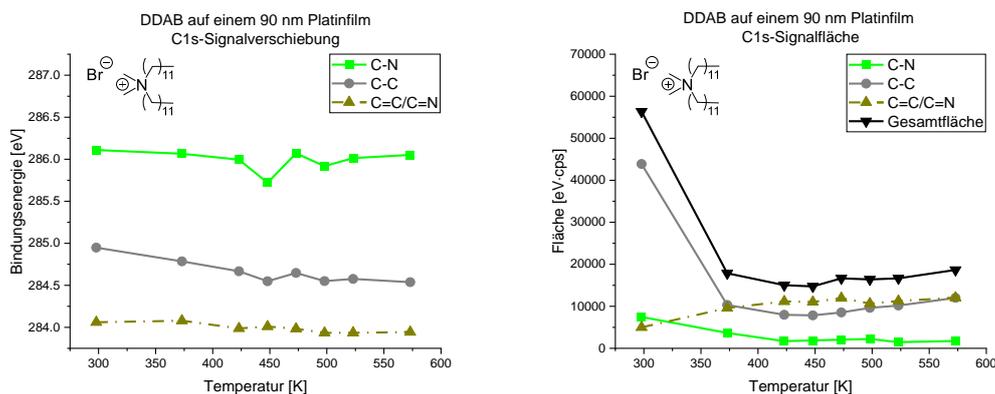


Abbildung 57: Auftragung der XPS-Daten von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm. Gezeigt ist der Verlauf von Position und Signalfäche der C1s-Spektren im Verlauf der Heizserie. Die Spektren und alle weiteren Messparameter sind in Abbildung 55 gegeben. Alle Daten wurden auf die Position von  $Pt^0$  auf 71.0 eV korrigiert.

Anteilig desorbiert von Raumtemperatur bis 373 K mit 32 % ein geringerer Anteil des Stickstoffs von der Oberfläche als Kohlenstoff, dessen Signalverlust bei 45 % liegt. Es muss sich ein Teil der Moleküle zersetzt haben, sodass eine Desorption des ionischen DDABs möglich ist. Der Effekt des generellen Intensitätsverlustes tritt allerdings bei allen geheizten Filmen auf. Dabei wird das korrespondierende Platinsignal durch Verringerung der Bedeckung größer.

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Tabelle 23: Daten der C1s-XPS-Spektren eines 90 nm Platinfilms mit DDAB.

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |       |         | Fläche [eV·cps] |         |         | Summe   |
|-------|----------------------|-------|---------|-----------------|---------|---------|---------|
|       | C-N                  | C-C   | C=C/C=N | C-N             | C-C     | C=C/C=N |         |
| 298   | 286.1                | 285.0 | 284.1   | 7472.4          | 43881.2 | 4992.5  | 56346.1 |
| 373   | 286.1                | 284.8 | 284.1   | 4826.8          | 13625.7 | 12654.1 | 31106.6 |
| 423   | 286.0                | 284.7 | 284.0   | 2353.3          | 11062.3 | 15466.2 | 28881.8 |
| 448   | 285.7                | 284.5 | 284.0   | 2657.5          | 11050.4 | 15539.4 | 29247.3 |
| 473   | 286.1                | 284.6 | 284.0   | 2796.6          | 11540.4 | 16171.5 | 30508.5 |
| 498   | 285.9                | 284.6 | 283.9   | 3038.0          | 13191.8 | 14622.6 | 30852.4 |
| 523   | 286.0                | 284.6 | 283.9   | 2005.9          | 14024.2 | 15524.6 | 31554.7 |
| 573   | 286.1                | 284.5 | 283.9   | 2405.2          | 16600.1 | 16643.0 | 35648.3 |

Unter Berücksichtigung von Sensitivitätsfaktoren kann somit die zu erwartende Signalfäche eines C1s-Signals berechnet werden, die einer C-N-Einfach- oder C-N-Doppelbindung zuzuordnen wäre, ausgehend von der Fläche eines korrespondierenden N1s-Signals. Diese sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

$$\text{Gl.7} \quad A_{N1s \text{ Spezies}} \cdot \frac{S_{C1s \text{ Spezies}}}{S_{N1s \text{ Spezies}}} \cdot \frac{\sigma_{C1s \text{ Spezies}}}{\sigma_{N1s \text{ Spezies}}} = A_{C1s \text{ Spezies}}$$

Diese Berechnungen wurden unter Annahme der Stöchiometrieffaktoren  $\sigma_{C1s} = 1$  und  $\sigma_{N1s} = 1$  sowie mit den Sensitivitätsfaktoren  $S_{C1s} = 0.296$  und  $S_{N1s} = 0.477$  bei einem Quelle/Detektorwinkel von  $54.7^\circ$  durchgeführt.<sup>[180]</sup>

Tabelle 24: Berechnete Flächen  $A_{C1s(signal),b}$  des C1s- aus den N1s-Spektren zur Identifikation von Oberflächenreaktionen. Ein Vergleich mit den realen Flächen  $A_{C1s(signal),r}$  im C1s zeigt, dass die dehydrierte Kohlenstoffspezies von einem Imin stammen kann.

| T [K] | $A_{C1s(C-N),r}$ | $A_{C1s(C-N),b}$ | $\frac{A_{C1s(C-N),r}}{A_{C1s(C-N),b}}$ | $A_{C1s(sp^2-C),r}$ | $A_{C1s(sp^2-C),b}$ | $\frac{A_{C1s(sp^2-C),r}}{A_{C1s(sp^2-C),b}}$ |
|-------|------------------|------------------|---|---------------------|---------------------|---|
| 298   | 7472.4           | 1052.0           | 7.1                                     | 4992.5              | 2995.2              | 1.7   |
| 373   | 4826.8           | 3122.1           | 1.5                                     | 12654.1             | 2651.6              | 4.8   |
| 423   | 2353.3           | 2026.6           | 1.1                                     | 15466.2             | 2190.8              | 7.1   |
| 448   | 2657.5           | 1790.9           | 1.5                                     | 15539.4             | 2064.1              | 7.5   |
| 473   | 2796.6           | 1782.6           | 1.6                                     | 16171.5             | 2663.1              | 6.1   |
| 498   | 3038.0           | 2273.8           | 1.3                                     | 14622.6             | 2878.8              | 5.1   |
| 523   | 2005.9           | 1659.5           | 1.2                                     | 15524.6             | 2961.2              | 5.2   |
| 573   | 2405.2           | 2583.7           | 0.9                                     | 16643.0             | 3205.3              | 5.2   |

Ausgehend von der Fläche des Iminsignals kann damit die Fläche des Iminkohlenstoffs berechnet werden. Bei Raumtemperatur ist so für eine Fläche von 1983.4 eV·cps (Imin) im N1s eine Fläche von 2995.2 eV·cps im C1s zu erwarten. Die berechnete Fläche ist geringer als der gemessene Wert von 4882.5 eV·cps. Auch in Folge der Heizserie bleibt der berechnete Wert für das Kohlenstoffsignal jeweils unter den gemessenen Flächen, woraus eine größere Menge

$sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs vorliegt, als es allein durch die Bildung von Iminogruppen zu erwarten gewesen wäre.

Die Fläche im C1s ( $sp^2$ -hybridisiert) wird darüber hinaus deutlich größer, als es allein durch eine Iminbildung zu erwarten gewesen wäre. Allerdings kann eine Ausbildung des Signals im C1s durch Dehydrierung der Kohlenwasserstoffketten nicht allein durch diese Messdaten ausgeschlossen werden. IR-spektroskopische Untersuchungen in der Literatur zeigen hingegen eindeutig, dass es zu einer Iminbildung kommt.<sup>[136,139]</sup> Lediglich das berechnete C1s des Amins bei 573 K ist 7 % größer als der gemessene Wert. Es liegt allerdings nah, dass sich ein Imin als direkte Folge einer Oberflächenreaktion ausbilden oder durch Imin-Enamin-Tautomerie als Konsequenz einer Dehydrierung der Alkylkette entstehen kann.<sup>[189]</sup>

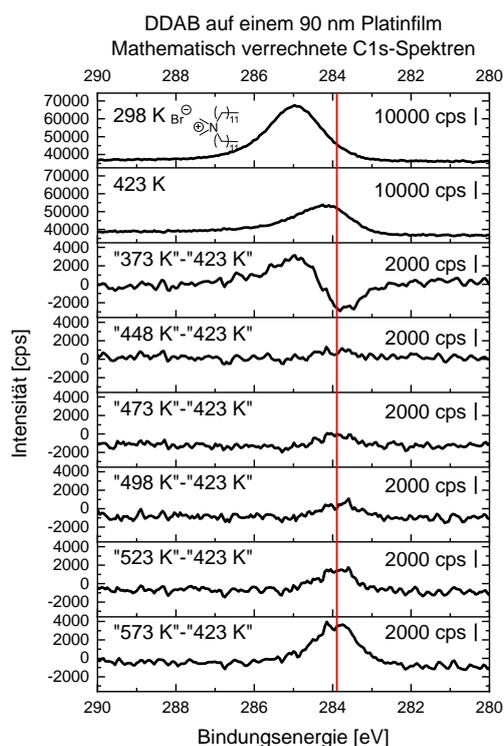


Abbildung 58: Subtraktion von C1s-Spektren. Dargestellt sind die XPS-Spektren der Heizserie von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm. Neben den Spektren von Raumtemperatur und 423 K sind von den übrigen Spektren jeweils die Intensität des Spektrums bei 423 K subtrahiert worden. Der punktsymmetrische Signalverlauf bei „373 K – 423 K“ ist durch leichte ladungsbedingte Unterschiede der Signale vor der Verrechnung entstanden. Die Messparameter sind Abbildung 55 zu entnehmen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt<sub>4f<sub>7/2</sub></sub> bei 71.0 eV korrigiert.

Für die Ausbildung eines Nitrils ist ebenfalls ein korrespondierendes Signal im C1s bei 284.4 eV erwartbar.<sup>[148]</sup> Dieses läge zwischen den beiden Signalen von  $sp^3$ - und  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff (285.0 eV und 284.1 eV). Zur Analyse der Veränderung des Kohlenstoffspektrums, wurden die Spektren bei verschiedenen Temperaturen miteinander verrechnet. Dabei wurde das Spektrum bei 423 K von denen bei niedrigeren und höheren Temperaturen subtrahiert (Abbildung 58). Die Nitrilbildung sollte in dem verrechneten Spektrum

„448 K – 423 K“ ein Signal in negativer Richtung bei 284.4 eV ausbilden. Da keinerlei Veränderung zwischen den Spektren 423 K und 448 K gefunden werden kann, kann Nitril als Reaktionsprodukt auf Grundlage dieser Daten nicht endgültig bestätigt werden. Allerdings sind die Kohlenstoffspezies für Schwankungen in der Signalpositionslage bekannt (siehe Kapitel 3.6).

Es zeigt sich lediglich eine stetige Zunahme des dehydrierten Kohlenstoffs bei Temperaturen über 423 K. Atomar adsorbierter Stickstoff, der ebenfalls als zusätzliche Stickstoffspezies denkbar wäre, ist bei einer Bindungsenergie um 397.6 eV zu erwarten und läge damit um 1.0 eV signifikant zu niedrig.

Demnach sind Nitrile als Endprodukt der Umwandlung des DDABs über Amine und Imine naheliegend. Dafür spricht ebenfalls die Detektion von Blausäure bei der Zersetzung von Aminen auf Pt(111)-Oberflächen im Vakuum mittels Massenspektrometrie.<sup>[132,136]</sup> Auch im Falle der hier präsentierten XPS-Studie deutet sich eine Desorption des Adsorbates an, da mit Verschwinden des Nitridsignals auch die Gesamtfläche des N1s-Spektrums abnimmt. Es findet also keinerlei Rückreaktion zu den anderen Adsorbatspezies statt. Final festzustellen ist außerdem, dass nur ein Teil der Adsorbate diesen Reaktionsweg vollzieht. Es wandeln sich nicht alle stickstoffhaltigen Verbindungen um, sondern nur ein Teil der Adsorbate formen Nitrile, die anschließend desorbieren. Es wurde beispielsweise für Olefine auf Palladium gezeigt, dass aktive Oberflächenplätze durch Spaltprodukte der Zersetzung irreversibel blockiert werden können.<sup>[190]</sup> Das könnte erklären, warum es keine Reaktionskaskade für die Zersetzung der stickstoffhaltigen Verbindungen auf der Oberfläche gibt, sondern lediglich ein Teil der stickstoffhaltigen Verbindungen des N1s-Spektrums zu Nitrilen abreagiert.

Thermogravimetrische Untersuchungen von DDAB haben gezeigt, dass sich der Reinstoff im Stickstoffstrom jenseits 448 K zu zersetzen beginnt und die Spaltprodukte bis 573 K verdampfen. Die Rohdaten sind von *Pascal Buhani* gemessen worden und dürfen dankenswerter Weise im Anhang Kapitel 9.5 dargestellt werden. Alle diese Phänomene für reines DDAB finden bei höheren Temperaturen statt als die beobachteten Effekte auf Platin. Damit sind diese Reaktionen auf die katalytische Aktivität des Platins zurückzuführen.

Zuletzt sollen die Br3d-Spektren erläutert werden. Da diese eine Schulter des Pt<sup>0</sup>-Signals bei ~68 eV bilden, ist eine definierte Quantifizierung schwierig. Andere Bromspektren wurden für diese Analyse ebenfalls untersucht. Dabei zeigt schon das Br3s-Spektrum, das nach dem Br3d-Spektrum die höchste Intensität besitzt, kein Signal jenseits des Messrauschens. Auch die Signale des Br3d-Spektrums verschwinden bis 423 K vollständig von der Oberfläche. Der Intensitätsverlust des Bromids kann mit Hilfe von verrechneten XPS-Daten verdeutlicht werden (Abbildung 59). Die Ausbildung eines Signalminimums bescheinigt die Desorption des Bromids. Daher wird die Abspaltung von Alkylbromiden angenommen.

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

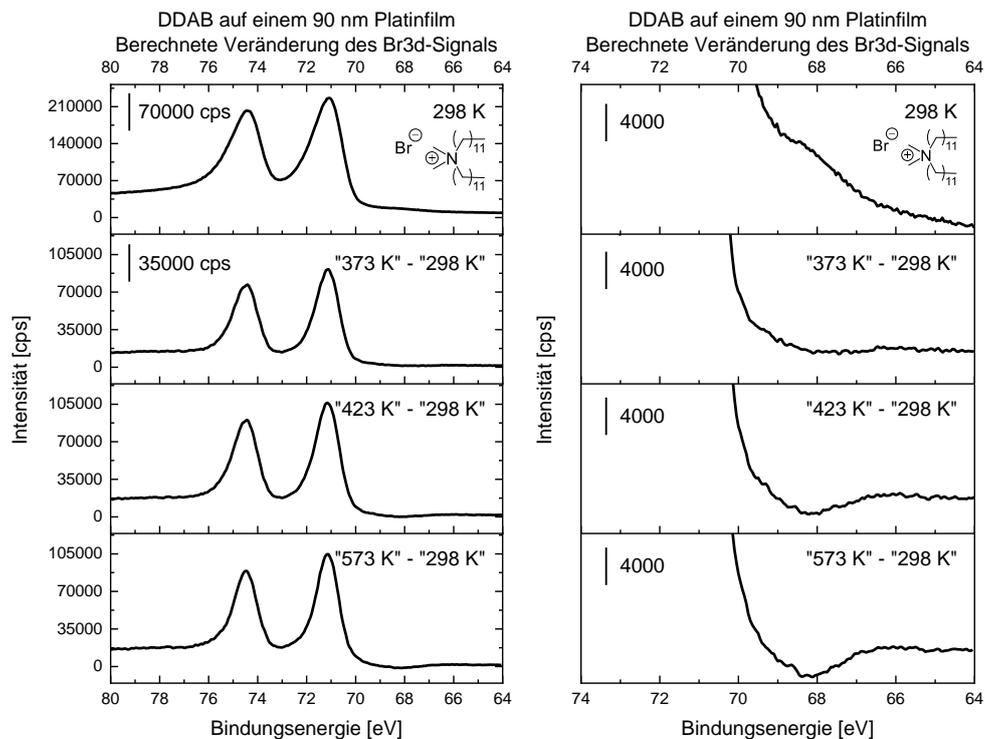


Abbildung 59: Verrechnete Pt4f-Spektren von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm zur Visualisierung von Veränderungen im Br3d-Signal. Links zu sehen ist das gemessene Pt4f-Spektrum mit dem asymmetrischen Pt<sup>0</sup>-Duplett bei Raumtemperatur und darunter die Spektren bei ausgewählten höheren Temperaturen, von denen das Spektrum bei Raumtemperatur subtrahiert wurde. Auf der rechten Seite ist ein vergrößerter Ausschnitt dieses Bereichs gezeigt, in dem das Br3d-Signal gezeigt wird. Durch Desorption von Adsorbaten steigt im Laufe des Heizvorgangs die Intensität des Pt. Das Bromsignal bildet ein Minimum, das auf eine Desorption des Bromids schließen lässt.

Abbildung 60 zeigt eine Übersicht der Adsorbatspezies, die auf Grundlage der XPS-Daten angenommen werden: Bei Raumtemperatur konnten neben dem Ammoniumbromid ebenfalls Amine und Imine gefunden werden. Weiterhin liegt durch Feuchtigkeit bedingt Ammonium auf dem Platin vor. Durch Abspaltung bzw. Desorption von Alkylketten und Wasserstoff, sowie Bromid und Wasser, verschwinden die Ammoniumsignale beim Heizen. Bei 423 K können Nitride detektiert werden.

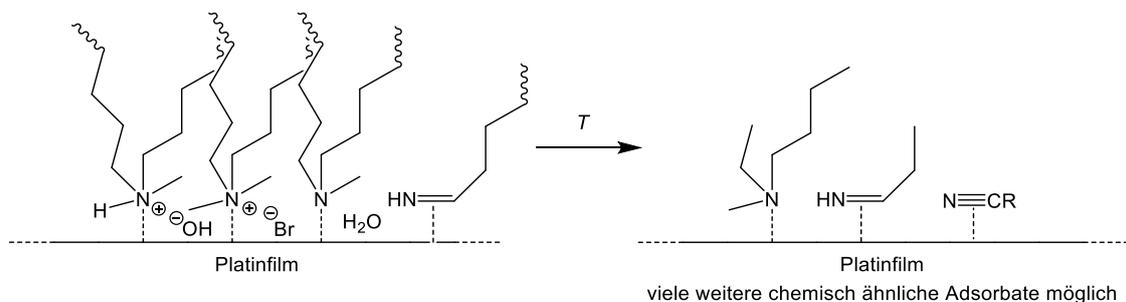


Abbildung 60: Auf Grundlage der gemessenen XPS-Daten angenommene Adsorbattypen, die durch Adsorption von DDAB auf einem Platinfilm ausgebildet werden.

## DDA

Wenn DDA auf der Platinoberfläche adsorbiert ist, treten bei Raumtemperatur die N1s Signale von Aminen (399.6 eV), Iminen (398.0 eV) und Ammonium (401.4 eV) auf (Abbildung 62).

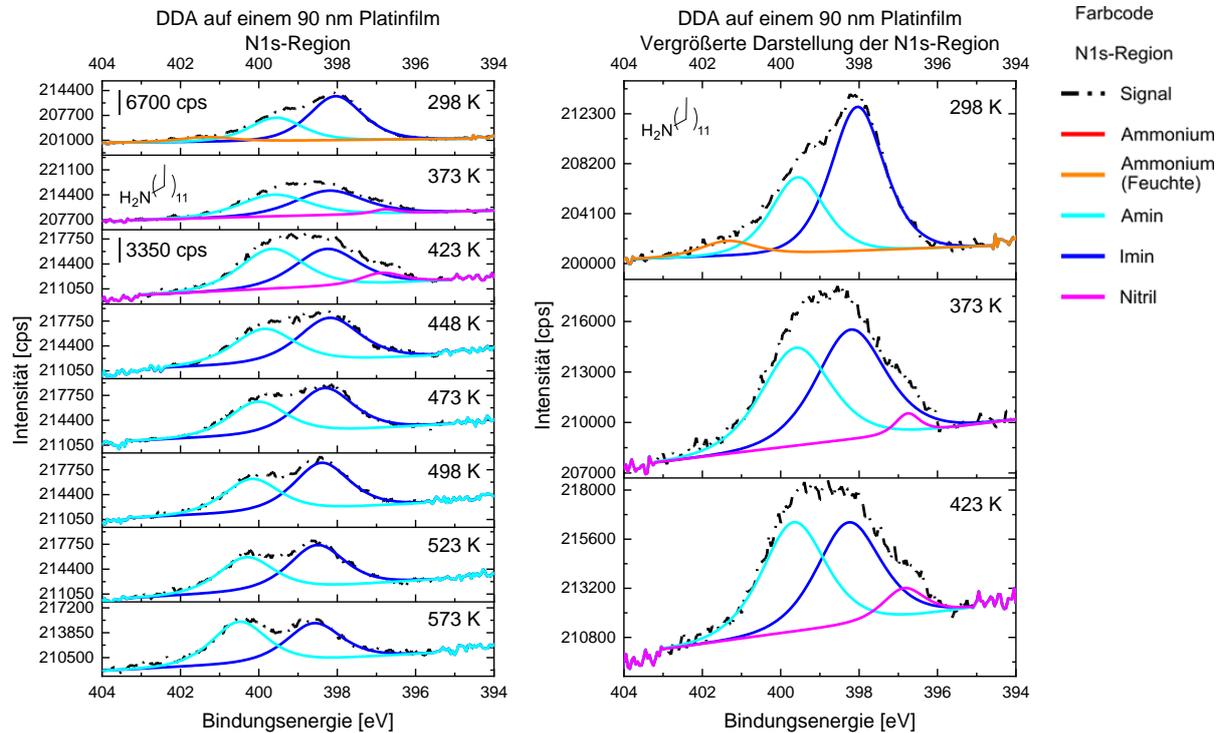


Abbildung 61: XPS-Daten der N1s-Region von DDA auf einem 90 nm Platinfilm (links) und in einer vergrößerten Darstellung für ausgewählte Temperaturen (rechts). Zur Aufbringung desamins auf den Platinfilm wurde DDA leicht über den Siedepunkt erwärmt ( $T > 302$  K) und der Überschuss an DDA anschließend durch exzessives Spülen mit Aceton entfernt. Die Messreihe erfolgte nach Lagerung der Probe für 12 Stunden im Vakuum ( $p < 5 \cdot 10^{-8}$  mbar). Die Messung wurde mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Strahlung und einem hemisphärischen Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans durchgeführt. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert.

Zwischen 373 K und 423 K tritt, wie auch im Falle des DDAB auf einem Platinfilm, eine weitere Spezies (396.8 eV) auf, die auf Grundlage der Bindungsenergie Nitrilen zugeordnet werden kann.<sup>[136,145]</sup> *Mudiyanselage* und *Trenary* haben gezeigt, dass Nitrile Zersetzungsprodukte von Aminen auf Platin sind und von der Oberfläche desorbieren.<sup>[136]</sup> Es ist ebenfalls beschrieben, dass Nitrile bei höheren Temperaturen noch mittels Massenspektrometrie detektiert werden können.<sup>[136]</sup> Daher ist es durchaus möglich, dass Nitrile auch bei höheren Temperaturen gebildet werden und direkt desorbieren. Die Signalfäche von Imin und Amin bleibt in Summe ab 473 K konstant (Abbildung 62). Im Laufe des Heizvorgangs verschiebt sich lediglich das Verhältnis von Imin zu Amin von 1.9:1 bei Raumtemperatur zu 0.9:1. Gleichzeitig nimmt von Raumtemperatur zu 373 K die Gesamtfläche des C1s auf 68 % ab. Dabei verringert sich die Fläche im N1s auf 85 % der ursprünglichen Fläche.

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

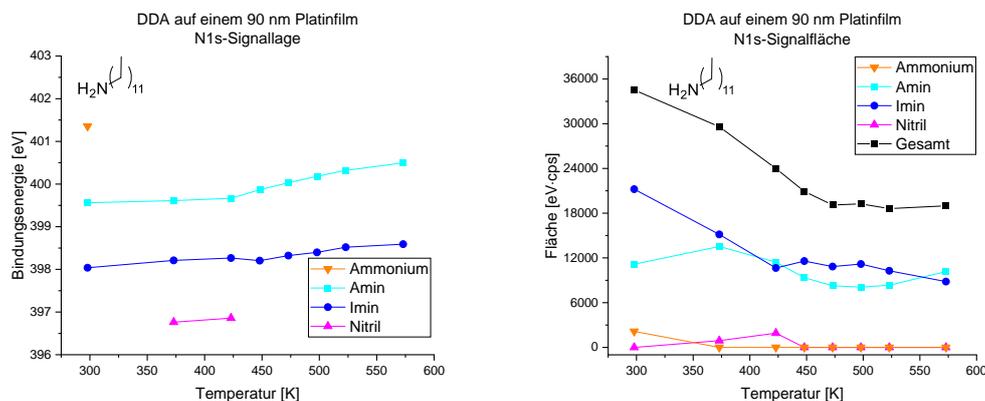


Abbildung 62: Visualisierung der Veränderung von N1s-Signallage und -Flächen im N1s-Detaillspektrum von der XPS-Analyse des DDA auf einem 90 nm Platinfilm.

Tabelle 25: Daten der Analyse von DDA auf einem 90 nm Platinfilm im Bereich der N1s-Region, visualisiert in Abbildung 61.

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |       |       |        | Fläche [eV·cps] |         |         |        |         |
|-------|----------------------|-------|-------|--------|-----------------|---------|---------|--------|---------|
|       | Ammonium             | Amin  | Imin  | Nitril | Ammonium        | Amin    | Imin    | Nitril | Gesamt  |
| 298   | 401.4                | 399.6 | 398.0 |        | 2151.0          | 11151.5 | 21221.7 |        | 34524.2 |
| 373   |                      | 399.6 | 398.2 | 396.8  |                 | 13537.5 | 15155.9 | 898.3  | 29591.7 |
| 423   |                      | 399.7 | 398.3 | 396.9  |                 | 11437.0 | 10645.2 | 1906.5 | 23988.7 |
| 448   |                      | 399.9 | 398.2 |        |                 | 9349.2  | 11570.8 |        | 20920.0 |
| 473   |                      | 400.0 | 398.3 |        |                 | 8265.0  | 10840.0 |        | 19105.0 |
| 498   |                      | 400.2 | 398.4 |        |                 | 8075.3  | 11179.0 |        | 19254.3 |
| 523   |                      | 400.3 | 398.5 |        |                 | 8333.8  | 10277.3 |        | 18611.1 |
| 573   |                      | 400.5 | 398.6 |        |                 | 10167.7 | 8825.5  |        | 18993.2 |

Abbildung 63 zeigt, dass bis 448 K anteilig mehr Kohlenstoff als Stickstoff desorbiert. Gleichzeitig sinkt die Fläche des Signals des  $sp^2$ -Kohlenstoffs von Raumtemperatur bis 448 K stetig (Abbildung 64). Zwischen 373 K und 573 K bleibt dabei die Gesamtfläche im C1s näherungsweise konstant, während die Stickstoffkomponenten stärker desorbieren.

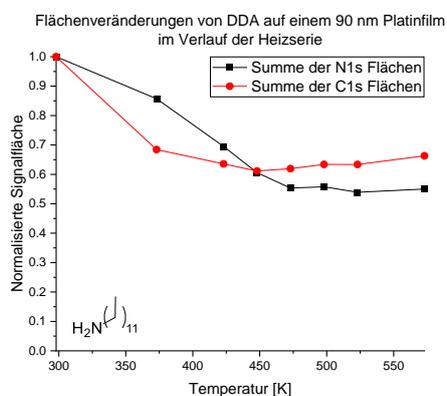


Abbildung 63: Gegenüberstellung der Flächenveränderung in den N1s- und C1s-Spektren von DDA auf einem 90 nm Platinfilm im Verlauf der Heizserie.

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Es ist von einer teilweisen Zersetzung des Amins auf der Oberfläche auszugehen. Dafür spricht zum einen die Dehydrierung der adsorbierten Kohlenstofffragmente und zum anderen die Persistenz dieser Kohlenstoffrückstände, während die stickstoffhaltigen Anteile in die Gasphase abgegeben werden.

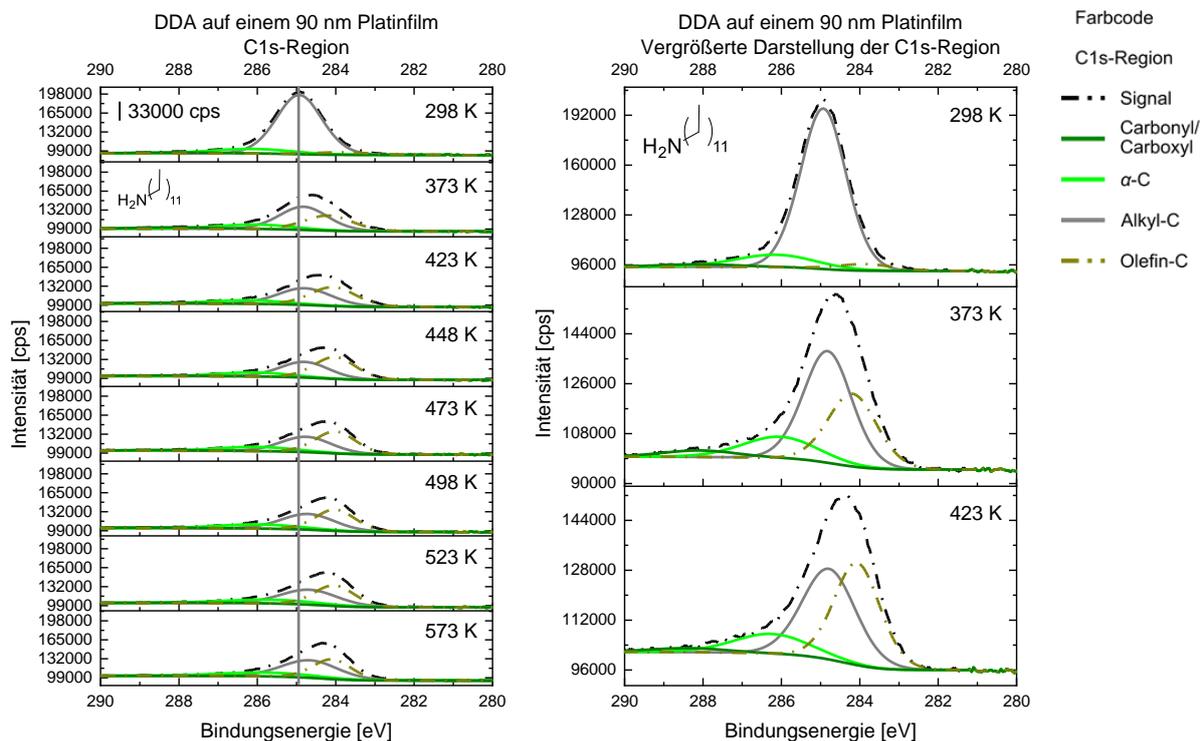


Abbildung 64: XPS-Spektren von DDA auf einem 90 nm Platinfilm in dem Bereich von C1s-Signalen (links) und in einer vergrößerten Darstellung für ausgewählte Temperaturen (rechts). Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 5 Scans eingesetzt. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Während der Heizschritte wurde der beschichtete Platinfilm im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert.

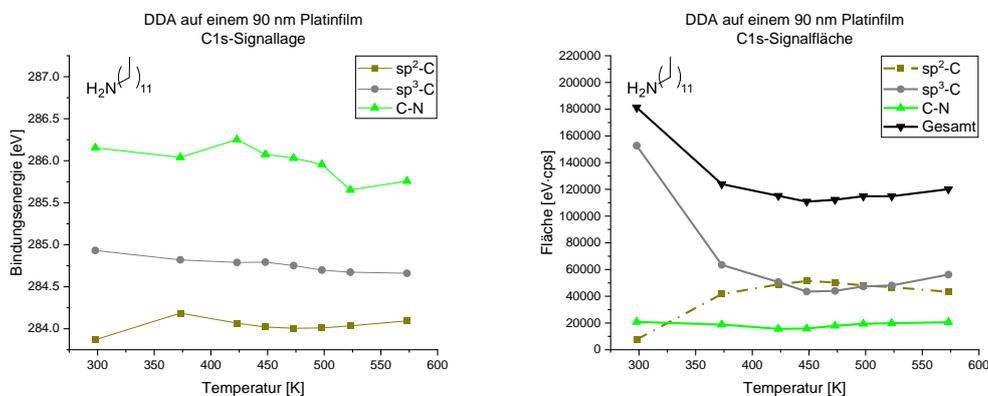


Abbildung 65: Visualisierung der Veränderung von C1s-Signallage und Flächen im C1s-Detailspektrum von der XPS-Analyse des DDA auf einem 90 nm Platinfilm.

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Tabelle 26: Daten der Analyse von DDA auf einem 90 nm Platinfilm im Bereich der N1s-Region, visualisiert in Abbildung 64.

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |                    |       |       | Fläche [eV·cps]    |                    |         |        |          |
|-------|----------------------|--------------------|-------|-------|--------------------|--------------------|---------|--------|----------|
|       | sp <sup>2</sup> -C   | sp <sup>3</sup> -C | C-N   | CO    | sp <sup>2</sup> -C | sp <sup>3</sup> -C | C-N     | CO     | Gesamt   |
| 298   | 283.9                | 284.9              | 286.2 | 288.1 | 7654.6             | 152698.2           | 20850.9 | 4218.3 | 185422   |
| 373   | 284.2                | 284.8              | 286.0 | 288.1 | 41646.2            | 63486.4            | 18824.1 | 5686.1 | 129642.8 |
| 423   | 284.1                | 284.8              | 286.3 | 288.4 | 48880.1            | 50616.1            | 15647.2 | 3155   | 118298.4 |
| 448   | 284.0                | 284.8              | 286.1 | 288.5 | 51422.4            | 43523.1            | 15865.1 | 2492.3 | 113302.9 |
| 473   | 284.0                | 284.8              | 286.0 | 288.5 | 50330.7            | 43983.1            | 17936.9 | 2995.5 | 115246.2 |
| 498   | 284.0                | 284.7              | 286.0 | 288.8 | 48055.9            | 47357.3            | 19450.5 | 3214.8 | 118078.5 |
| 523   | 284.0                | 284.7              | 285.7 | 287.8 | 46826.8            | 48112.1            | 19887.9 | 1282.6 | 116109.4 |
| 573   | 284.1                | 284.7              | 285.8 | 287.4 | 43318.2            | 56244.7            | 20576.2 | 348.7  | 120487.8 |

Thermogravimetrische Untersuchungen von reinem DDA sollen als Referenzexperiment zur Erläuterung dienen, inwiefern die Reaktionen von DDA auch ohne Präsenz der Edelmetalloberfläche stattfinden können. Dabei wurde für DDA lediglich eine Siedetemperatur von 462 K gefunden. Die Rohdaten sind von *Pascal Buhani* gemessen und dankenswerter Weise für den Anhang Kapitel 9.5 zur Verfügung gestellt worden. Damit liegen alle auf Platin beobachteten Reaktionen in einem Temperaturbereich, in dem reines DDA sich nicht zersetzt.

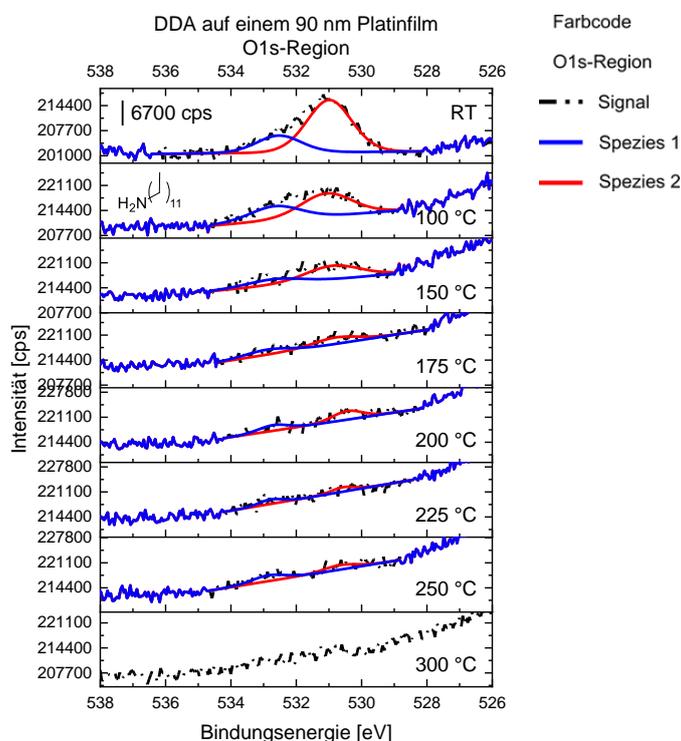


Abbildung 66: O1s-Region von DDA auf einem 90 nm Platinfilm. Für die Messung wurde monochromatische Al-K<sub>α</sub>-Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 3 Scans verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f<sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert.

Im O1s können zwei Signale gemessen werden, die von Raumtemperatur bis 423 K stetig an Intensität verlieren und bei höheren Temperaturen nur noch in Spuren nachgewiesen werden

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

können (Abbildung 66). Mit den Bindungsenergien von 531.0 eV und 532.5 eV liegen diese Signale im Bereich von Wasser und CO auf Platin (Tabelle 27) und sollen im Folgenden erläutert werden.<sup>[154,191]</sup>

Tabelle 27: Vergleich der gemessenen Signale im O1s-Detailspektrum von 90 nm Platinfilm mit DDA und Literaturdaten.

| Spezies im O1s   | Bindungsenergie [eV]          |
|--|-------------------------------|
| Detektierte Spezies 1  | 531.0 eV                      |
| Detektierte Spezies 2  | 532.5 eV                      |
| Hydroxylgruppe   | 530.1 eV <sup>[191]</sup>     |
| Carbamat durch CO <sub>2</sub> Bindung aus Luft -N-CO <sub>2</sub> | 530.1 eV <sup>[192]</sup>     |
| Verbrückt adsorbiertes CO auf Platin                               | 531.0 eV <sup>[154]</sup>     |
| Wasser   | 530 - 532 eV <sup>[191]</sup> |
| Linear adsorbiertes CO auf Platin                                  | 532.7 eV <sup>[154]</sup>     |

Wenn von CO als Adsorbat auf der Platinoberfläche ausgegangen wird, sollten die O1s-Signale im stöchiometrischen Verhältnis zum Kohlenstoffsignal (O) vorliegen. Über Gl.8 lässt sich die zu erwartende Fläche im O1s berechnen. Tabelle 28 zeigt neben den Bindungsenergien und gemessenen Flächen des C1s auch die berechneten Signalflächen auf Grundlage der O1s-Daten.

$$\text{Gl.8} \quad A_{C1s} \cdot \frac{S_{O1s}}{S_{C1s}} \cdot \frac{\sigma_{O1s}}{\sigma_{C1s}} = A_{O1s}$$

Diese Berechnungen wurden mit den Sensitivitätsfaktoren  $S_{O1s} = 0.711$  und  $S_{C1s} = 0.296$  bei einem Quelle/Detektorwinkel von 54.7° durchgeführt.<sup>[180]</sup>

Tabelle 28: Bindungsenergien, gemessene Flächen und aus den C1s-Daten berechnete Flächen der O1s-Spezies von DDA auf einem 90 nm Platinfilm.

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |           | Signalfläche [eV·cps] |           | Berechnete Signalfläche aus dem C1s [eV·cps] |        |
|-------|----------------------|-----------|-----------------------|-----------|--|--------|
|       | Spezies 1            | Spezies 2 | Spezies 1             | Spezies 2 | „CO <sub>2</sub> “                           | „CO“   |
| 298   | 531.0                | 532.5     | 24406.6               | 8012.0    | 5080.4                                       | 3335.5 |
| 373   | 531.1                | 532.6     | 12295.4               | 7669.1    | 2559.4                                       | 3192.8 |
| 423   | 530.9                | 532.6     | 7982.5                | 3501.9    | 1661.6                                       | 1457.9 |
| 448   | 530.8                | 532.9     | 3047.6                | 2362.6    | 634.4  | 983.6  |
| 473   | 530.4                | 532.7     | 2702.3                | 1768.2    | 562.5  | 736.1  |
| 498   | 530.6                | 532.8     | 1079.4                | 1098.4    | 224.7  | 457.3  |
| 523   | 530.7                | 532.9     | 1556.3                | 1994.1    | 324.0  | 830.2  |
| 573   | -                    | -         | -                     | -         | -  | -      |

Die Signale sind dementsprechend deutlich größer, als diese im Falle von CO oder CO<sub>2</sub> zu erwarten gewesen wären. Signale von der nativen Oxidschicht des Siliziumwafers können ebenso ausgeschlossen werden, wie ein Platinoxid. Zur Detektion von ersterem ist die Informationstiefe zu gering (kein Si2p-Signal detektiert), während letzteres durch das Pt4f-Spektrum ausgeschlossen werden kann (Pt4f-Daten im Anhang, Kapitel 9.6). Zudem können

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Carbamate ausgeschlossen werden, da das zugehörige Signal im N1s (Ammonium) nur bei Raumtemperatur existent ist. Das Signal von Carbamaten im O1s-Spektrum ist zudem um 0.9 eV zu niedrig. CO<sub>2</sub> wiederum desorbiert schon bei 260 K vollständig von der Oberfläche.<sup>[193]</sup> Es ist also davon auszugehen, dass die Signale des O1s von CO und Wasser auf der Oberfläche stammen, wobei letztere wohl für die Ammoniumspezies im N1s verantwortlich ist.

Abbildung 67 zeigt eine Übersicht der Adsorbate, die von DDA auf einem Platinfilm bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen gebildet werden: Nach Heizen der Proben verbleiben von den bei Raumtemperatur vorliegenden Ammonium-, Amino-, Imino- und Carbonylverbindungen, sowie Wasser, nur noch Amino- und Iminoverbindungen, sowie Nitrile.

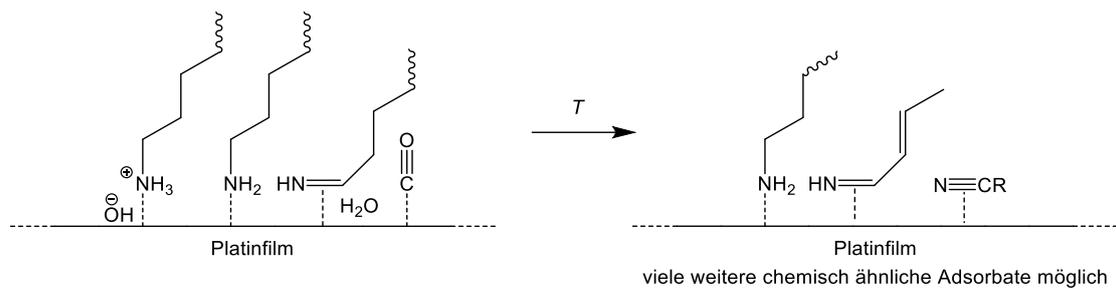


Abbildung 67: Auf Grundlage der XPS-Daten angenommene Adsorbattypen, die von DDA auf einem Platinfilm gebildet werden.

## PMDETA

Repräsentativ für die tertiären Amine sollen die thermisch induzierten Veränderungen von PMDETA auf einem Platinfilm vorgestellt werden (Abbildung 68, Tabelle 29 und Tabelle 30).

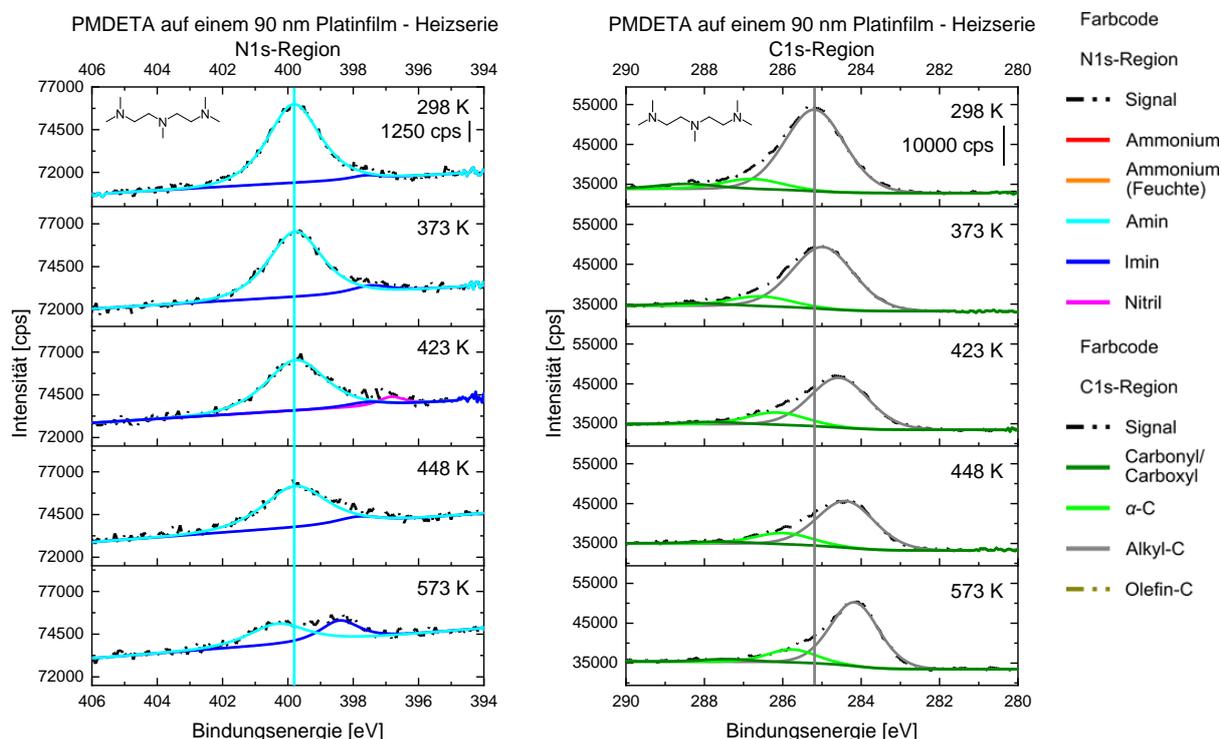


Abbildung 68: XPS-Spektren der Heizserie von PMDETA auf einem 90 nm Platinfilm in dem Bereich von N1s (links) und C1s (rechts). Für die Messung wurde monochromatische Al- $K_{\alpha}$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die jeweilige Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f<sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert.

Bei Raumtemperatur sind die Signale von Amin (399.8 eV) und Imin (398.7 eV) auffindbar. Das Verhältnis von Imin- zu Aminosignalfäche ist bei Raumtemperatur sehr gering (ca. 0.02:1), steigt aber im Verlauf der Heizserie nahezu stetig auf bis zu 0.68:1 (573 K, Abbildung 69). Ausnahme hierbei bildet das Heizen auf 423 K. Hier tritt zusätzlich ein oberflächengebundenes Nitril auf (396.9 eV). Das deckt sich mit den Beobachtungen für die Nitrilausbildung beim Heizen von DDA auf Platin von 373 K bis 423 K bei gleicher Bindungsenergie ( $\pm 0.1$  eV).

Tabelle 29: Daten im N1s-Spektrum zu den XPS-Messungen der Heizserie von *N,N,N',N'*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) auf einem 90 nm Platinfilm.

| T [K] | Position [eV] |       |        | Fläche [eV·cps] |        |        |         |
|-------|---------------|-------|--------|-----------------|--------|--------|---------|
|       | Amin          | Imin  | Nitril | Amin            | Imin   | Nitril | Summe   |
| 298   | 399.8         | 397.6 |        | 9913.5          | 244.4  |        | 10157.9 |
| 373   | 399.8         | 397.4 |        | 8447.3          | 605.0  |        | 9052.3  |
| 423   | 399.7         | 397.8 | 396.9  | 7346.3          | 170.1  | 638.6  | 8155.0  |
| 448   | 399.8         | 397.8 |        | 6291.9          | 604.4  |        | 6896.3  |
| 573   | 400.3         | 398.4 |        | 2798.8          | 1716.0 |        | 4514.8  |

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Tabelle 30: Daten im C1s-Spektrum zu den XPS-Messungen der Heizserie von *N,N,N',N',N'*-Pentamethyldiethylen-triamin (PMDETA) auf einem 90 nm Platinfilm.

| T [K] | Position [eV] |       |                                     | Fläche [eV·cps] |        |                                     |         |
|-------|---------------|-------|-------------------------------------|-----------------|--------|-------------------------------------|---------|
|       | CO            | C-N   | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C | CO              | C-N    | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C | Summe   |
| 298   | 288.4         | 286.8 | 285.2                               | 2373.6          | 4978.1 | 39703.1                             | 47054.8 |
| 373   | 288.2         | 286.6 | 285.0                               | 1290.3          | 4957.2 | 31043.2                             | 37290.7 |
| 423   | 287.8         | 286.2 | 284.6                               | 1046.7          | 5883.4 | 23622.7                             | 30552.8 |
| 448   | 287.6         | 286.0 | 284.4                               | 851.8           | 5289.4 | 21876.5                             | 28017.7 |
| 573   | 287.5         | 285.9 | 284.3                               | 1089.6          | 5145.6 | 21233.8                             | 27469   |

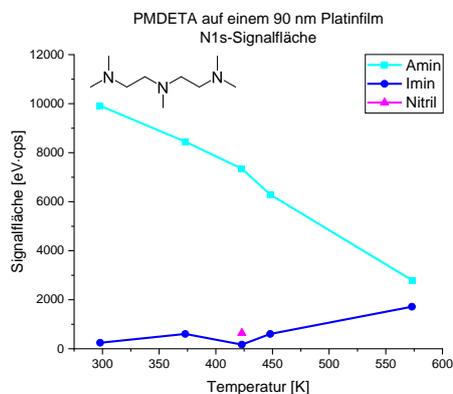


Abbildung 69: Veränderung der Signalflächen von PMDETA auf 90 nm Platin im Verlauf der Heizserie.

Für die Heizserie von PMDETA auf einem Platinfilm war es nicht möglich, die Signale der sp<sup>3</sup>- und sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffsignal individuell zu unterscheiden. Auffällig ist aber die Verschiebung der Signale des C1s zu geringeren Bindungsenergien, während die Verschiebung im N1s diesen Trend nicht widerspiegelt. Das deutet eine veränderte Bindungssituation der Kohlenstoffatome auf der Oberfläche an.

Die TGA-Messungen für reines PMDETA weisen neben einer Siedetemperatur von 419 K keinerlei Zersetzungsprozesse auf (Abbildung 70). Damit ist die katalytische Aktivität der Platinoberfläche entscheidend für das Auftreten der beobachteten Reaktionen.

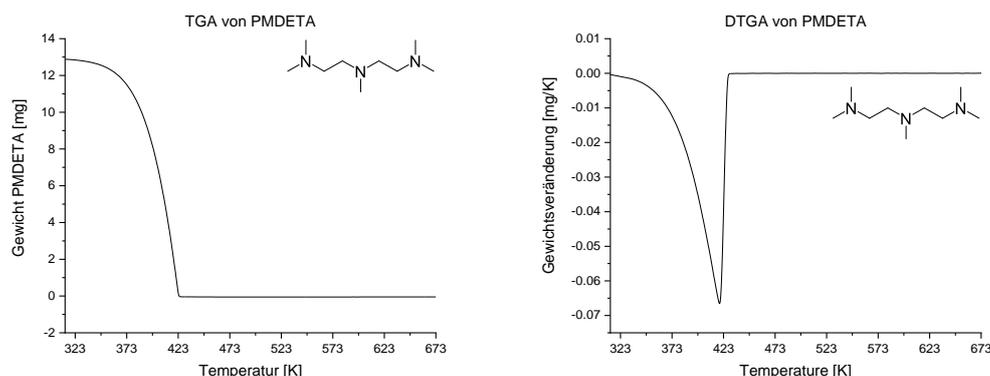


Abbildung 70: TGA-Daten (links) und differentielle TGA-Ergebnisse (DTGA, rechts) von PMDETA in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel. Es wurde eine Temperaturrampe von 10 K/min bei einem Messbereich von 313 K bis 673 K mit einem Spülgasdurchsatz von 40 ml/min (N<sub>2</sub>) gewählt.

## TPMA

In der Heizserie der TPMA-Monolage, repräsentativ für die Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, zeigt sich bei Raumtemperatur das Auftreten von Amin- (399.6 eV) und Iminsignal (398.1 eV) (Abbildung 71, Tabelle 31, Tabelle 32). Des Weiteren ist das Signal von Nitrilen (396.8 eV) zwischen 373 K und 423 K detektierbar. Gleichzeitig verringert sich die Intensität des Imins in diesem Temperaturbereich.

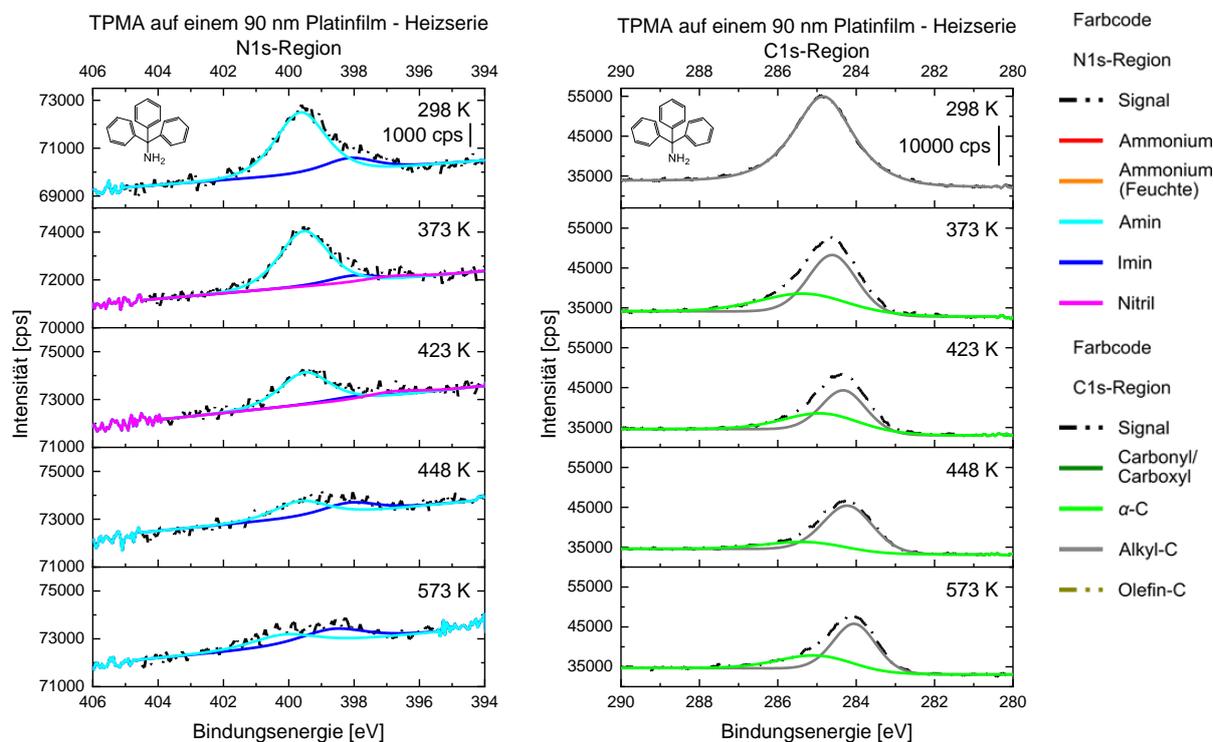


Abbildung 71: XPS-Spektren der Heizserie von Triphenylmethylamin (TPMA) auf einem 90 nm Platinfilm in dem Bereich von N1s (links) und C1s (rechts). TPMA wurde zum Aufbringen auf den Wafer zuvor in  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Für die Messung wurde monochromatische  $\text{Al-K}\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom  $\text{Pt}4f_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert.

Tabelle 31: Daten im N1s-Spektrum zu den XPS-Messungen der Heizserie von Triphenylmethylamin (TPMA) auf einem 90 nm Platinfilm.

| T [K] | Position [eV] |       |        | Fläche [eV·cps] |        |        |        |
|-------|---------------|-------|--------|-----------------|--------|--------|--------|
|       | Amin          | Imin  | Nitril | Amin            | Imin   | Nitril | Summe  |
| 298   | 399.6         | 398.1 |        | 5266.6          | 1062.3 |        | 6328.9 |
| 373   | 399.5         | 398.0 | 396.9  | 4594.9          | 555.0  | 224.8  | 5374.7 |
| 423   | 399.5         | 398.0 | 396.8  | 2691.9          | 248.4  | 311.2  | 3251.5 |
| 448   | 399.6         | 398.1 |        | 1442.5          | 884.9  |        | 2327.4 |
| 573   | 400.1         | 398.6 |        | 1247.9          | 1353.8 |        | 2601.7 |

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Tabelle 32: Daten im C1s-Spektrum zu den XPS-Messungen der Heizserie von Triphenylmethylamin (TPMA) auf einem 90 nm Platinfilm.

| T [K] | Position [eV] |                    | Fläche [eV-cps] |                    |         |
|-------|---------------|--------------------|-----------------|--------------------|---------|
|       | C-N           | sp <sup>2</sup> -C | C-N             | sp <sup>2</sup> -C | Summe   |
| 298   | 284.8         |                    | 45573.2         |                    | 45573.2 |
| 373   | 285.3         | 284.6              | 14020.3         | 23552.1            | 37572.4 |
| 423   | 284.8         | 284.3              | 11222.8         | 15520.2            | 26743   |
| 448   | 285.3         | 284.2              | 5128.0          | 18805.5            | 23933.5 |
| 573   | 285.0         | 284.0              | 8516.8          | 16935.3            | 25452.1 |

Mit Verschwinden des Nitrilsignals bei  $T > 423$  K wird zusätzliches Imin auf der Oberfläche gebildet und liegt bei 573 K mit einem Verhältnis (Imin:Amin) von 1.08:1 mit hohem Anteil vor. Bei vorherigen Messungen bei Raumtemperatur lag dieses Verhältnis noch bei 0.20:1. Wie auch für die tertiären Amine beschrieben, kann im C1s nicht zwischen Kohlenstoffatomen unterschiedlicher Hybridisierung unterschieden werden. Auffällig ist trotzdem, dass das einzige auftretende Signal sich ab 373 K aufspaltet und sich ein breites C-N-Signal ausbildet. Zuvor wurde die potenzielle Ununterscheidbarkeit dieser Signale anhand von <sup>13</sup>C-NMR-Daten diskutiert. Diese Veränderung des C1s-Spektrums zeigt die Zersetzung des TPMA auf der Platinoberfläche.

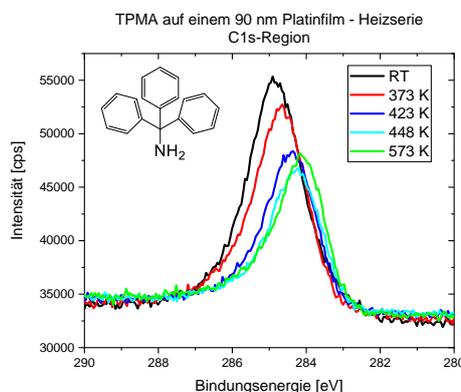


Abbildung 72: Überlagerte XPS-Daten des C1s-Bereichs von TPMA auf einem 90 nm Platinfilm im Verlauf der Heizserie.

Abbildung 72 zeigt die Veränderung des C1s-Spektrums. Dabei ist ebenfalls ersichtlich, dass das Signal im Verlauf des Experimentes asymmetrischer wird, während sich das Intensitätsmaximum zu geringeren Bindungsenergien verschiebt. Die Kohlenstoffatome der Arylreste und -fragmente zeigen demnach vermehrt die Bindungsenergie für klassische sp<sup>2</sup>-Systeme auf Platin. Eine weitere mögliche Erklärung für die Veränderung des C1s-Spektrums ist die Orientierung von TPMA auf der Platinoberfläche. Wenn auf Grund von Desorptionsprozessen oder thermisch induzierten Reorganisationsprozessen Adsorptionszentren auf der Oberfläche frei werden, kann sich TPMA drehen und mit dem Arylsystem auf die Oberfläche binden. Ähnliches wurde für NMA und NEC auf Platin gefunden, ohne dabei XPS-Daten und Molekülorientierung miteinander zu verknüpfen.<sup>[136,139]</sup>

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

TGA-Untersuchungen zu TPMA zeigen neben dem Siedepunkt bei 523 K keinerlei Zersetzungsschritte (Abbildung 73). Dementsprechend ist die Platinoberfläche auch für die beobachteten Dehydrierungsprozesse entscheidend.

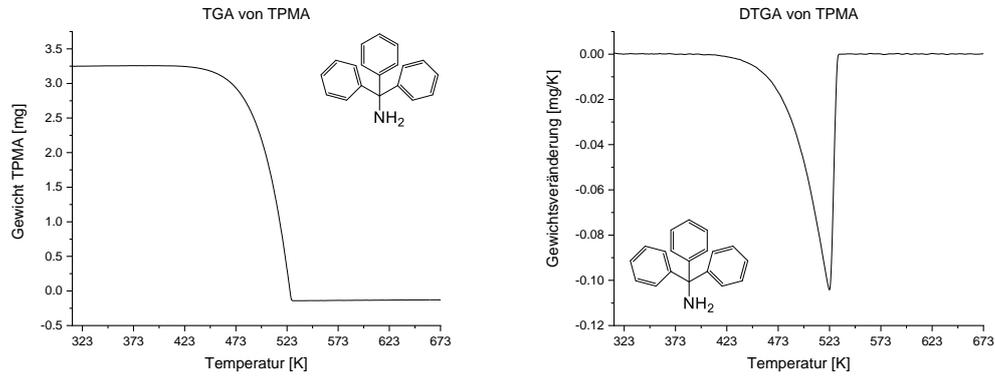


Abbildung 73: TGA-Daten (links) und differentielle TGA-Ergebnisse (DTGA, rechts) von TPMA in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel. Für diese Messungen wurde eine Temperaturrampe von 10 K/min bei einem Messbereich von 313 K bis 673 K mit einem Spülgasdurchsatz von 40 ml/min ( $\text{N}_2$ ) gewählt.

### 5.1.3.6. Vergleich der Adsorbatspezies unterschiedlicher Amine auf 90 nm Platinfilmen

Es kann festgehalten werden, dass sowohl für primäre und sekundäre als auch für tertiäre Amine und Derivate mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom neben dem Amin die zusätzliche Stickstoffspezies bei  $\sim 398$  eV gefunden werden kann. Diese wird der Bildung von Iminen zugeschrieben. Tabelle 33 zeigt eine Übersicht der hierfür untersuchten Amine und deren Signal-lagen in den N1s- und C1s-Spektren.

#### **Bildung von Iminen**

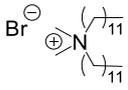
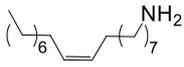
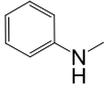
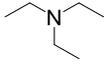
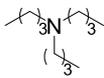
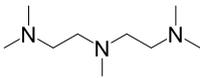
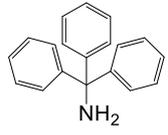
Es kann demnach durch den Vergleich der möglichen Dehydrierungs- oder Deprotonierungsprozesse der Amine nicht direkt auf die zusätzliche Adsorbatspezies geschlossen werden. Da schon im Falle von DDAB auf einem Platinfilm bei Raumtemperatur gezeigt werden konnte, dass die C-N-Bindung gespalten werden kann, ist dieses Phänomen auch bei den diversen Aminen naheliegend. Eine Betrachtung der Flächenverhältnisse von dem Imin zu Amin bei den unterschiedlichen Verbindungen bekräftigt diese These:

Für die primären (0.79:1) und sekundären Amine (0.61:1) ist dieses Imin/Aminverhältnis deutlich höher als bei den übrigen Derivaten (0.29:1) bzw. (0.18:1). Das lässt auf eine gehemmte Bildung der zusätzlichen Spezies durch eine vorgelagerte Reaktion, wie einer Dealkylierung schließen. Durch Heizen aller Systeme kann die Bildung von oberflächengebundenen Nitrilen im Temperaturbereich von 373 K bis 423 K detektiert werden. Damit einher geht sowohl für tertiäre Amine als auch für Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eine signifikante Verschiebung der Intensitätsverhältnisse von Imin/Amin, wie es die Beispiele mit 0.68:1 (PMDETA, 573 K) und 1.08:1 (TPMA, 573 K) zeigen.

Die Auftragung der Flächenverhältnisse in Abbildung 74 zeigt die Veränderung des Imin/Aminverhältnisses in Abhängigkeit des Adsorbates und der Temperatur. Für DDAB und DDA nimmt der Anteil an Imin bis 373 K ab. Bei diesen Temperaturen zersetzt sich ein Großteil des DDABs zu Aminen, während das Imin bei Raumtemperatur schon gebildet wurde. In der Heizserie des DDA auf dem Platinfilm ist anzunehmen, dass sich ein Teil des Imins zersetzt oder desorbiert. Der Anteil an Imin steigt in diesen Fällen von 373 K (Messung DDAB) bzw. 423 K (Messung DDA) bis 523 K durch Dehydrierung der jeweiligen Amine, allerdings nur sehr leicht.

## 5.1. XPS-Studien adsorbierter Spektatoren auf Oberflächen

Tabelle 33: Auflistung der chemischen Verschiebungen in den N1s- und C1s-Spektren aller untersuchten Verbindungen bei Raumtemperatur auf Platinfilmen.

| Amin/Ammoniumbromid | Strukturformel  | Summenformel                                  | Klasse                                | Signallagen N1s [eV]             | Signallagen C1s [eV]    | Kapitel                   |
|---------------------|---|---|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| DDAB                |    | C <sub>26</sub> H <sub>56</sub> BrN           | Quaternäre Ammoniumverbindung         | 398.0<br>399.7<br>402.0<br>403.1 | 284.1<br>285.0<br>286.1 | 5.1.3.1<br>und<br>5.1.3.5 |
| DDA                 |    | C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N             | Primäres Amin                         | 398.2<br>399.8<br>401.6          | 284.6<br>286.5<br>288.5 | 5.1.3.2<br>und<br>5.1.3.5 |
| OA                  |    | C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N             | Primäres Amin                         | 398.3<br>399.8<br>401.3          | 284.7<br>286.8<br>288.6 | 5.1.3.2                   |
| NMA                 |    | C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N               | Sekundäres Amin                       | 398.4<br>399.8<br>401.3          | 284.6<br>286.4<br>288.0 | 5.1.3.2                   |
| TEA                 |    | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N              | Tertiäres Amin                        | 397.9<br>399.4<br>402.1          | 284.4<br>286.0<br>288.1 | 0                         |
| TBA                 |   | C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N             | Tertiäres Amin                        | 398.0<br>399.6<br>402.9          | 284.7<br>286.2<br>288.0 | 0                         |
| PMDETA              |  | C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> | Tertiäres Amin                        | 397.6<br>399.8                   | 285.2<br>286.8<br>288.4 | 0<br>und<br>5.1.3.5       |
| tert.-BA            |  | C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N              | Primäres Amin<br>(α-C-Atom blockiert) | 397.7<br>399.7                   | 284.9<br>286.7          | 5.1.3.4                   |
| AdA                 |  | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N             | Primäres Amin<br>(α-C-Atom blockiert) | 397.9<br>399.6<br>403.2          | 284.2<br>285.6<br>287.7 | 5.1.3.4                   |
| TPMA                |  | C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> N             | Primäres Amin<br>(α-C-Atom blockiert) | 398.0<br>399.7                   | 284.9                   | 5.1.3.4<br>und<br>5.1.3.5 |

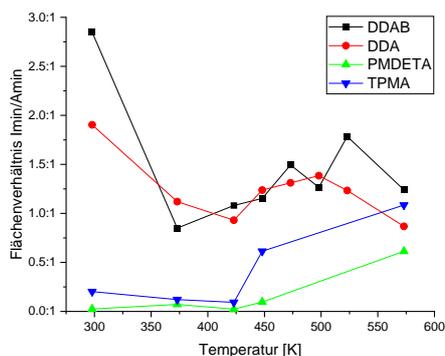


Abbildung 74: N1s-Flächenverhältnisse von Imin/Amin der Heizserien auf 90 nm Platinfilmen.

Für tertiäre Amine und Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom ist von 298 K bis 423 K kaum Imin detektierbar. Das ändert sich bei Temperaturen über 423 K. Ab dieser Temperatur reagiert ein Teil des oberflächengebundenen Amins zum Imin. Somit kann durch thermischen Einfluss die partielle Zersetzung der Moleküle und damit die Ausbildung von Iminen initiiert werden. Bei 573 K haben sich die Verhältnisse aller Adsorbate zwischen 0.61:1 und 1.24:1 angenähert.

### Deprotonierung von Aminen

Die Untersuchung der primären Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sollte zeigen, ob eine Deprotonierung der Amine die Ursache für das Auftreten der Adsorbatspezies ( $\sim 398$  eV) im XPS-Spektrum ist. Die auftretenden Dealkylierungsprozesse bei tertiären Aminen zeigen allerdings, dass auch hier dieselbe XPS-Spezies ausgebildet wird. Dementsprechend muss eine C-C- oder C-N-Valenz in einer der Molekülgruppen gebrochen werden, wodurch ein Amid oder Imid realisierbar ist. Dieses Phänomen wurde unter anderem bei der Carbazolbildung aus NEC bei 393 K beobachtet.<sup>[141–143]</sup> Die Tatsache, dass sich die Fläche des Imins bei tertiären Aminen und denen mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom erst bei  $T > 373$  K bildet, spricht für einen der Literatur ähnlichen Mechanismus. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten eines geringen Iminanteils kann in der unterschiedlichen Reaktivität der Platinzentren liegen. Demnach wäre es denkbar, dass die Iminbildung schon bei deutlich geringeren Temperaturen an unterkoordinierten oder stark unterkoordinierten Platinatomen stattfinden kann, die infolgedessen besetzt bleiben.

IR-spektroskopische Untersuchungen auf Pt(111)-Einkristallen geben einen Einblick in die temperaturabhängigen Reaktionen der Adsorbate. Dabei wurde zum Beispiel anhand von isotoopenmarkiertem Ethylendiamin gezeigt, dass sich die Wasserstoffatome der Aminogruppen abspalten können ( $\sim 303$  K).<sup>[133,134]</sup> Dieser Effekt kann aber zugleich mit anderen Oberflächenreaktionen, wie der Aminocarbonbildung, überlagert werden. So bildet Dimethylamin auf Pt(111)-Oberflächen keine stabilen, mittels Imin auf die Oberfläche gebundenen Adsorbate aus.<sup>[138]</sup> Generell ist die Beobachtung der N-H-Schwingung allerdings problematisch, da die N-

H-Streckschwingung ( $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ ) in der Regel nicht detektiert werden kann (Kapitel 3.5), was ebenfalls für eine generelle Deprotonierung der aminischen Adsorbate spricht.<sup>[137]</sup> Lediglich die N-H-Deformationsschwingung ( $\sim 887\text{ cm}^{-1}$ ) gibt Aufschluss über die Existenz einer N-H-Bindung.<sup>[137]</sup> Generell wird bezüglich der Existenz der N-H-Bindung auf Platinoberflächen selbst bei 85 K in der Literatur kein Konsens erreicht (siehe Kapitel 3.5).

### Deprotonierung von Iminen

Für Dimethylamin auf Pt(111)-Oberflächen wird die Ausbildung von oberflächengebundenen Iminen beobachtet.<sup>[138]</sup> Gleiches gilt für NMA<sup>[136]</sup>, *N*-Azopropan<sup>[147]</sup> und wird auch für 4-Aminophenol<sup>[135]</sup> angenommen. Dabei kann mittels IR-Spektroskopie die N-H-Streckschwingung nachgewiesen werden, was zumindest im Falle von Dimethylamin zeigt, dass Imine und keine Imide auf der Oberfläche vorliegen.<sup>[138]</sup>

Eine zusammenfassende Übersicht der möglichen Adsorbatspezies von tertiären Aminen und Aminen mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf Pt(111)-Oberflächen wird in Abbildung 75 vorgestellt.

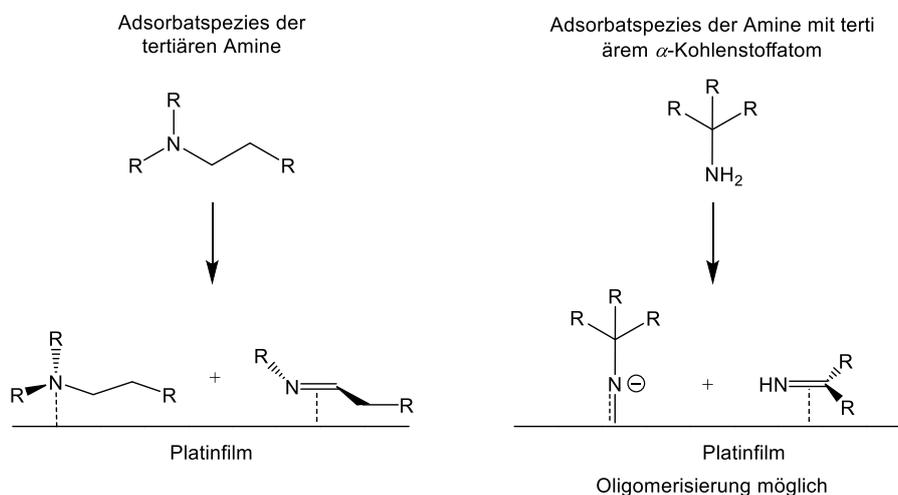


Abbildung 75: Auf Grundlage der XPS-Untersuchungen vermutete Adsorbatspezies für tertiäre Amine und Amine mit tertiärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf Pt(111)-Oberflächen. Durch die Imin-Enamin-Tautomerie kann nicht abschließend geklärt werden, ob die Moleküle durch eine C=C- oder C=N-Bindung auf die Oberfläche binden. Da mittels XPS die Iminspezies detektiert werden, wird aber angenommen, dass diese energetisch begünstigt sind.

## 5.2. Oberflächenchemie aminstabilisierter Platinnanopartikel

Bisher wurde für die Untersuchung der Adsorbatzusammensetzung auf Platinoberflächen immer ein Platinfilm betrachtet, der mittels PVD-Verfahren auf einem Siliziumwafer abgeschieden wurde. Dieser unterliegt durch die hohe Reinheit des aufgetragenen Platins und der wenigen zusätzlich eingesetzten chemischen Verbindungen nur wenigen Einflussfaktoren. Komplexere Systeme stellen die aminstabilisierten Platinnanopartikel dar (Abbildung 76). Bei diesen lagern sich die Adsorbate während der Partikelsynthese in flüssiger Phase *in situ* an die Oberfläche an. Dabei beeinflussen auf einem Platinfilm neben dem Amin und dem Lösungsmittel die Feuchtigkeit und die auftretenden Koadsorbate die Adsorbatzusammensetzung. Weitere Faktoren, wie mögliche Reaktionsrückstände (unter anderem Chloridionen der Platinquelle), das Reduktionsmittel (ein Ammoniumborhydrid) und seine Zersetzungsprodukte, der Löslichkeitsvermittler (ein Ammoniumbromid) sowie die Nanostrukturierung des Platins mit vielen unterkoordinierten Platinatomen stellen weitere potenzielle Adsorbate bzw. Adsorptionsplätze dar<sup>[36]</sup> oder bieten die Möglichkeit von oberflächenkatalysierten Reaktionen<sup>[68]</sup>.

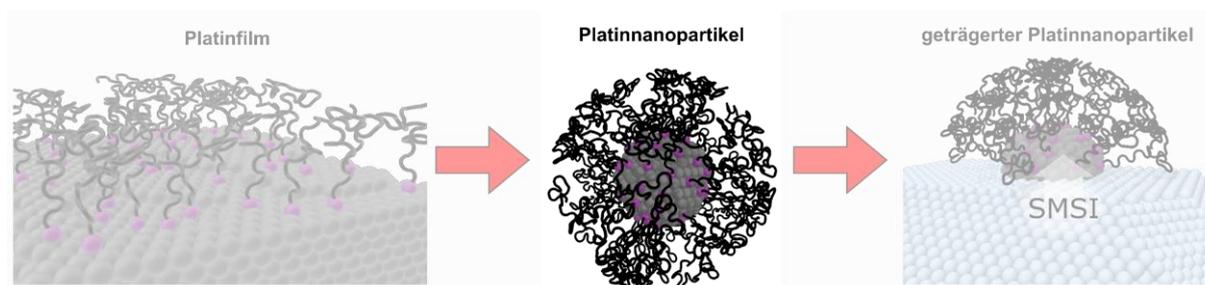


Abbildung 76: Schematische Darstellung der drei Modelle. Nach der Untersuchung der Platinfilme (links) erfolgt nun die Analyse der Platinnanopartikel (mittig). Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen keinesfalls auf computerchemischen Simulationen.

Es wird zunächst die temperaturabhängige Oberflächenchemie von Platinnanopartikeln vorgestellt, auf welchen DDAB als stabilisierendes Adsorbat aufgebracht wurde (Kapitel 5.2.1). Anschließend werden zwei Arten von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe präsentiert, die mit DDA bedeckt sind (Kapitel 5.2.2 und Kapitel 5.2.3). Es schließt sich eine vergleichende Diskussion dieser Systeme an (Kapitel 5.2.4). Bei all diesen Systemen wurde jeweils eine hinreichend große Menge an Nanopartikeln aufgebracht, sodass eine Wechselwirkung der analysierten Nanopartikel mit der Unterlage ausgeschlossen werden kann. Dem schließen sich Studien zu Eigenschaften der Nanopartikel in Lösung an. Dabei liegt der Fokus auf der thermischen Stabilität der Nanopartikel in flüssiger Phase (Kapitel 5.2.5), auf der Reduktion von Reaktionsrückständen (Kapitel 5.2.6) und auf dem Austausch des Liganden durch ein energetisch weniger begünstigtes Amin (4-Fluoro-*N*-methylanilin, *F*-NMA, Kapitel 5.2.7)

## 5.2.1. Heizserie von Pt/DDAB-Nanopartikeln auf einem Wafer

Unter Nutzung der in Kapitel 4.2 beschriebenen Synthesevorschrift konnten 1.4 nm Pt/DDAB-Nanopartikel gewonnen werden. Abbildung 77 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines repräsentativen Probenausschnittes und ein korrespondierendes Größenhistogramm dieser Probe. Zwar weist das Histogramm keine Asymmetrie auf, trotzdem sind in der elektronenmikroskopischen Aufnahme sehr viele kleine Nanopartikel mit schlechtem Kontrast erkennbar. Diese konnten leider auf Grund der Auflösungsgrenze des TEM und der softwaregestützten Auswertung nach Bildkontrast nicht differenziert analysiert werden. Ursache dafür kann der Heizschritt in der Synthese sein, durch den eine zweite Keimbildungsphase eingeleitet werden kann.

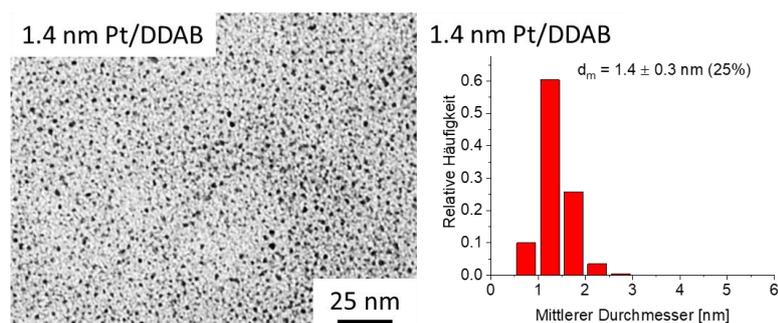


Abbildung 77: Elektronenmikroskopische Aufnahme von 1.4 nm Pt/DDAB-Nanopartikeln bei 140000-facher Vergrößerung (links) und statistische Größenanalyse der Partikel (rechts) bei 2589 untersuchten Partikeln. Für die Aufnahme wurde ein Zeiss EM 900N Transmissionselektronenmikroskop verwendet.

Die photoelektronenspektroskopische Untersuchung dieser Probe bestätigt den Überschuss an DDAB auf der Nanopartikeloberfläche (Abbildung 78). Dabei treten in großem Umfang Signale von Ammonium (N1s-Region, 402.5 eV, Tabelle 34) und Bromid (Pt4f/Br3d-Region, 67.5 eV, Tabelle 35) auf.<sup>[111]</sup> Zur Erzeugung von Pt/DDAB-Nanopartikeln mit einer sehr dünnen Ligandenhülle ist eine mehrfache Reinigung dieser Partikel nötig. Durch Fällen dieser Nanopartikel in Methanol war es nicht möglich, die Nanopartikelhülle zu reduzieren, um eine Monolage an Ammoniumbromid zu erzeugen bzw. zu analysieren. Die elektrostatische Stabilisierung des Ammoniumbromides kann die geringe sterische Stabilisierung dieser Liganden nicht kompensieren.<sup>[36]</sup> Daher sind DDAB-stabilisierte Nanopartikel dafür bekannt während der Reaktion zu agglomerieren.<sup>[36]</sup> Der Überschuss an DDAB unterdrückt diesen Effekt. Darüber hinaus ist DDAB vakuumstabil und wurde somit nicht durch den geringen Vakuumkammerdruck von der Probe entfernt, wie es für aminstabilisierte Nanopartikel zu erwarten ist.

## 5.2. Oberflächenchemie aminstabilisierter Platinnanopartikel

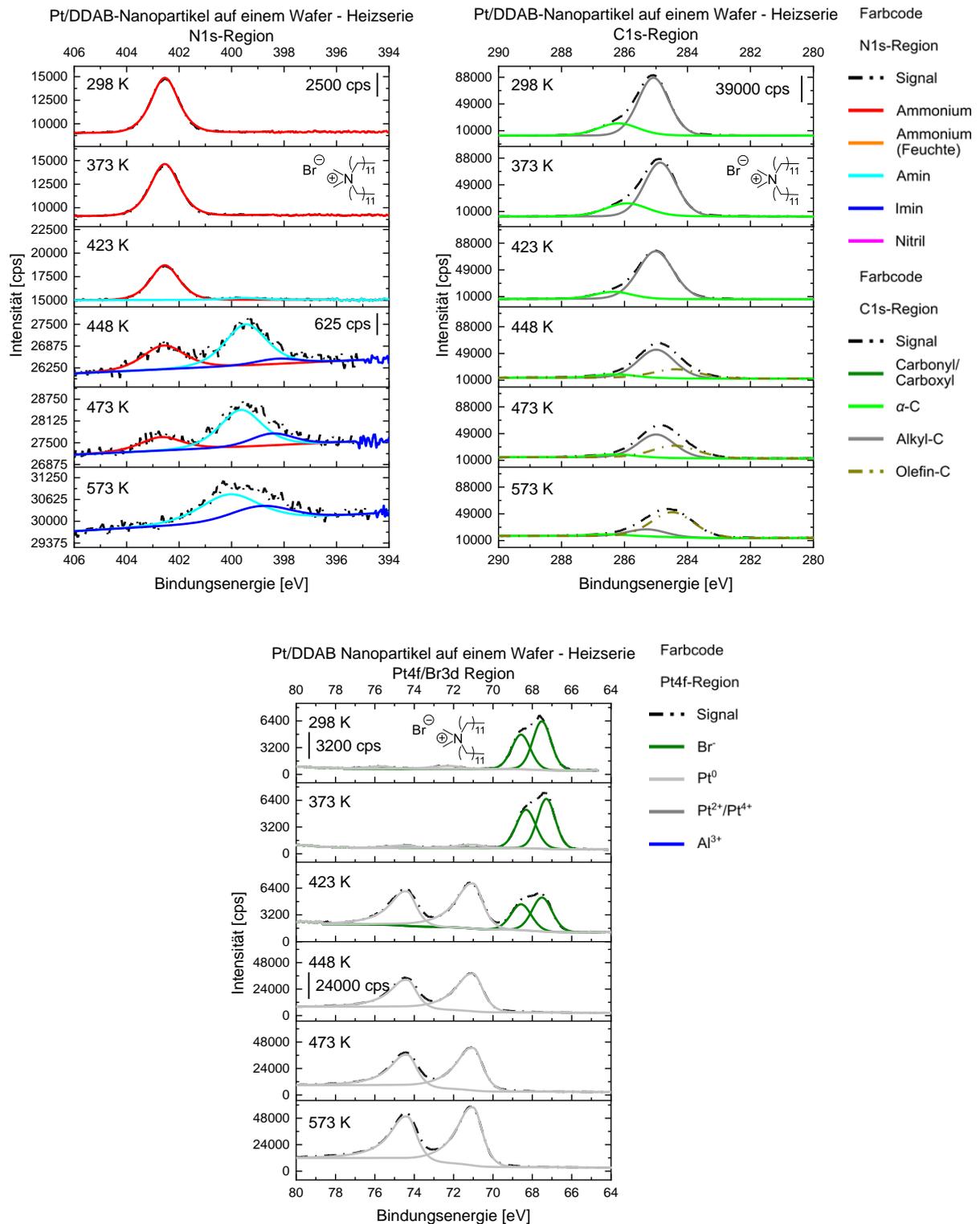


Abbildung 78: XPS-Spektren von Pt/DDAB-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer in der N1s- (links), C1s-Region (rechts) und der Pt4f/Br3d-Region (unten). Die Messungen wurden mittels monochromatischer Al-K $\alpha$ -Röntgenquelle und mit argongestützter Ladungskompensation durchgeführt. Dabei wurden eine Passenergie von 40 eV, 25 Scans (N1s), 5 Scans (C1s und Pt4f/Br3d), eine Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und eine Energieschrittweite von 0.05 eV gewählt. Zum Heizen wurde die Probe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die entsprechende Temperatur erhitzt und nach Abkühlen für weitere 15 min die Messung gestartet. Durch Probenaufladung musste die Ladungskorrektur angepasst werden: Diese erfolgte bei  $T \leq 373$  K auf das Signal des Ammoniums bei 402.5 eV und bei  $T > 373$  K auf das Pt4f $_{7/2}$  Signal von Pt<sup>0</sup> bei 71.0 eV.

Durch die große Menge organischer Verbindungen auf der Probe war eine hinreichende Erdung der Oberfläche bei Temperaturen  $< 423$  K nicht gewährleistet. Als Resultat konnte eine Aufladung der Platinkerne gegenüber den Liganden beobachtet werden. Diese tritt einzig bei den Platinsignalen bei Raumtemperatur mit 1.2 eV auf. Durch gezielte Ladungskorrektur konnte eine Auswirkung auf die Datenqualität vermieden werden: Die Ladungskorrektur aller Spektren bei 298 K bis 373 K wurde auf das starke Ammoniumsignal des überschüssigen DDAB durchgeführt. Zur einheitlichen Ladungskorrektur wurde dieses auf den Wert bei 423 K (402.5 eV) gesetzt. Dieser Referenzpunkt wurde zuvor auf  $\text{Pt}^0$  bei 71.0 eV korrigiert.

Tabelle 34: N1s-Daten zu den Signalen der Pt/DDAB-Nanopartikel auf einem Siliziumwafer (Abbildung 78).

| T [K] | Position [eV]   |       |       | Fläche [eV]     |        |        |           |
|-------|-----------------|-------|-------|-----------------|--------|--------|-----------|
|       | Ammonium (DDAB) | Amin  | Imin  | Ammonium (DDAB) | Amin   | Imin   | Summe N1s |
| 298   | 402.5           | -     | -     | 7934.4          | -      | -      | 7934.4    |
| 373   | 402.5           | -     | -     | 7901.3          | -      | -      | 7901.3    |
| 423   | 402.5           | 399.5 | -     | 5304.5          | 337.5  | -      | 5642.0    |
| 448   | 402.6           | 399.5 | 398.3 | 1434.0          | 2477.1 | 298.2  | 4209.3    |
| 473   | 402.7           | 399.6 | 398.4 | 823.4           | 2255.8 | 692.5  | 3771.7    |
| 573   | -               | 400.1 | 398.9 | -               | 2361.0 | 1156.2 | 3517.2    |

 Tabelle 35: C1s-,  $\text{Pt}4f_{7/2}$ - und  $\text{Br}3d_{5/2}$ -Daten der Pt/DDAB-Nanopartikel auf einem Siliziumwafer (Abbildung 78).

| T [K] | Position [eV] |                        |                        |                       |                       | Fläche [eV] |                        |                        |           |                       |                       |
|-------|---------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|------------------------|------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|
|       | C-N           | $\text{sp}^3\text{-C}$ | $\text{sp}^2\text{-C}$ | $\text{Pt}4f_{7/2}^0$ | $\text{Br}3d_{5/2}^-$ | C-N         | $\text{sp}^3\text{-C}$ | $\text{sp}^2\text{-C}$ | Summe C1s | $\text{Pt}4f_{7/2}^0$ | $\text{Br}3d_{5/2}^-$ |
| 298   | 286.2         | 285.1                  | -                      | 72.2                  | 67.5                  | 28546.4     | 105626.0               | -                      | 134172.4  | 767.1                 | 6880.2                |
| 373   | 285.9         | 284.9                  | -                      | 71.0                  | 67.3                  | 32313.8     | 101125.9               | -                      | 133439.7  | 738.2                 | 6901.9                |
| 423   | 286.4         | 285.0                  | -                      | 71.0                  | 67.5                  | 15342.4     | 99089.3                | -                      | 114431.7  | 10877.5               | 5324.4                |
| 448   | 286.3         | 285.0                  | 284.4                  | 71.0                  | -                     | 7198.7      | 61283.1                | 24369.7                | 92851.5   | 69029.5               | -                     |
| 473   | 286.3         | 285.0                  | 284.4                  | 71.0                  | -                     | 6065.3      | 50210.3                | 33081.6                | 89357.2   | 77748.0               | -                     |
| 573   | 286.6         | 285.3                  | 284.5                  | 71.0                  | -                     | 3660.7      | 15872.1                | 62105.1                | 81637.9   | 87945.5               | -                     |

Bis zu einer Temperatur von 373 K sind die Spezies des Ammoniumbromids im N1s-, C1s- und Br3d-Detaillspektrum die dominierenden Signale. Diese Signale verlieren im Verlauf der Heizserie an Intensität, bis diese bei 448 K (Br3d) bzw. 473 K (N1s) nicht mehr detektiert werden können. Gleichzeitig werden ab 423 K Amine und ab 448 K Imine detektiert.

Ein Vergleich mit den Untersuchungen von DDAB auf einem Platinfilm (Abbildung 55) hat gezeigt, dass Amine und Imine schon bei Raumtemperatur auf der Oberfläche gebildet wurden. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die oberflächengebundenen Moleküle bei Temperaturen unter 423 K aufgrund des Überschusses an DDAB nicht detektiert wurden. Der Vergleich zeigt außerdem eine höhere thermische Persistenz des DDABs auf den Nanopartikeln. Diese ist dem hohen Überschuss der Ammoniumverbindung geschuldet, dessen katalytische Zersetzung an der Oberfläche zum Ende des jeweiligen Heizschrittes möglicherweise noch nicht abgeschlossen ist.

In den C1s-Spektren kann neben der stetigen Abnahme der Gesamtintensität eine leichte Veränderung der Signalgestalt bei 448 K hin zu  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff beobachtet werden. Das geht einher mit der Detektion der oberflächenadsorbierten Amine und Imine. Das zusätzliche Kohlenstoffsignal besitzt allerdings eine zu große Fläche, um allein mit Hilfe der Imine erklärt werden zu können. Damit existieren auch teilweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe nahe der Platinoberfläche. Die Intensität des C1s verschiebt sich darüber hinaus beim Heizen bis 573 K immer weiter hin zur  $sp^2$  Spezies.

### 5.2.2. Heizserie von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Wafer

In diesem Kapitel werden die Resultate der Heizserie von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer vorgestellt. Diese wurden ebenfalls nach der Vorschrift aus Kapitel 4.2 angefertigt. Abbildung 79 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines repräsentativen Probenausschnittes der quasisphärischen Nanopartikel und das korrespondierende Histogramm des mittleren Partikeldurchmessers.

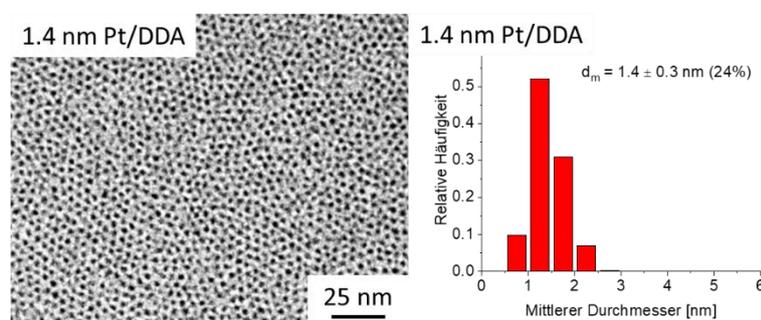


Abbildung 79: Elektronenmikroskopische Aufnahme der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel (links) und das Größenhistogramm von 6763 analysierten Partikeln (rechts). Die Aufnahme wurde mit einem Zeiss EM 900N bei 140000-facher Vergrößerung angefertigt.<sup>[70]</sup>

Die XPS-Untersuchung der Nanopartikel (Abbildung 80, Tabelle 36 und Tabelle 37) zeigt, analog zu dem untersuchten DDA auf einem Platinfilm (Abbildung 61), im N1s bei Raumtemperatur drei Signale, die sich Ammonium ( $402.4 \pm 0.4$  eV), Aminen ( $399.7 \pm 0.5$  eV) und Iminen ( $397.9 \pm 0.3$  eV) zuordnen lassen. Dabei weichen die Signalpositionen der Nanopartikel für Amin und Imin lediglich um 0.1 eV von denen des Films ab. Lediglich das Ammoniumsignal ist hier um +1.0 eV verschoben, da es von dem in der Synthese verwendeten DDAB stammt. Das Signal der Imine weist dabei die höchste Intensität auf (47 %).

Auch bei dieser Probe kann eine Aufladung des Platins gegenüber der organischen Hülle bei 298 K beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen ist dieser Effekt nicht weiter beobachtbar. Im Verlauf der Heizserie bis 573 K nimmt das Signal des Ammoniums, wie im Falle der Pt/DDAB-Nanopartikel stetig ab und ist bei 573 K nicht mehr detektierbar. In Analogie zu den Platinfilmexperimenten ist bei 433 K ebenfalls das Auftreten des Nitrils (396.7 eV) zu beobachten. Das Auftreten von Iminen und Nitrilen wird somit nicht durch die Präparationsbedingungen

## 5.2. Oberflächenchemie aminstabilisierter Platinnanopartikel

der nasschemischen Nanopartikelsynthese inhibiert. Auch Unterschiede in der Nanofacettierung zwischen den 1.4 nm großen Nanopartikeln und den Filmen, wie der mittleren Kristallgröße von ca. 5.0 nm bis 6.2 nm, haben offensichtlich keinen Einfluss auf das Auftreten dieser Adsorbatspezies.

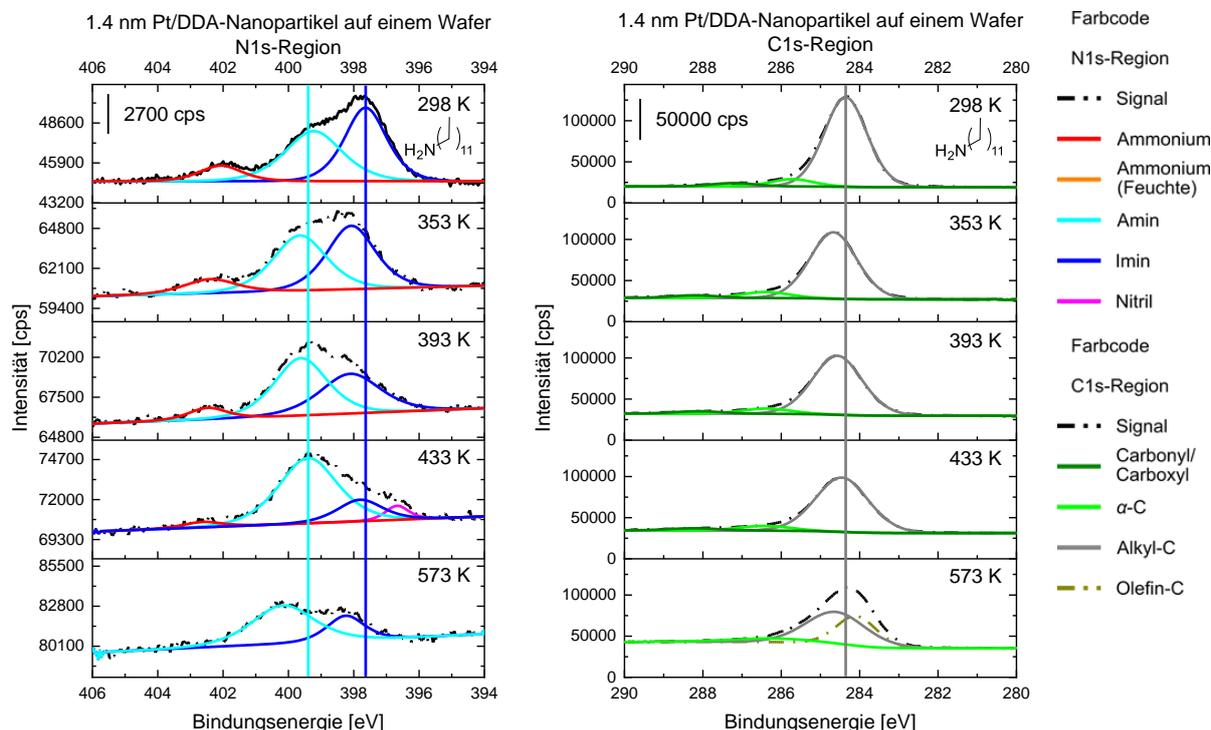


Abbildung 80: XPS-Daten der UHV-Heizserie von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer. Präsentiert sind die N1s-Region (links) und die C1s-Region (rechts) der Nanopartikel im Verlauf einer Heizserie bis 573 K. Die Messungen wurden unter Verwendung einer monochromatischen Al-Anode und einer argongestützten Ladungskompensation durchgeführt. Weiterhin sind 40 eV Passenergie, 25 Scans (N1s), 5 Scans (C1s), 100 ms Verweilzeit pro Messpunkt und 0.05 eV Energieschrittweite als apparative Parameter zu nennen. Für die einzelnen Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Anschließend wurde die jeweilige Messung nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Eine Ladungskorrektur der Signale erfolgte auf das Signal des  $\text{Pt}^0$  bei 71.0 eV ( $\text{Pt}4f_{7/2}$ ).

In den Daten der C1s-Spektren (Abbildung 80, rechts) ist neben den konstanten Signalen von C-O, C-N und der Kohlenwasserstoffketten bis 433 K die mögliche Aufspaltung des Signals der  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffketten bei 573 K beobachtbar. Von einer Differenzierung der beiden Spezies soll allerdings auf Grund der schwierigen Interpretation dieser Signale abgesehen werden. Wohl aber kann festgehalten werden, dass bei dieser Temperatur der Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffatomen zunimmt.

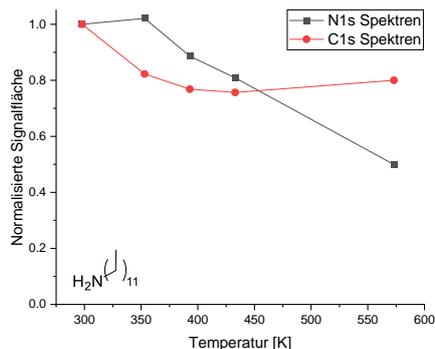


Abbildung 81: Thermische Veränderung der normalisierten Gesamtflächen von N1s und C1s der XPS-Heizserie.

Ein Vergleich der normalisierten Flächen aller N1s- und C1s-Signale (Abbildung 81) zeigt, dass durch Aufheizen der Nanopartikel zunächst ein höherer Anteil des Kohlenstoffs von der Probe desorbiert, bevor die Menge an Stickstoff ab 353 K sinkt. Ab  $T > 433$  K ist, ausgehend von der ursprünglichen Menge der Elemente, ein höherer Anteil des Stickstoffs desorbiert. Bei diesen Temperaturen reduzieren sich die Kohlenstoffintegrale kaum, sodass auf Grundlage der Erkenntnisse aus Kapitel 3.5 und Kapitel 5.1.3.5 von einem persistenten und undefinierten Kohlenstoffrückstand ausgegangen werden kann.

Es sei an dieser Stelle auf die TGA-Daten dieser Nanopartikel in der Literatur hingewiesen.<sup>[64]</sup> Die Messungen wurden bei Umgebungsdruck und mit freiem Amin in der Ligandenhülle der Nanopartikel durchgeführt. In diesen Daten<sup>[64]</sup> beginnt die Desorption (oder Zersetzung) der organischen Bestandteile erst ab ca. 373 K, zeigt bei 473 K ein globales und bei ca. 573 K ein lokales Maximum. Dabei ist der maximale Gewichtsverlust mit fast 40 % durch überschüssiges Amin deutlich größer als für die im Vakuum geheizten Nanopartikel mit 23 %. Damit zeigt sich eindeutig, dass im Rahmen der XPS-Untersuchungen allein die Ligandenmonolagen untersucht werden, während überschüssiges Amin vor der Messung in das Vakuum desorbiert.

Tabelle 36: N1s-Signalpositionen und Flächen der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf einem Siliziumwafer in einem Temperaturbereich von 298 K bis 573 K. Die korrespondierenden Spektren werden in Abbildung 80 gezeigt.

| T [K] | Position [eV]   |       |       |        | Fläche [eV]     |         |        |        |
|-------|-----------------|-------|-------|--------|-----------------|---------|--------|--------|
|       | Ammonium (DDAB) | Amin  | Imin  | Nitril | Ammonium (DDAB) | Amin    | Imin   | Nitril |
| 298   | 402.1           | 399.2 | 397.6 | -      | 1802.3          | 7814.6  | 8438.4 | -      |
| 353   | 402.4           | 399.6 | 398.1 | -      | 1972.0          | 8071.2  | 8393.3 | -      |
| 393   | 402.5           | 399.6 | 398.1 | -      | 1179.8          | 8285.6  | 6534.9 | -      |
| 433   | 402.6           | 399.4 | 397.8 | 396.7  | 568.9           | 10486.6 | 2654.1 | 894.4  |
| 573   | -               | 400.2 | 398.2 | -      | -               | 6494.3  | 2521.2 | -      |

## 5.2. Oberflächenchemie aminstabilisierter Platinnanopartikel

Tabelle 37: Daten der C1s von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer im Verlauf der Heizserie. Die Spektren sind in Abbildung 80 dargestellt.

| $T$ [K] | Position [eV] |       |                                     | Fläche [eV] |         |                                     |
|---------|---------------|-------|-------------------------------------|-------------|---------|-------------------------------------|
|         | C-O           | C-N   | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C | C-O         | C-N     | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C |
| 298     | 287.2         | 285.7 | 284.4                               | 5668.7      | 12239.4 | 151248.5                            |
| 353     | 288.2         | 286.4 | 284.7                               | 4851.0      | 11224.8 | 123105.1                            |
| 393     | 288.1         | 286.4 | 284.6                               | 4674.3      | 10240.0 | 115038.8                            |
| 433     | 288.2         | 286.4 | 284.5                               | 4661.2      | 9898.9  | 113441.1                            |
| 573     | -             | 286.2 | 284.6, 284.1                        | -           | 11639.8 | 76159.0, 47544.2                    |

### 5.2.3. Heizserie von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Wafer

Die hier präsentierten  $3.6 \pm 0.5$  nm Pt/DDA-Nanopartikel wurden nach der in Kapitel 4.3 beschriebenen Vorschrift nach dem Modell einer keimgesteuerten Wachstumsreaktion hergestellt. Abbildung 82 zeigt eine repräsentative elektronenmikroskopische Aufnahme der Nanopartikel und ein zugehöriges Größenhistogramm. Durch das Wachstum der Nanopartikel verlieren diese ihre quasisphärische Form und weisen einige Ecken auf. Ein weiteres facettenorientiertes Wachstum dieser Partikel kann in der Ausbildung tetrapodenförmiger Partikel resultieren.<sup>[35]</sup>

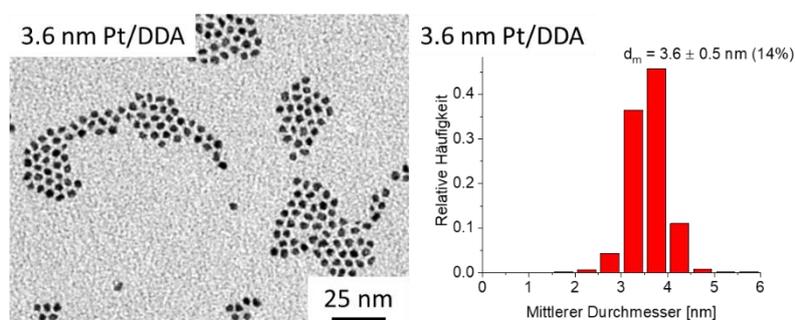


Abbildung 82: Elektronenmikroskopische Aufnahme der 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikel (links), aufgenommen bei 250000-facher Vergrößerung mit einem Zeiss EM 900N, und Größenhistogramm anhand 1168 dieser Nanopartikel (rechts).

Auch die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen dieser Probe (Abbildung 83, Tabelle 38 und Tabelle 39) zeigen bei Raumtemperatur die Existenz von Aminen ( $399.9 \pm 0.4$  eV) und Iminen ( $398.2 \pm 0.3$  eV) auf der Nanopartikeloberfläche, sowie Spuren von Ammonium ( $401.9$  eV –  $402.5$  eV). Dabei kann eine leichte Aufladung der Probe bei Raumtemperatur festgestellt werden. Erneut ist das Iminsignal bei Raumtemperatur dasjenige mit der höchsten Intensität (52 % der Gesamtintensität). Dieses verliert aber beim Heizen auf 353 K, wie auch das Aminsignal, an Fläche. Interessanterweise desorbiert durch weitere Temperaturerhöhung 74 % der Gesamtmenge desamins von der Partikeloberfläche, sodass bei 573 K der Anteil an Iminen im N1s auf 78 % (Imin/Amin = 3.55:1) steigt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel (Kapitel 5.2.2) kann in diesem Falle kein Nitril auf der Partikeloberfläche nachgewiesen werden.

## 5.2. Oberflächenchemie aminstabilisierter Platinnanopartikel

Mit der Desorption des Amins oder dessen Spaltprodukten geht die Abnahme des C-N-Signals in den C1s Spektren der Heizserie um 90 % einher (Tabelle 39). Das Signal der Kohlenwasserstoffketten verändert sich hingegen kaum bis 573 K, wobei auch hier eine Interpretation der Hybridisierung nicht möglich ist.

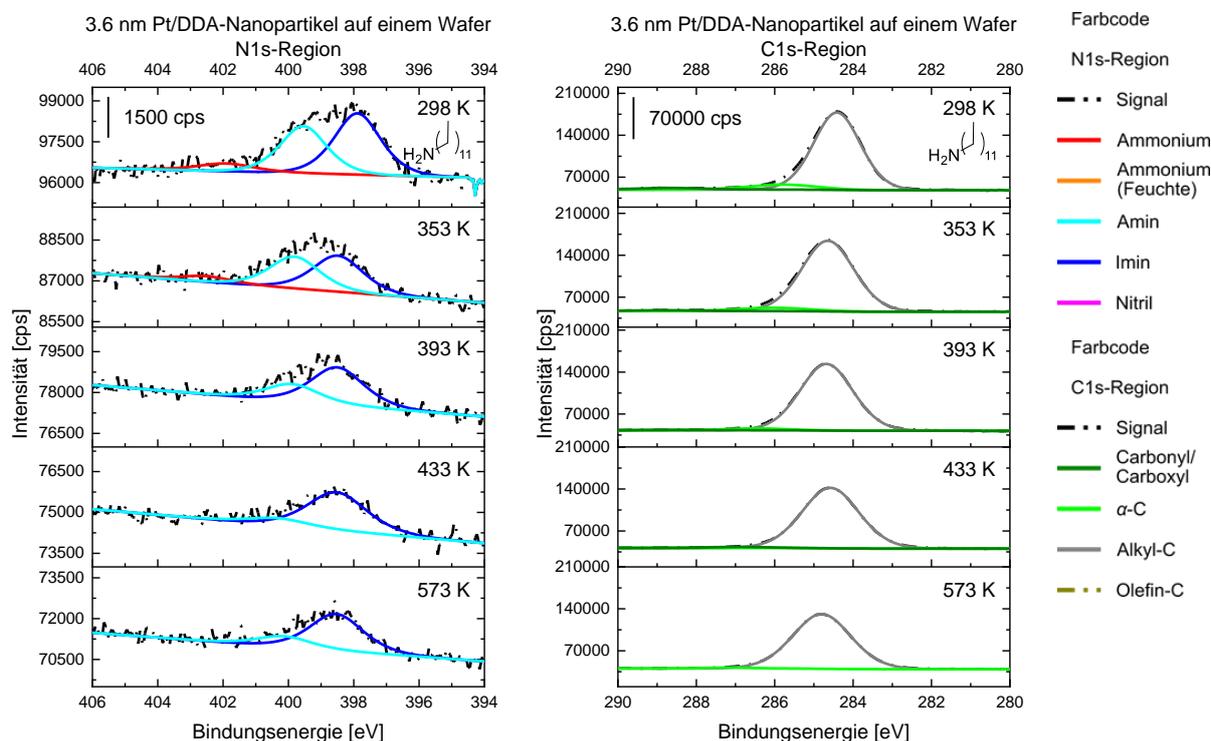


Abbildung 83: Spektren der XPS-Analyse von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer in der N1s-Region (links) und C1s-Region (rechts). Die Messparameter lauten wie folgt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 20 Scans (N1s), 10 Scans (C1s), 100 ms Messzeit pro Messpunkt, 0.05 eV Energieschrittweite und argongestützte Ladungskompensation. Der Film wurde im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die jeweilige Temperatur erhitzt und anschließend die Messung nach 15-minütigem Abkühlen gestartet. Zur Ladungskorrektur wurde das Signal von  $Pt^0$  im  $Pt4f_{7/2}$  bei 71.0 eV verwendet.

Tabelle 38: XPS-Daten der N1s-Detailspektren von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Siliziumwafer.

| T [K] | Position [eV] |       |       | Fläche [eV] |        |        |
|-------|---------------|-------|-------|-------------|--------|--------|
|       | Ammonium      | Amin  | Imin  | Ammonium    | Amin   | Imin   |
| 298   | 401.9         | 399.5 | 397.9 | 646.7       | 3256.5 | 4237.6 |
| 353   | 402.5         | 399.8 | 398.5 | 424.5       | 2387.1 | 2708.5 |
| 393   |               | 399.9 | 398.5 |             | 1352.7 | 2963.2 |
| 433   |               | 400.3 | 398.5 |             | 631.5  | 3381.7 |
| 573   |               | 399.9 | 398.3 |             | 838.8  | 2898.2 |

Tabelle 39: Signallagen und -flächen von C1s-Spektren der 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf einem Siliziumwafer.

| T [K] | Position [eV] |       |                                     | Fläche [eV] |         |                                     |
|-------|---------------|-------|-------------------------------------|-------------|---------|-------------------------------------|
|       | C-O           | C-N   | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C | C-O         | C-N     | sp <sup>3</sup> /sp <sup>2</sup> -C |
| 298   | 288.7         | 285.8 | 284.4                               | 5740.2      | 18182.4 | 196263.9                            |
| 353   | 288.7         | 286.0 | 284.6                               | 3037.7      | 12498.1 | 199756.9                            |
| 393   | 288.7         | 286.5 | 284.7                               | 1240.6      | 6073.6  | 190583.3                            |
| 433   |               | 286.9 | 284.6                               |             | 3223.7  | 186061.1                            |
| 573   |               | 287.0 | 284.6                               |             | 1875.7  | 171992.0                            |

### 5.2.4. Vergleich der Adsorbatzusammensetzung von Platinnanopartikeln auf einem Wafer

Sowohl für die 1.4 nm Pt/DDAB-Nanopartikel (Kapitel 5.2.1) als auch für die Pt/DDA-Nanopartikel unterschiedlicher Größe (1.4 nm, Kapitel 5.2.2 bzw. 3.6 nm, Kapitel 5.2.3) können sowohl aminische als auch iminische Adsorbate identifiziert werden (Abbildung 84). Diese werden im Falle von DDAB-stabilisierten Nanopartikeln durch den Überschuss von freiem, vakuumstabilem Ammoniumbromid überdeckt und erst nach katalytischer Zersetzung des DDAB sichtbar. Der gleiche Effekt wurde schon anhand der Experimente von DDAB auf einem 90 nm Platinfilm diskutiert (Kapitel 5.1.3.1).

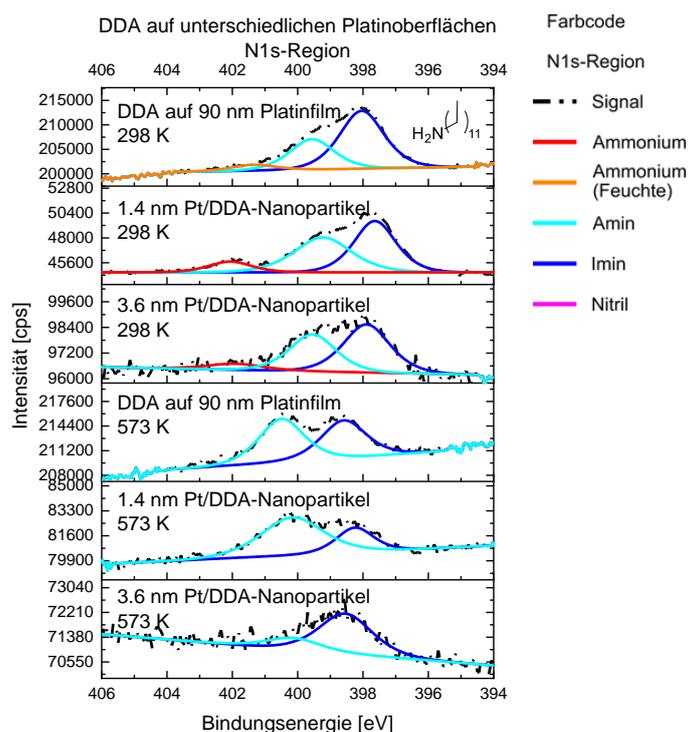


Abbildung 84: Vergleich der N1s-Spektren von DDA auf einem 90 nm Platinfilm, von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln und von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln bei 298 K und nach Heizen auf 573 K. Als Messparameter sind die monochromatische Al-K<sub>α</sub>-Strahlung, ein hemisphärischer Halbschalenanalysator, eine Passenergie von 40 eV, eine Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, eine Energieschrittweite von 0.05 eV, 25 Scans (90 nm Film und 1.4 nm Pt/DDA) bzw. 20 Scans (3.6 nm Pt/DDA) und argongestützte Ladungskompensation zu nennen. Die Proben wurden im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf 573 K erhitzt und nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f<sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert. Trotzdem kann eine Verschiebung des Signals im Verlauf der einzelnen Heizserien hin zu höheren Bindungsenergien festgestellt werden.

Die zur Synthese der unterschiedlichen Nanopartikel eingesetzten Chemikalien haben keinen Einfluss auf das Auftreten der oberflächengebundenen Amine und Imine. Während bei Raumtemperatur das aus dem DDA resultierende Iminsignal in allen Fällen jeweils geringfügig größer ist, schwanken nach dem Heizen auf 573 K die Anteile von Amin zu Imin zwischen den Proben stark (Abbildung 84). Somit kann für den Platinfilm und die 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel eine Annäherung der Intensitätsverhältnisse bei steigender Temperatur gezeigt werden.

Auf den großen 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln hingegen kann eine Reduktion des Aminsignals detektiert werden. Es wäre zu erwarten gewesen, dass diese Partikel mit den größten hier untersuchten Kristallflächen und -volumina den Eigenschaften der Platinfilme ähneln. Eine thermisch induzierte Rekonstruktion des Platins als Ursache für das abweichende Verhalten der großen Partikel kann nur gemutmaßt werden. Es kann keine Korrelation zwischen der Größe der Platinflächen und dem Verhältnis von Aminen zu Iminen nachgewiesen werden.

### 5.2.5. Stabilität von Platinnanopartikeln in flüssiger Phase

Nachdem die thermischen Veränderungen der Platin/DDA-Nanopartikel im Ultrahochvakuum beschrieben wurden, soll im Folgenden die thermische Stabilität dieser in Flüssigphase untersucht werden. Diese Experimente sollen zu einem besseren Verständnis der Nanopartikelstabilität und -morphologie dienen, über die auch Rückschlüsse auf die Funktionsfähigkeit der Ligandenhülle beim Einsatz in der Katalyse gezogen werden können.

Hierzu wurden die Nanopartikel jeweils in Toluol bzw. Mesitylen aufgenommen und unter Rückfluss für 15 min erhitzt. Anschließend wurden die Nanopartikel auf einem TEM-Netzchen aufgebracht und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse unter Verwendung von Mesitylen vorgestellt, da dieses einen höheren Siedepunkt aufweist. Die Experimente wurden bis 383 K ebenfalls in Toluol und mit gleichen Resultaten durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Durch Heizen auf 353 K ist für die 1.3 nm ( $\pm 0.2$  nm) Pt/DDA-Nanopartikel eine Größenzunahme innerhalb der Fehlermaße auf 1.6 nm ( $\pm 0.4$  nm) feststellbar (Abbildung 85). Werden diese Nanopartikel auf Temperaturen über 353 K erhitzt, tritt zunächst eine Aggregation der Nanopartikel ein, die bis 433 K zunimmt. Dabei kann in jedem Falle der Erhalt einer Nanostrukturierung des Materials elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden.

Auch für die Pt/DDA-Nanopartikel mit einer Größe von 3.3 nm ( $\pm 0.8$  nm) kann über eine Größenverringern im Verlauf des Heizvorganges nur gemutmaßt werden. Auch diese liegt bei einer Reduktion der durchschnittlichen Größe auf 3.0 nm ( $\pm 0.8$  nm) bei 393 K innerhalb der Messdatenstreuung. Für diese Nanopartikel konnte eine höhere thermische Stabilität in Mesitylen bis mindestens 393 K beobachtet werden. Jenseits dieser Temperatur bilden auch diese Platinkerne Aggregate aus, die weiterhin die Nanostrukturierung erkennen lassen.

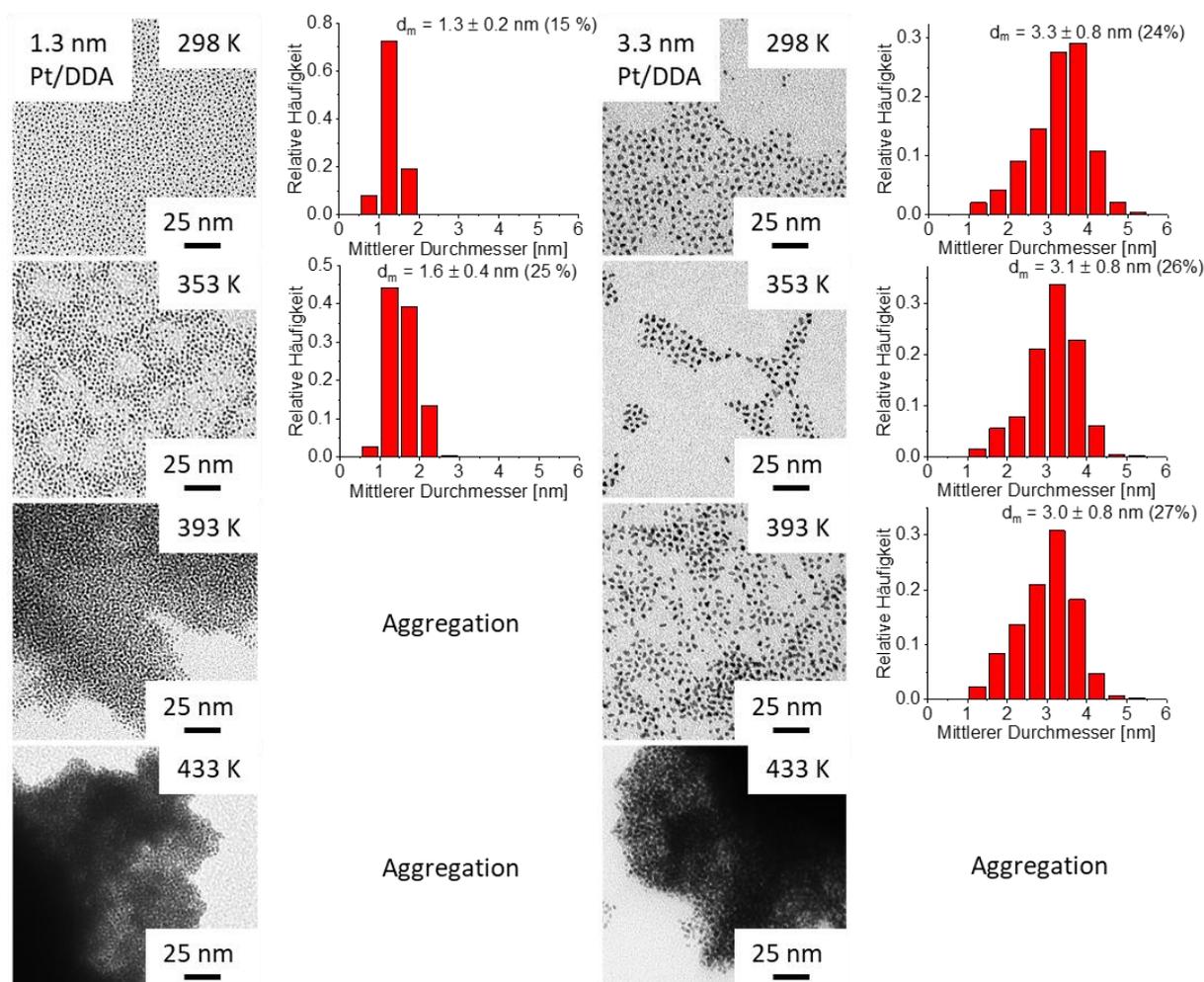


Abbildung 85: TEM-Aufnahmen von 1.3 nm (links) und 3.3 nm (rechts) Pt/DDA-Nanopartikeln im Verlauf einer Heizserie bis 433 K in Mesitylen bei einer Vergrößerung von 140000. Die exakte Durchführung ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Hierfür wurde ein *Zeiss EM 900N* mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV und einer Vergrößerung von 250000 verwendet. Für die statistische Größenauswertung wurden jeweils die folgende Anzahl an Nanopartikeln ausgewertet: 2932 Partikel (1.3 nm Pt/DDA, 298 K), 6483 Partikel (1.3 nm Pt/DDA, 353 K), 2162 Partikel (3.3 nm Pt/DDA, 298 K), 480 Partikel (3.3 nm Pt/DDA, 353 K), 1656 Partikel (3.3 nm Pt/DDA, 298 K).

Als Ursache der Nanopartikelaggregation wird eine verringerte Stabilisierung der Platinnanopartikel durch die organische Ligandenhülle, den Aminen und Iminen, angenommen. Durch XPS-Messungen kann die Veränderung der Zusammensetzung dieser Ligandenhülle verfolgt werden. Abbildung 86 zeigt die N1s-Spektren im Verlauf der Heizserien beider Nanopartikelgrößen.

Dabei sinkt für beide Materialien sowohl das Imin/Aminverhältnis von 1.9:1 zu 0.7:1 (1.3 nm) bzw. 1.0:1 zu 0.0:1 (3.3 nm) als auch die Menge an Aminadsorbaten um 35 % (1.3 nm) bzw. 36 % (3.3 nm). Insgesamt korreliert aber lediglich das Verschwinden des Iminsignals der 3.3 nm Nanopartikel mit der Aggregatbildung.

Daneben kann auch eine thermisch induzierte Abnahme der Flächen im C1s beobachtet werden. Abbildung 87 zeigt den Verlauf der Signalintensitäten. Der durch das Signalrauschen bedingte Fehler in diesen Daten kann wegen hoher Signalintensität vernachlässigt werden.

## 5.2. Oberflächenchemie aminstabilisierter Platinnanopartikel

Auch die Summation aller N1s- und C1s-Signale reduziert den Einfluss des Signalfittings auf die Daten deutlich. Sinkt die Gesamtintensität des C1s-Spektrums und damit die Menge an Alkylketten auf der Oberfläche, welche die Nanopartikel vor Agglomeration schützen, so kann die Aggregation nicht effektiv verhindert werden. Nach Abbildung 87 kann die zur Stabilisierung notwendige Ligandenmenge mit etwa 87 % bis 75 % der ursprünglichen C1s-Intensität beziffert werden.

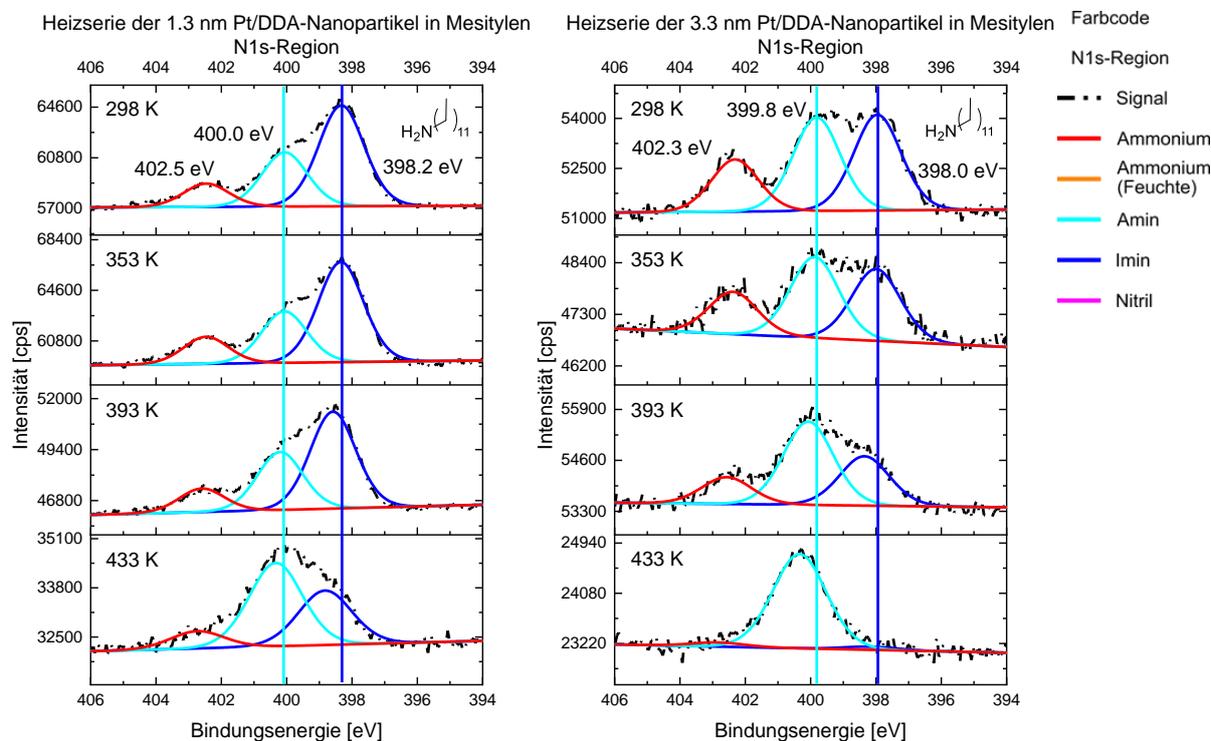


Abbildung 86: XPS-Daten der 1.3 nm Pt/DDA-Nanopartikel (links) und 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikel (rechts) nach Heizen in Mesitylen für jeweils mindestens 15 min. Die Messungen wurden unter folgenden Parametern durchgeführt: Monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung, hemisphärischer Halbschalenanalysator, betrieben mit einer Passenergie der Elektronenoptik von 40 eV, 25 Scans, eine Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, eine Energieschrittweite von 0.05 eV. Eine Ladungskorrektur geschah jeweils auf das C1s Signal der Alkylkette bei 284.8 eV durchgeführt.

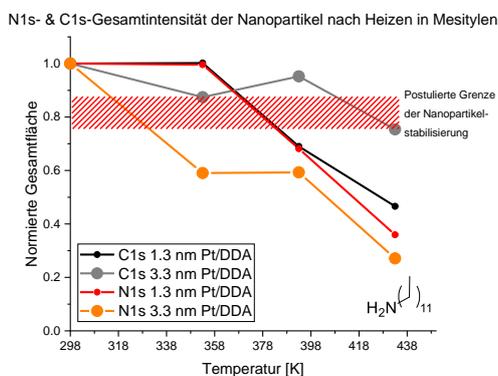


Abbildung 87: Flächenveränderungen im C1s-Spektrum von 1.3 nm und 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikeln durch Heizen in Mesitylen. Die Messungen wurden mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Strahlung, einem hemisphärischer Halbschalenanalysator, einer Passenergie von 40 eV, 5 Scans, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Energieschrittweite von 0.05 eV durchgeführt.

### 5.2.6. Oberflächenmodifikation von Platinnanopartikeln - Verringerung von Reaktionsrückständen

Syntheserückstände auf der Oberfläche von Edelmetallnanopartikeln können eine Vergiftung der Oberfläche bei der Durchführung von katalytischen Reaktionen verursachen.<sup>[13,36]</sup> Die Beseitigung von Oberflächenkontaminationen, wie Chloriden, Bromiden und Ammoniumverbindungen soll anhand eines Reinigungsverfahrens demonstriert werden, das nach *Mohrhusen* und *Osmić* vorgestellt wurde.<sup>[36]</sup>

Die 1.8 nm Pt/DDA-Nanopartikel wurden nach der herkömmlichen Reinigung durch Zentrifugation in einer Lösung aus DDA in Toluol suspendiert und dann für 15 min auf die entsprechende Temperatur erhitzt. Bei diesem Prozedere schloss sich eine Abtrennung von überschüssigem Amin durch Fällung mit Methanol und Zentrifugation an.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Nanopartikel und deren Größenanalyse vor und nach Heizen in der DDA-Lösung (Abbildung 88) zeigen keinerlei messbare Größen- oder Formveränderungen der Nanopartikel.

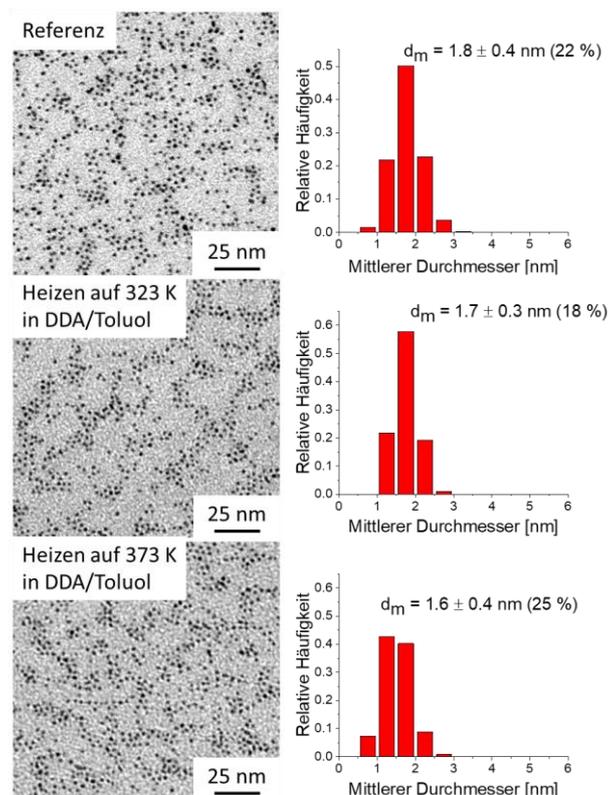


Abbildung 88: TEM-Aufnahmen (*Zeiss EM 900N*) der Nanopartikel (reguläre Synthese aus Kapitel 4.2) vor und nach Reinigung in Toluol und DDA bei einer Vergrößerung von 140000. Für die statistische Größenauswertung der Referenz wurden 2356 Nanopartikel, für die Nanopartikel nach Heizen auf 323 K in DDA/Toluol 2852 Nanopartikel und nach Heizen auf 373 K in DDA/Toluol 2975 Nanopartikel vermessen.

Abbildung 89 zeigt die Menge unterschiedlicher oberflächengebundener Adsorbate jeweils bezogen auf die Fläche des Pt4f-Spektrums. Durch Heizen der Nanopartikel in der DDA Lösung kann die Menge an Chlorid um 66 % (323 K) bzw. 81 % (373 K) reduziert werden, während die Bromidsignale nicht vom Signalrauschen separiert werden können. Neben der deutlichen Reduktion an Ammoniumionen auf der Oberfläche um jeweils 82 % kann zusätzlich die Menge an Amin mit 74 % (323 K) bzw. 89 % (373 K) auf hohem Niveau gehalten werden. Gleichzeitig steigt in beiden Fällen die Iminmenge um je 12 % (323 K) bzw. 22 % (373 K).

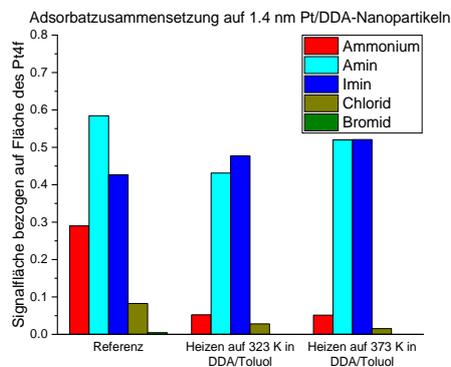


Abbildung 89: Quantitative Übersicht der Adsorbatzusammensetzung auf 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln nach der Synthese (Referenz) sowie nach Heizen in einer Lösung von DDA in Toluol bei 323 K und 373 K jeweils für 15 min. Die Reinigung der Nanopartikel geschah durch Fällung mit Methanol und anschließender Zentrifugation. Der Datenerhebung liegen XPS-Spektren zu Grunde, die mit einer monochromatischen Al-K $\alpha$ -Anode, einem hemisphärischen Halbschalenanalysator, einer Passenergie von 40 eV, jeweils 10 Scans, 100 ms Verweilzeit pro Messpunkt und einer Schrittweite von 0.05 eV aufgenommen wurden. Die Berechnungen mit den Sensitivitätsfaktoren  $S_{N1s} = 0.477$ ,  $S_{Cl2p} = 0.891$ ,  $S_{Br3d} = 1.053$  und  $S_{Pt4f} = 5.575$  wurden bei einem Quelle/Detektorwinkel des Spektrometers von 54.7° durchgeführt.<sup>[180]</sup>

Der hier vorgestellte Reinigungsschritt erlaubt eine effektive Verringerung der oberflächengebundenen Reaktionsrückstände bei gleichzeitig hoher Ligandenmenge auf den Platinnanopartikeln. Dabei bleibt zugleich die effektive Stabilisierung der Nanopartikel gewährleistet. Der direkte realkatalytische Vergleich der Nanopartikel mit unterschiedlicher Adsorbatzusammensetzung ist bisher noch zu prüfen.

### 5.2.7. Oberflächenmodifikation von Platinnanopartikeln - Ligandenaustausch

Zur Anpassung der katalytischen Nanopartikeleigenschaften kann die Ligandenhülle auf der Edelmetalloberfläche modifiziert werden. In diesem Zusammenhang ist beispielsweise eine Syntheseroute aus den Gruppen von *Bäumer* und *Kunz* etabliert, bei der zunächst in Ethylenglykol Platinnanopartikel erzeugt werden. Diese können nach der Synthese einen Phasentransfer vollziehen und dabei den Liganden austauschen.<sup>[28,66,83]</sup>

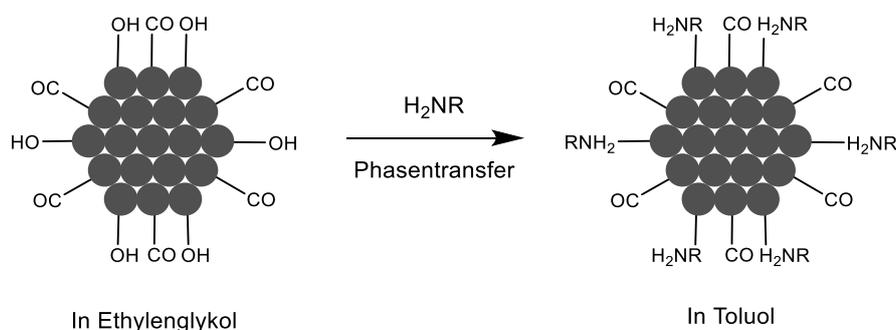


Abbildung 90: Schematische Darstellung eines Ligandenaustausches von ethylenglykolstabilisierten Platinnanopartikeln aus den Gruppen von *Bäumer* und *Kunz* während eines Phasentransfers in ein organisches Lösungsmittel.<sup>[28,66,83]</sup>

In dieser Arbeit soll hingegen der Austausch von Aminen durch andere Amine ohne Wechsel des Lösungsmittels demonstriert werden. Dazu wurden Pt/DDA-Nanopartikel in Größen von ~1.5 nm und ~3.5 nm in Toluol gelöst und mit einem zusätzlichen Liganden versetzt. Durch das Adsorptionsgleichgewicht der Oberflächenadsorbate ist es möglich die Liganden auf der Nanopartikeloberfläche auszutauschen, wie von *Mohrhuse*n und *Osmić* gezeigt.<sup>[36]</sup>

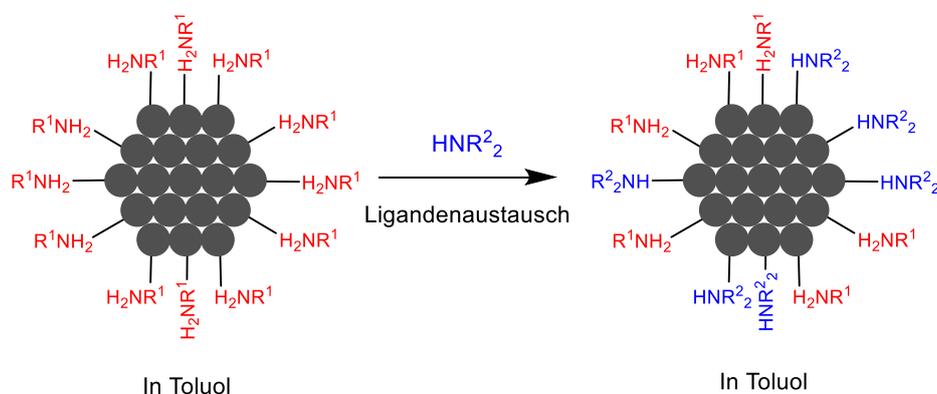


Abbildung 91: Schematische Darstellung des durchgeführten Ligandenaustausches an Pt/DDA-Nanopartikeln in Toluol.

In dem Ligandenaustausch nach Abbildung 91 wurde das DDA auf der Nanopartikeloberfläche durch 4-Fluoro-*N*-Methylanilin (*F*-NMA) substituiert. Während DDA als primäres Amin eine höhere Bedeckung auf der Nanopartikeloberfläche erzielen kann und zusätzlich über *Van-der-*

Waals-Wechselwirkungen der ungeordneten Alkylketten auf der Oberfläche stabilisiert wird,<sup>[71]</sup> unterliegt die Adsorption von *F*-NMA anderen Effekten. Dieses besitzt einen höheren Platzbedarf auf der Oberfläche und stabilisiert sich zusätzlich über  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ausgerichteter aromatischer Ringe.

Da mit *F*-NMA kein wesentlich stärker bindendes Adsorbat auf dem Platin aufgebracht wurde, wird eine Generalisierung der Effekte für den Austausch oberflächengebundener Amine angenommen. Von Vorteil ist der Einsatz von *F*-NMA außerdem, da das Fluoratom des Liganden mit Hilfe von nachverfolgt und damit der Anteil von *F*-NMA an der Ligandenhülle bestimmt werden kann. Die Ergebnisse in Abbildung 92 zeigen die erfolgreiche Aufbringung von *F*-NMA auf der Nanopartikeloberfläche. Die Reaktion wurde in dieser Messreihe jeweils durch Zugabe des vierfachen Volumens Methanol und Fällung mittels Zentrifugation gestoppt.

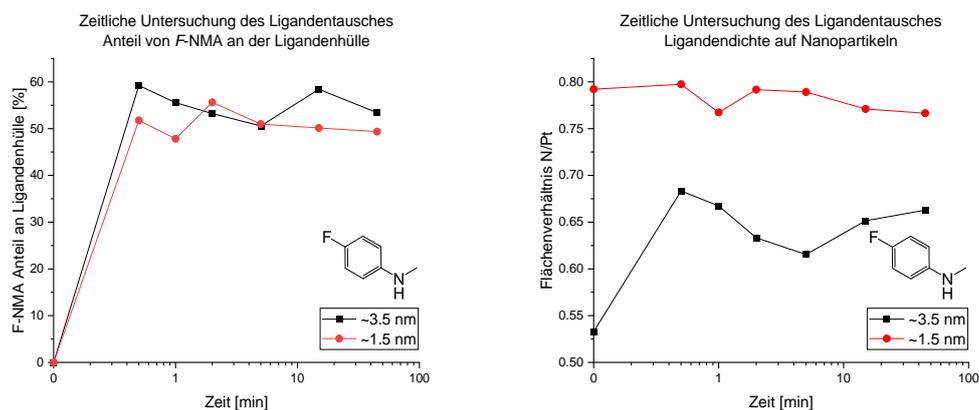


Abbildung 92: Zeitliche Veränderungen des Ligendenaustausches an Pt/DDA-Nanopartikeln durch Zugabe von *F*-NMA in Toluol. Dargestellt sind der über F1s und N1s ermittelte Anteil von *F*-NMA an der Ligandenhülle (links) und die Ligandendichte auf der Nanopartikeloberfläche, ausgedrückt durch das Flächenverhältnis von N1s zu Pt4f (rechts). Letzteres lässt sich wegen der Oberflächenkrümmung der Nanopartikel und der Messtiefe der XPS für die Nanopartikel unterschiedlicher Größe nur individuell betrachten.

Es kann innerhalb von einer Minute der Anteil von *F*-NMA auf der Nanopartikeloberfläche auf 50 % gebracht werden. Zugleich ist ersichtlich, dass die Ligandendichte auf den ~3.5 nm Platinnanopartikeln von 0.53 auf 0.68 erhöht werden kann. Dieser Effekt tritt bei den ~1.5 nm Pt/DDA-Nanopartikeln, deren N/Pt-Verhältnis bei 0.79/0.80 stagniert, nicht auf. Wegen der unterschiedlich ausgeprägten Nanopartikelwölbung ist kein genereller Vergleich der Adsorbatdichte zwischen beiden Nanopartikelgrößen möglich.

Es wird angenommen, dass die ~3.5 nm Pt/DDA-Nanopartikel synthesebedingt eine geringere DDA-Bedeckung aufweisen. Ursächlich hierfür ist eine geringere Aminkonzentration in Lösung während des Herstellungsprozesses. In Studien der Gruppe von *Bäumer* werden Pt/DDA-Nanopartikel ebenfalls durch Variation der Aminkonzentration in Lösung mit unterschiedlich hoher Aminbedeckung präpariert.<sup>[28]</sup>

Abbildung 93 zeigt zusätzlich den Einfluss der Temperatur auf die Adsorption von *F*-NMA auf die Nanopartikeloberfläche. Dabei ist bis 323 K weder ein thermischer Einfluss auf den Anteil von *F*-NMA noch auf die generelle Adsorbatdichte beobachtbar. Wird die Temperatur über 348 K erhöht, steigt der *F*-NMA-Anteil auf der Nanopartikeloberfläche. Zugleich nimmt der Stickstoffgehalt auf der Nanopartikeloberfläche der ~1.5 nm Platinnanopartikel (das Flächenverhältnis N/Pt) erheblich zu. Dieses Phänomen tritt bei gleichen Temperaturen auf, bei denen in Kapitel 5.2.5 eine Aggregation der Nanopartikel festgestellt werden konnte. Es wird daher davon ausgegangen, dass die stickstoffgebundenen Liganden auf der Nanopartikeloberfläche bei Temperaturen jenseits 348 K dealkylieren. Dadurch sinkt der sterische Bedarf der Liganden auf der Oberfläche und zusätzliches *F*-NMA kann adsorbieren, wodurch sich die Menge an stickstoffhaltigen Komponenten auf der Oberfläche erhöht. Gleichzeitig sinkt die Effektivität der sterischen Abschirmung durch die Zersetzung der Liganden bei einer Temperatur über 348 K, woraus die Aggregation der Partikel resultiert (vgl. Kapitel 5.2.5).

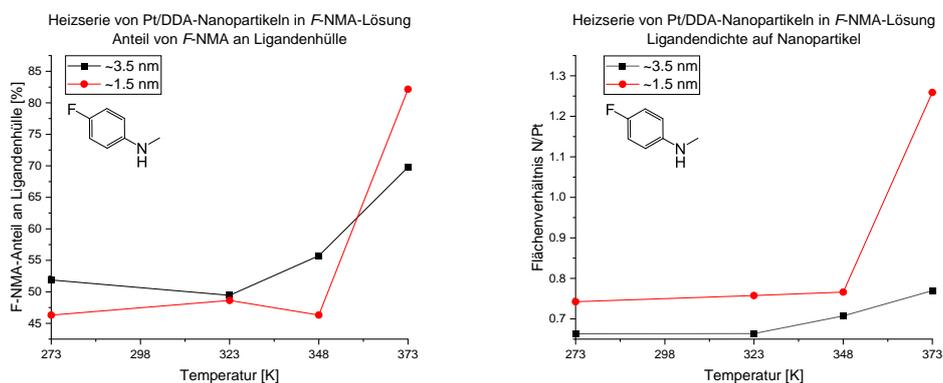


Abbildung 93: Einfluss der Temperatur auf den Ligandenaustausch an Pt/DDA-Nanopartikeln durch *F*-NMA-Zugabe in Toluol. Der Anteil von *F*-NMA an der Ligandenhülle (links) wurde über die F1s- und N1s-XPS-Daten ermittelt. Der Wert zur Beschreibung der Ligandendichte auf der Nanopartikeloberfläche (N1s/Pt4f Verhältnis) lässt sich bedingt durch Oberflächenkrümmung der Nanopartikel und Messtiefe der XPS für die Nanopartikel unterschiedlicher Größe nur individuell voneinander betrachten (rechts).

Somit kann der erfolgreiche Austausch des DDA durch einen Konzentrationsgradienten des *F*-NMA zwischen Oberfläche und Lösung nachgewiesen werden. Gleichzeitig kann auch ein Zusammenhang zwischen Ligandendichte und Nanopartikelstabilität gezogen werden, in dem durch Zersetzung des DDA auf der Oberfläche (Kapitel 5.1.3.5) die Adsorption zusätzlicher Liganden möglich ist.

## 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

Für die folgenden Abschnitte wurden die Platinnanopartikel nach dem in Kapitel 4.5 beschriebenen Verfahren auf der Oberfläche oxidischer Pulver immobilisiert (Abbildung 94). Durch die Ausbildung einer Platin/Oxid-Grenzfläche werden die Eigenschaften der Nanopartikel nicht nur im Hinblick auf heterogen katalysierte Reaktionen an den Nanopartikeln erheblich modifiziert (Kapitel 2.2).<sup>[12,26,199,55,57,97,194–198]</sup> Die Wechselwirkungen des Trägermaterials können darüber hinaus zu einem Ladungsübertrag zwischen beiden Materialien (engl.: *electronic metal-support interaction*, EMSI), einer Rekonstruktion der Nanopartikel oder einer Einkapselung der Nanopartikel durch das Trägermaterial (engl.: *strong metal-support interaction*, SMSI) führen. Hier soll der Einfluss des Isolators  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und der Halbleiter ZnO und  $\text{TiO}_2$  (Typ P25) auf die Nanopartikel beschrieben werden.

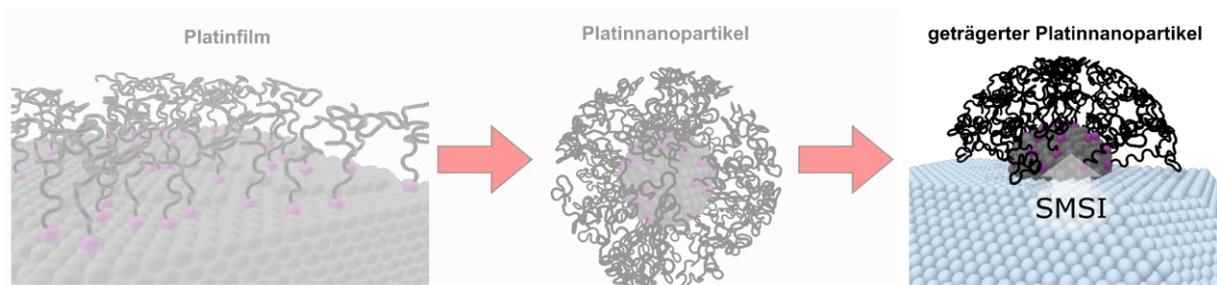


Abbildung 94: Schematische Darstellung der drei Materialklassen. Nach der Untersuchung von Platinfilmen und Platinnanopartikeln erfolgt als nächstes die Analyse von getragenen Platinnanopartikeln. Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen nicht auf computerchemischen Simulationen.

Die Charakterisierung der getragenen Katalysatoren soll sich nicht allein auf elektronenmikroskopische und photoelektronenspektroskopische Aspekte begrenzen. Um stichhaltige Informationen über die Eigenschaften von katalytisch aktiven Adsorptionsplätzen auf den Materialien zu erhalten, wurde zusätzlich diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (engl.: *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, DRIFTS) eingesetzt. Nach Absättigung der Katalysatoroberfläche mit dem Sensormolekül CO erlaubt DRIFTS durch die Analyse der CO-Streckschwingung einen Einblick in die chemischen Eigenschaften der Adsorptionsplätze.<sup>[101,155–159]</sup> Näheres zu den Grundlagen dieser Technik ist in Kapitel 3.7 nachzulesen.

5.3.1. Pt/DDA-Nanopartikel auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

## XPS

Für die Platinnanopartikel auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde zunächst die Oberflächenzusammensetzung mit XPS bestimmt. Dafür wurden repräsentativ 3.6 nm große Platinnanopartikel, die durch die Keimwachstumssynthese (Kapitel 4.3) erzeugt wurden, analysiert. Abbildung 95 zeigt die Spektren des N1s-Bereiches im Verlauf einer Heizserie. Alle weiteren Spektren von Relevanz für dieses System sind im Anhang (Kapitel 9.7) dargestellt.

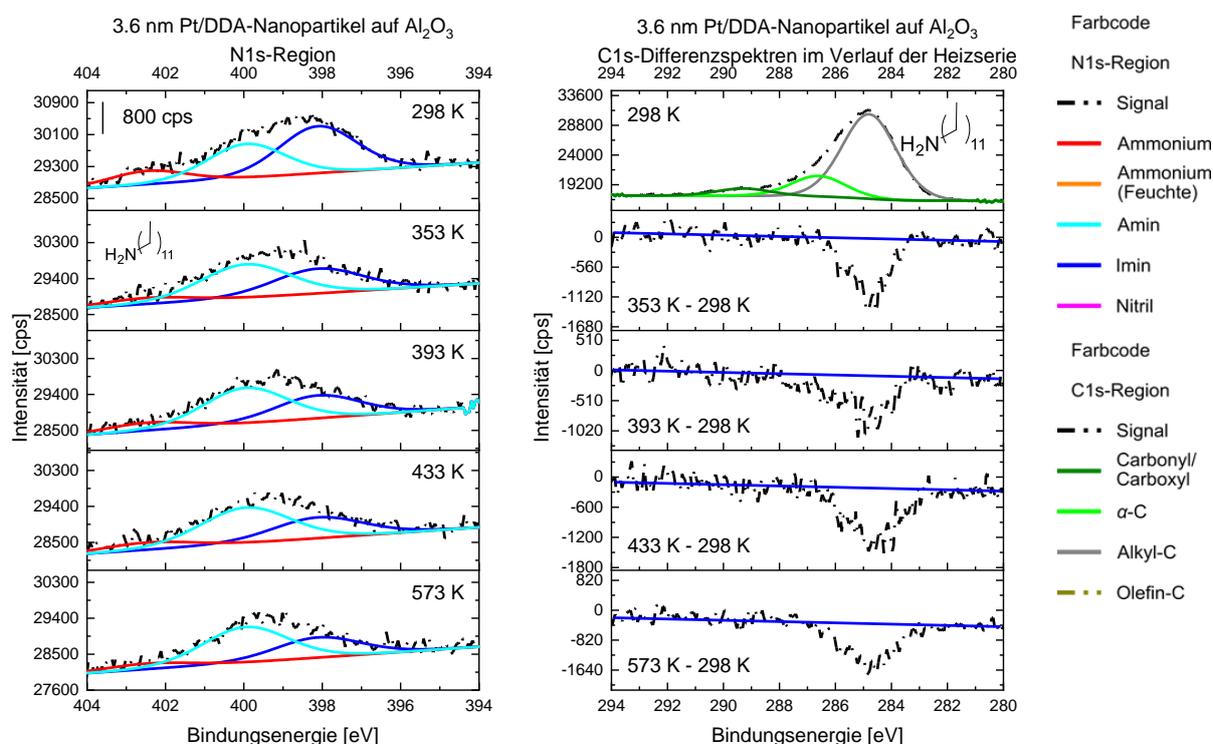


Abbildung 95: N1s-Spektren der Heizserie von 3.6 nm Pt/DDA auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 wt.%, links) und das zugehörige C1s-Spektrum bei 298 K, sowie die verrechneten C1s-Spektren höherer Temperaturen (rechts). Alle Daten wurden mit monochromatischer Aluminiumquelle bei einer Passenergie von 40 eV, gemittelt über 20 Scans (N1s) bzw. 10 Scans (C1s), mit einer Schrittweite von 0.05 eV und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms aufgenommen. Für eine hohe Datenqualität wurde eine argonunterstützte Ladungskompensation eingesetzt und die Signale auf das C1s-Signal der DDA-Alkylkette bei 284.8 eV korrigiert. Für die Heizschritte wurde die Probe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die entsprechende Temperatur geheizt und nach 15-minütigem Abkühlen die Messung gestartet. In den verrechneten C1s-Spektren ist die Untergrundlinie in Blau dargestellt. Signale in negativer Richtung zeigen die Abnahme des gesamten Spektrums bei der jeweiligen Bindungsenergie.

Bei 298 K zeigen die N1s-Spektren dieser Heizserie die Signale von Amin ( $399.9 \pm 0.1$  eV) und Imin (398.1 eV) in einem Intensitätsverhältnis  $I_{\text{Imin}}/I_{\text{Amin}}$  von 1.39:1. Durch Heizen der geträgerten Partikel verschiebt sich das Verhältnis durch Verringerung des Iminsignals zu 0.57:1.

In den C1s-Spektren ist erkennbar, dass die Menge an Kohlenstoff im Verlauf des Heizvorgangs lediglich um maximal 9 % reduziert wird. Das ist ein deutlich geringerer Rückgang, als

es für das N1s mit 29 % der Fall ist. Zugleich ist an den Differenzspektren in Abbildung 95 ersichtlich, dass das C1s-Signal an Intensität abnimmt und dabei ein Minimum bei  $\sim 284.8$  eV aufweist, was  $sp^3$ -/ $sp^2$ -Kohlenstoff entspricht. Damit wird, neben der Iminesorption, eine Zersetzung der Ammoniumverbindungen und der Alkylketten angenommen, wie bereits für DDAB und die Amine auf 90 nm Platinfilmen beschrieben wurde (Kapitel 5.1.3.5).

Tabelle 40: Signalpositionen und -flächen der N1s-Spektren sowie der C1s-Flächen von 3.6 nm Pt/DDA auf  $Al_2O_3$  (10 wt.%, Abbildung 95).

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |       |       | Signalfläche [eV-cps] |        |        |              |
|-------|----------------------|-------|-------|-----------------------|--------|--------|--------------|
|       | Ammonium             | Amin  | Imin  | Ammonium              | Amin   | Imin   | C1s (gesamt) |
| 298   | 402.4                | 399.9 | 398.1 | 840.4                 | 2133.6 | 2959.5 | 44817.0      |
| 353   | 402.5                | 400.0 | 398.1 | 440.5                 | 2434.5 | 1794.6 | 42623.4      |
| 393   | 402.5                | 400.0 | 398.1 | 526.5                 | 2428.7 | 1561.1 | 42567.7      |
| 433   | 402.5                | 400.0 | 398.1 | 524.4                 | 2593.4 | 1523.2 | 40862.2      |
| 573   | 402.5                | 400.0 | 398.1 | 385.9                 | 2450.0 | 1394.1 | 41700.9      |

Verglichen mit den 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Wafer, bei denen eine Wechselwirkung mit der Unterlage ausgeschlossen werden kann, (Kapitel 5.2.3) fallen auch Unterschiede der Ammoniumspezies des N1s auf. Während diese Spezies bei Raumtemperatur auf dem Wafer mit 8 % der gesamten N1s-Fläche vorliegt, erhöht sich der prozentuale Anteil auf 14 % für Nanopartikel aus dem identischen Ansatz auf  $Al_2O_3$ . Zugleich sinken der Anteil von Iminen von 52 % (auf dem Wafer) zu 50 % (auf  $Al_2O_3$ ) und der Anteil an Amin auf  $Al_2O_3$  von 40 % auf 36 % nur geringfügig. Ein erhöhter Anteil von Ammoniumgruppen könnte also möglicherweise mit dem Vorhandensein von Hydroxylgruppen oder adsorbiertem Wasser auf dem Oxid einhergehen.

#### TEM

Abbildung 96 und Abbildung 97 zeigen repräsentative elektronenmikroskopische Aufnahmen der 1.4 nm und 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel direkt nach der Synthese und nach der Aufbringung auf  $Al_2O_3$ , anschließender Absättigung der Oberfläche mit CO und Heizen bis 573 K (DRIFTS/TPD).

Die Gruppe von *Bäumer* hat für diese Nanopartikel beschrieben, dass sich diese durch das alleinige Auftragen auf das Oxid nicht in der Größe verändert haben sollten.<sup>[26]</sup> Die Größenhistogramme nach dem TPD bis 573 K zeigen zwar eine Vergrößerung der Nanopartikel, eine Agglomeration der Platinpartikel kann allerdings effektiv verhindert werden. Die Größenzunahme tritt für kleinere Pt/DDA-Nanopartikel von 1.4 nm zu 2.0 nm mit 43 % stärker auf als für die 3.7 nm Pt/DDA-Nanokristalle, die um 16 % im Rahmen der Standardabweichung wachsen.

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

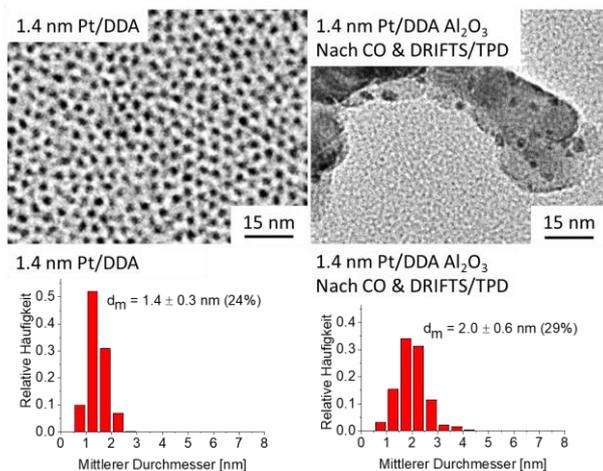


Abbildung 96: TEM-Aufnahmen von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln nach der Synthese (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%) nach Absättigung der Probe mit CO und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 100000-facher Vergrößerung, rechts). Zusätzlich zu den elektronenmikroskopischen Bildern (oben), die zur besseren Darstellung im Maßstab angepasst sind, wurde eine statistische Größenauswertung der Nanopartikel durchgeführt (unten). Diese wurde links anhand von 6763 Partikeln per Algorithmus bzw. rechts anhand 182 Partikeln händisch erstellt.

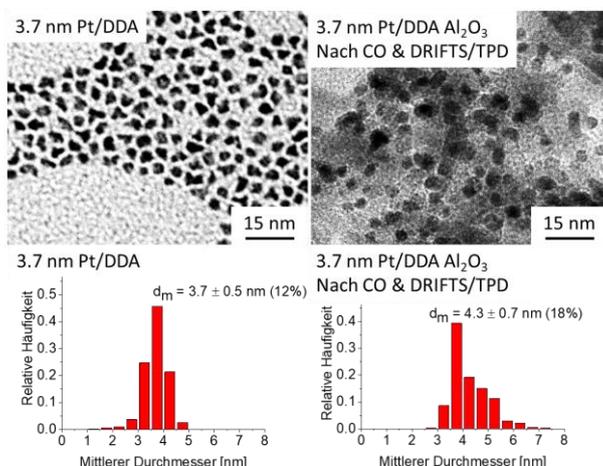


Abbildung 97: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln nach der Synthese (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und nach Immobilisierung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%), CO-Aufbringung und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 150000-facher Vergrößerung, rechts). Neben den maßstabsangepassten TEM-Bildern (oben) wurde eine statistische Größenverteilung der Partikel durchgeführt (unten). Dafür wurden links halbautomatisiert 1469 Partikel bzw. rechts händisch 333 Partikel vermessen.

Bei diesem Vergleich sollten allerdings einige mögliche Effekte bedacht werden, die sich negativ auf die Qualität dieser Größenanalyse auswirken können. So wurden die Aufnahmen an unterschiedlichen Elektronenmikroskopen aufgenommen. Damit ist ein systematischer Fehler der Vergrößerung bedingt durch die Kalibrierung der Geräte nicht auszuschließen. Hinzu kommt ein schlechter Kontrast der Nanopartikel an der operativen Auflösungsgrenze der Mikroskope, die zudem je nach Gerät schwanken können. Weil das Oxid starke Kontrastunterschiede im Hintergrund der Platinnanopartikel verursacht, mussten die Proben nach dem TPD händisch ausgewertet werden, was einen weiteren systematischen Fehler zur Folge haben kann. Damit geht, bedingt durch die geringe Anzahl an manuell ausgewerteten Nanopartikeln, eine größere statistische Streuung dieser Daten einher.

Sofern es sich aber um eine tatsächliche Größenzunahme handelt (Diskussion Kapitel 5.3.1), ist das Modell des Edelmetallnanopartikelwachstums anzusprechen. Es wurden für Edelmetallnanopartikel statt des etablierten Modells der Clusterwanderung Indizien für eine Wanderung einzelner Atome analog der Ostwaldreifung auf der Oxidoberfläche gefunden.<sup>[200,201]</sup> Diese stellen einen Transportmechanismus dar, durch den größere Platinnanopartikel unter Diskriminierung kleinerer an Masse gewinnen können. Zugleich können diese auf der Oberfläche mobilen Monomere auch an Oberflächendefekten oder Korngrenzen des Oxides angelagert werden und die Bildung neuer Nanopartikel induzieren.<sup>[200,201]</sup> Beides erhöht die statistische Größenstreuung der Nanopartikel.

Trotz allem lässt sich feststellen, dass die Nanopartikel während des TPD nicht agglomerieren. Dazu weisen diese (3.7 nm) durch Abflachung der zuvor exponierten Ecken augenscheinlich eine stärker sphärische Form auf und besitzen weiterhin eine katalytisch aktive Größe.<sup>[202]</sup>

#### **DRIFTS**

Für die folgenden DRIFTS-Experimente werden die Proben nach der Hintergrundmessung mit einem Überschuss CO durchströmt. Dieses CO bindet auf verfügbare Adsorptionsplätze auf dem Platin und auch auf einige oxidische Zentren. Durch die einzigartige Bindungssituation des CO, das hier als Sensormolekül fungiert, können nun über DRIFTS-Analyse chemische Informationen über die Adsorptionsplätze des CO erhalten werden (beschrieben in Kapitel 3.7).

In den Spektren der folgenden Kapitel werden jeweils die Signalveränderungen im Vergleich zum Katalysator ohne adsorbiertem CO dargestellt. Signalmaxima bedeuten dementsprechend die Signalzunahme einer Spezies auf der Oberfläche, während Minima die Desorption von der Probe beschreiben. Abbildung 98 zeigt ein Übersichtsspektrum der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Absättigung der Katalysatoroberfläche mit CO.

Da es sich bei den hier verwendeten Materialien um nicht getrocknete Pulver handelt, ist immer ein breites Wassersignal der im Argonstrom trocknenden Probe mit einem Extremum bei ca. 3350 cm<sup>-1</sup> vorhanden. Während der TPD-Durchläufe macht die Veränderung dieses Wassersignals die Signalveränderung bei Wellenzahlen über 2250 cm<sup>-1</sup> schwer interpretierbar.<sup>[125]</sup> Davon beeinflusst sind unter anderem die CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Streckschwingungen bei 2861 cm<sup>-1</sup>, 2933 cm<sup>-1</sup> und 2962 cm<sup>-1</sup>, die dementsprechend keinerlei katalysatorbezogene Interpretation zulassen.<sup>[125]</sup> Eine leichte Zunahme dieser Schwingungsbanden kann aus einer Umverteilung von Rückständen organischer Lösungsmittel aus den ungetrockneten Proben resultieren. Weiterhin zeigen Signale bei 2356 cm<sup>-1</sup> und 2334 cm<sup>-1</sup> die Präsenz von CO<sub>2</sub>. Bei Wellenzahlen unter 1800 cm<sup>-1</sup> können diverse Signale unter anderem von Wasser, Kohlenwasserstoffen und verbrückend-adsorbiertem CO nachgewiesen werden.<sup>[125]</sup> In allen folgenden Untersuchungen

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

wird der Übersicht halber allein der rot markierte Ausschnitt der C-O-Streckschwingung von linear-adsorbiertem CO auf Platin ( $2150\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$ ) und CO auf oxidischen Zentren ( $2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ ) dargestellt werden.

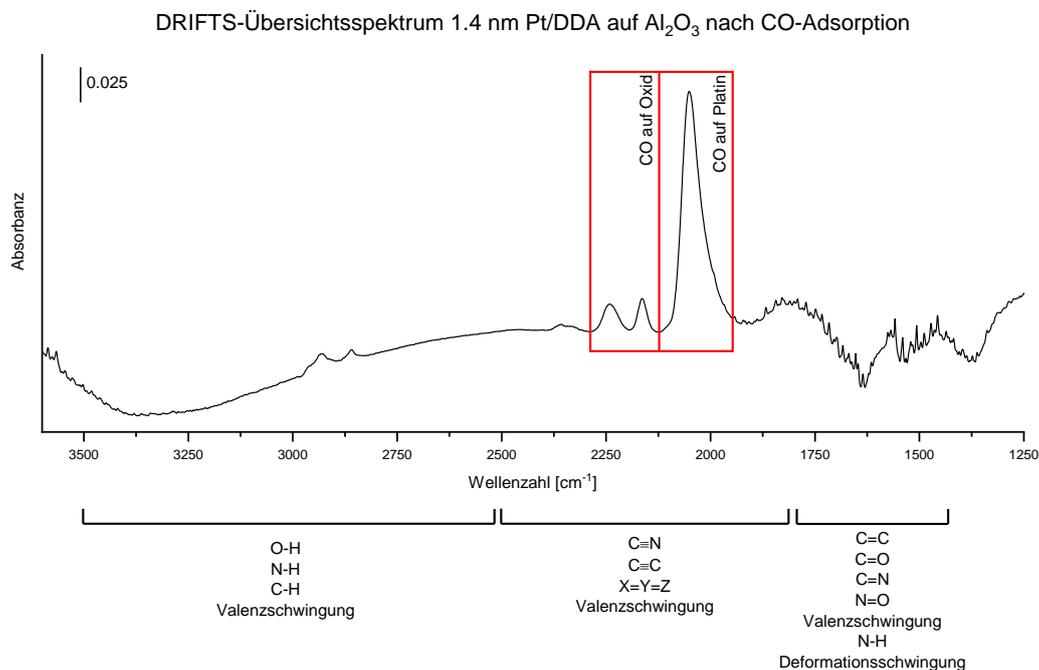


Abbildung 98: Übersichtsspektrum einer DRIFTS-Messung von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%) nach Absättigung der Oberfläche mit CO bei 313 K. Diese Messung wurde mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  und gemittelt über 32 Scans mit einem MCT-Detektor aufgenommen. Unter dem Spektrum sind typische Absorptionsbereiche des IR-Spektrums laut Literatur gezeigt.<sup>[125]</sup> In Rot sind die Signalbereiche für die Analyse der Adsorptionsplätze hervorgehoben.

In Abbildung 99 sind die IR-Spektren dargestellt, welche die Banden der C-O-Streckschwingung von CO-Molekülen auf unterschiedlichen Adsorptionsplätzen der 1.4 nm und 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen. Für diese Messungen wurde die Probenoberfläche zunächst bei Raumtemperatur einem Gasstrom von 10 % CO in Argon (100 sccm) ausgesetzt, bis die Oberfläche laut DRIFTS-Kontrollmessung vollständig mit CO gesättigt war.

Dabei soll hervorgehoben werden, dass dieses ohne Vorbehandlung der Probe möglich war. Anschließend wurde die Probe im Argonstrom (100 sccm) von 313 K auf 573 K erhitzt und im Verlauf dieses TPD die temperaturabhängige Veränderung der Oberflächenchemie der C-O-Schwingung mittels DRIFTS aufgezeichnet. Für das unterste Spektrum jedes Diagramms wurde die abgekühlte Probe jeweils ein weiteres Mal mit dem Gasgemisch versetzt (10 % CO in Argon, 100 sccm, Raumtemperatur, bis zur Signalkonstanz), um ein vollständiges Bild der veränderten Probenoberfläche zu erhalten. Es können einerseits Banden von CO auf oxidischen Adsorptionsplätzen und andererseits linear adsorbiert auf Platinadsorptionszentren isoliert betrachtet werden (Abbildung 99). Das gemessene Spektrum allein lässt allerdings nur eine begrenzte Interpretation zu. Die Annäherung des Spektrums mit symmetrischen *Gauß*-

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

Funktionen erlaubt aber eine differenzierte Analyse der unterschiedlichen Adsorptionsplatzgruppen.<sup>[160,203–205]</sup>

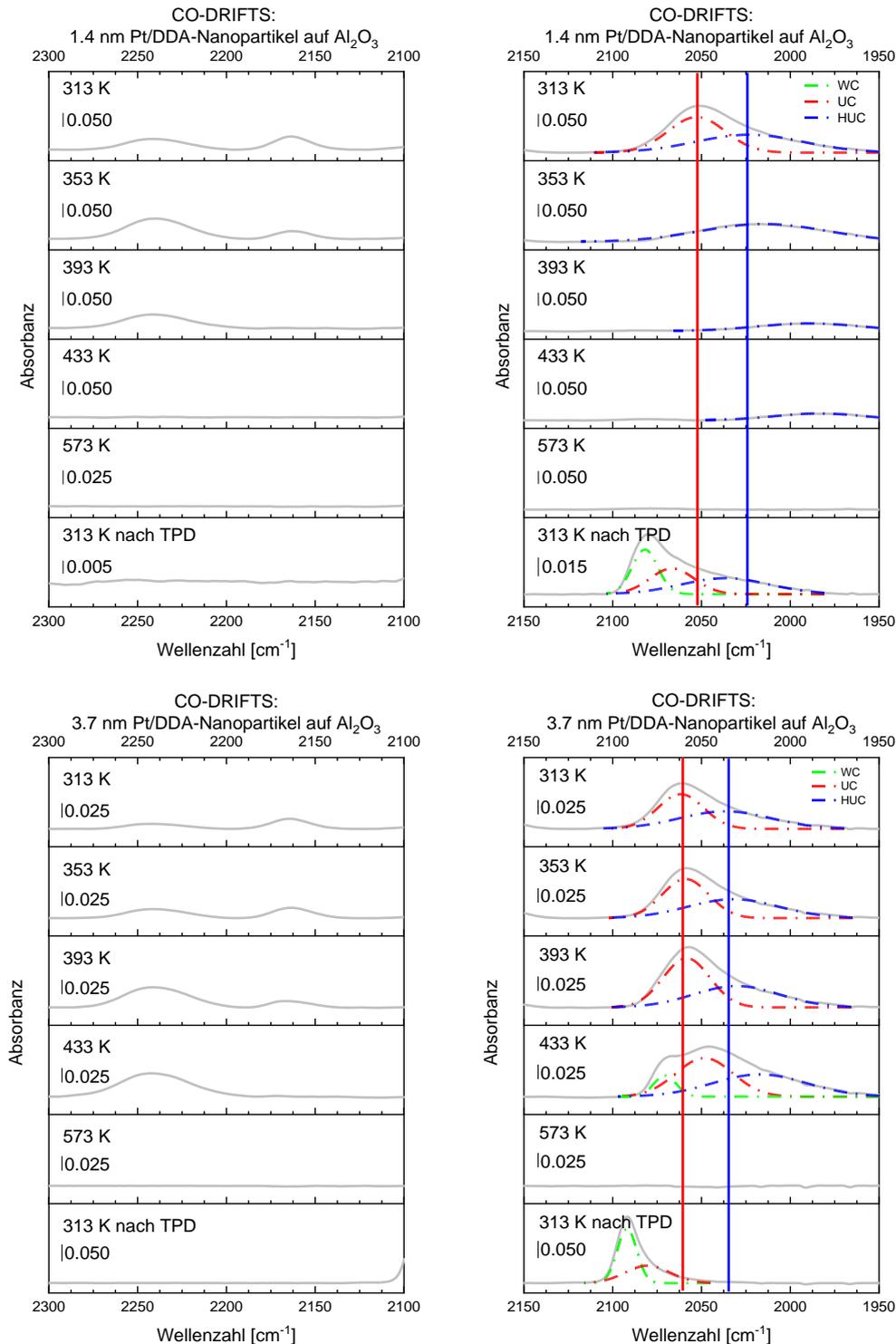


Abbildung 99: DRIFTS-Daten von CO adsorbiert auf 1.4 nm bzw. 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt.%, oben bzw. unten) im Verlauf eines TPDs bis 573 K im Argonstrom (100 sccm) und nach dem TPD bei 313 K und erneut mit CO gesättigter Oberfläche. Links ist der Wellenzahlenbereich von CO auf den Oxiden und rechts der Bereich von CO linear adsorbiert auf Platin dargestellt. Der Farbcode setzt sich wie folgt zusammen: grau – gemessenes Spektrum, grün – WC-Platinplätze, rot – UC-Platinplätze, blau – HUC-Platinplätze. Zusätzlich wurden die Bandenpositionen bei 313 K als Vertikale für alle Spektren eingezeichnet.

Dementsprechend enthält das Spektrum von CO auf 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 313 K Signale von CO auf dem Oxid (2240 cm<sup>-1</sup> und 2163 cm<sup>-1</sup>)<sup>[25]</sup>, auf 6- bzw. 7-fach koordinierten Pt<sup>0</sup>-Atomen (engl.: *under-coordinated*, UC, 2053 cm<sup>-1</sup>) und auf geringer als 6-fach koordinierten Pt<sup>0</sup>-Atomen (engl.: *highly under-coordinated*, HUC, 2023 cm<sup>-1</sup>). Die Signalpositionen aller Banden sind im Anhang (Kapitel 9.8) aufgeführt.

Die Banden der CO-Schwingungen auf diesen Platinoberflächen weisen generell im Vergleich zu den literaturbekannten Werten (Kapitel 3.7) eine erhebliche Rotverschiebung (bis zu 17 cm<sup>-1</sup>) auf. So wäre beispielsweise das Signal von CO auf UC-Platinplätzen (2053 cm<sup>-1</sup>) in einem Wellenzahlenbereich von 2075 cm<sup>-1</sup> bis 2060 cm<sup>-1</sup> zu erwarten gewesen. Dieser Effekt ist mit der Koadsorption des DDA zu erklären.

Computerchemische Simulationen haben eine eindeutige Korrelation zwischen dem Anteil von koadsorbiertem Amin und der Verschiebung der CO-Banden gezeigt.<sup>[70]</sup> Dabei binden die Amine über das freie Elektronenpaar auf die Platinoberfläche und erhöhen damit die Elektronendichte an der Oberfläche. Daraus resultiert eine stärkere Rückbindung von diesen Platinationen in die antibindenden Orbitale der C-O-Bindung, die damit geschwächt wird. Es folgt darüber hinaus eine Schwächung C-O-Streckschwingung, die mit DRIFTS analysiert werden kann.<sup>[70,159]</sup>

Die gemessenen Signale zeigen darüber hinaus ein deutlich größeres FWHM als die Literaturdaten. Das ist durch die große Menge an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen des CO auf der Platinoberfläche und der Vielzahl an möglichen Koadsorbaten zu erklären. Diese Effekte treten vor allem auf den sehr individuellen HUC-Adsorptionsplätzen auf.<sup>[69,160,205]</sup>

Auffallend für die 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel ist weiterhin, dass während des TPD keinerlei CO-Bande identifiziert werden kann, die auf die Adsorption auf Terrassenplätzen (WC) schließen lässt. Diese wären auch für derartig kleine Nanopartikel zumindest in geringem Umfang zu erwarten gewesen.<sup>[157]</sup>

Die Banden von CO auf den größeren 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln (auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger) sind um 9-13 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen (UC-Pt<sup>0</sup> 2062 cm<sup>-1</sup>, HUC-Pt<sup>0</sup> 2037 cm<sup>-1</sup>) verschoben, verglichen mit den Daten der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel. Dieser Effekt, welcher allein bei der Adsorption auf den Platinzentren auftritt, ist mit einer veränderten Elektronendichte an der Nanopartikeloberfläche erklärbar: Das kleinere Oberfläche/Volumenverhältnis der größeren Partikel sorgt für eine geringere Anzahl an adsorbierten Aminen im Vergleich zur Gesamtzahl der Platinatome. Ebenso führt das zu einer geringeren Polarisierung der Platinoberfläche des größeren Platinkörpers durch die elektronendonierenden Amine.<sup>[14]</sup> Die Banden von CO auf dem Oxid sind entsprechend dieser Effekte nicht signifikant verschoben (2240 cm<sup>-1</sup> und 2164 cm<sup>-1</sup>).

Bei einem Vergleich mit Nanopartikeln, die keinerlei Aminadsorbate besitzen, wäre für die 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel ebenfalls und in erheblichem Umfang das Auftreten einer CO-Bande von WC-Terrassenplätzen zu erwarten gewesen.<sup>[69,157]</sup> Die hier vorgestellten Spektren verdeutlichen hingegen, dass durch das Ausbleiben eines solchen Signales die Terrassenplätze effektiv von der Besetzung durch CO abgeschirmt werden. Ähnliches wurde schon für Amine anderer Struktur beobachtet.<sup>[69]</sup> Die Selbstorganisation der Amine und deren Alkylketten sorgt allerdings für eine zusätzliche thermodynamische Stabilität dieser Adsorbate auf den Terrassen. Ohne den Einfluss der Alkylketten besäßen die CO-Moleküle eine höhere Adsorptionsenergie auf den Terrassen, was der Vergleich zweier theoretischer Studien aus den Gruppen *Medlin* und *Al-Shamery* zeigt.<sup>[70,71]</sup>

Im Verlauf der TPDs sorgt die geringe Persistenz des CO auf der Oberfläche der 1.4 nm Platinnanopartikel für ein Verschwinden der Adsorptionsbande von CO auf UC-Platinadsorptionsplätzen bei 353 K. Zugleich ist bei steigender Temperatur generell eine Verschiebung der Banden zu geringerer Wellenzahl zu beobachten. Das ist eine Konsequenz der nachlassenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung von koadsorbierten CO-Molekülen, die nun in geringerer Anzahl auf der Oberfläche miteinander interagieren können.<sup>[166,167,173]</sup> Bei 393 K tritt dann auch eine fast vollständige Desorption von den HUC-Adsorptionsplätzen, auf denen die Moleküle die höchste thermische Stabilität haben, ein.

Im Falle der größeren 3.7 nm Nanopartikel ist das CO auch bei deutlich höheren Temperaturen bis 433 K stabil. Bei dieser Temperatur kann auch die Wanderung des CO auf die WC-Platinzentren beobachtet werden, die in Folge von Desorptions- und Zersetzungsprozessen der aminischen und iminischen Adsorbate zugänglich werden. Diese Effekte beginnen laut XPS-Analyse ab ~353 K im Vakuum (vgl. Kapitel 5.1.3.2) bzw. laut TGA-Daten<sup>[64]</sup> ab 393 K im Inertgasstrom. Das ist ebenfalls die Temperatur, bei der die Nanopartikel in Lösung nicht mehr ausreichend stabilisiert werden und die Agglomeration beginnt (vgl. Kapitel 5.2.5). Die Verfügbarkeit der WC-Adsorptionsplätze kann im Prinzip zusätzlich durch das Eintreten einer Oberflächenrekonstruktion des Platins ermöglicht werden. Dieser Effekt ist CO induziert bei ähnlichen Temperaturen beobachtet worden.<sup>[64,203,206]</sup> Bei 573 K können auch für diese Probe keinerlei CO-Adsorbate detektiert werden.

Es wird angenommen, dass bei 573 K auch die Amin- und Iminadsorbate desorbiert sind oder in Form von Fragmenten vorliegen (vgl. Kapitel 5.1.3.2). TGA Experimente zeigen ebenfalls keine Gewichtsveränderung jenseits dieser Temperatur.<sup>[64]</sup> Durch Herunterkühlen auf 313 K und erneute Sättigung der Oberfläche mit CO können mehrere Effekte in den DRIFTS-Daten ausgemacht werden:

Das Profil der DRIFTS-Banden ändert sich im Vergleich zu den Spektren vor den TPDs, so dass nun für die 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel neben den Banden der Adsorption auf UC- ( $2067\text{ cm}^{-1}$ ) und HUC-Adsorptionsplätzen ( $2037\text{ cm}^{-1}$ ) auch ein großer Anteil an CO-Molekülen auf WC-Terrassenplätzen ( $2082\text{ cm}^{-1}$ ) adsorbiert vorliegt. Dasselbe kann auch im Falle der 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel beobachtet (WC  $2092\text{ cm}^{-1}$ , UC  $2080\text{ cm}^{-1}$ ) werden, die erneut im Vergleich zu den kleineren Nanopartikeln nach diesem Schritt blauverschoben sind. Hier wird zudem keine Absorption auf HUC-Adsorptionsplätzen beobachtet. Die Banden beider Materialien sind nach dem TPD und erneuter CO-Adsorption durch den ausbleibenden Elektrendonoreffekt der zuvor koadsorbierten Amine blauverschoben um bis zu  $18\text{ cm}^{-1}$ .

Zum einen sorgten die schon angesprochene Zersetzung der Amine und Imine sowie in geringem Maße ein thermisches Sintern (vgl. TEM-Aufnahmen in Abbildung 97) für eine hohe Zugänglichkeit von WC-Adsorptionsplätzen. Zum anderen werden die HUC-Adsorptionsplätze durch Rekonstruktion der Oberfläche grade bei hohen CO-Bedeckungen abgebaut oder durch Kohlenstofffragmente systematisch blockiert.<sup>[25,157,203,206,207]</sup> Vergleichbare Effekte wurden zum Beispiel bei der Rekonstruktion von Pt(110)-Oberflächen<sup>[208]</sup> (z. B. der 1 x 2-Rekonstruktion) und von Pt(557)- bzw. Pt(332)-Oberflächen<sup>[206]</sup> (zu dreieckigen Nanoclustern) bei hohen CO-Bedeckungen von den Gruppen *Ertl* und *Somorjai* mit STM beschrieben. Auch für Nanopartikel sind Oberflächenrekonstruktionen detailliert beschrieben worden. So konnte von der Gruppe von *Rupprechter* die Aufräumung von Platinnanopartikeln bei 77 K und in einer CO-Atmosphäre von 5 mbar CO mit CO-FTIR nachgewiesen werden.<sup>[25]</sup> Als Vergleich dienten hier Platinnanopartikel, die durch Hydrierung in H<sub>2</sub>-Atmosphäre oder Kalzinierung in O<sub>2</sub>-Atmosphäre modifiziert wurden.<sup>[25]</sup> Eine weitere präzise Beschreibung der Oberflächenrekonstruktion von 9 nm Platinnanopartikeln zeigen die Untersuchungen der Gruppe von *Christopher*, die mit CO-DRIFTS, *in-situ* TEM und DFT-Simulationen die Aufräumung und Glättung der Nanopartikelkanten unter CO-Atmosphäre beschreiben.<sup>[157,203]</sup>

Insbesondere die 1.4 nm-Pt/DDA-Nanopartikel auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigen, verglichen mit den konventionell durch Imprägnierungs-/Kalzinierungsverfahren hergestellten Katalysatoren gleicher Nanopartikelgröße der *Christopher*-Gruppe, einen wesentlich höheren Anteil der Adsorption auf WC-Platinatomen als auf UC-Platinatomen.<sup>[157]</sup> Daraus lassen sich eine veränderte Partikelfacetierung und vermutlich auch andere katalytische Eigenschaften folgern, die aber erst in realkatalytischen Experimenten ermittelt werden müssen.

Nach dem TPD kann keine Adsorption von CO auf dem Oxid festgestellt werden. Während vor dem TPD CO mutmaßlich an Fehlstellen des Oxides vorlag oder in Koadsorption mit Wasser auftrat, liegen nach dem TPD diese Gegebenheiten nicht mehr vor.

### 5.3.2. Pt/DDA-Nanopartikel auf ZnO

#### XPS

Als nächstes wird die Untersuchung der Eigenschaften von den Pt/DDA-Nanopartikeln, die auf ZnO aufgebracht wurden, vorgestellt. Diese weisen bei Raumtemperatur die drei N1s-Spezies von Ammonium (401.7 eV), Amin (399.5 eV) und Imin (397.8 eV) auf (Abbildung 100). Alle weiteren XPS-Spektren sind im Anhang dargestellt (Kapitel 9.9).

Durch Heizen der Probe im Vakuum verschwindet die Ammoniumspezies (353 K) und 26 % des gesamten N1s-Signals bis 573 K. Gleichzeitig verliert die Iminspezies an Intensität und das Verhältnis von Imin/Amin verschiebt sich von 1.43:1 zu 0.56:1 (Flächen sind in Tabelle 41 gegeben). Zugleich tritt eine Verschiebung der Signallage von Aminen und Iminen zu niedrigeren Bindungsenergien auf (0.2 - 0.3 eV). Die Veränderungen sind in den XPS-Spektren bei 393 K abgeschlossen. Bei höheren Temperaturen bis 573 K bleiben die stickstoffhaltigen Adsorbate nahezu unverändert. Bis 573 K ist das Intensitätsverhältnis bis auf 0.21:1 gesunken. Dieser Trend entspricht grundsätzlich den Beobachtungen für die Pt/DDA-Nanopartikel auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Für letztes findet die Umwandlung der Iminadsorbate allerdings in deutlich geringerem Umfang statt, wodurch das Imin/Aminverhältnis nur bis 0.56:1 sinkt.

Im Laufe des Heizvorgangs kann ebenfalls eine Desorption von 22 % des Kohlenstoffs mit einem Maximum der desorbierenden Spezies bei ~284.8 eV im C1s-Spektrum gefunden werden (Abbildung 100 und Tabelle 41). Da sowohl N1s, also auch C1s, in gleichen Anteilen von der Oberfläche desorbieren, ist eine molekulare Desorption des Liganden möglich. Dieses könnte aber nur durch gleichzeitige massenspektrometrische Analyse der desorbierenden Moleküle festgestellt werden.

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

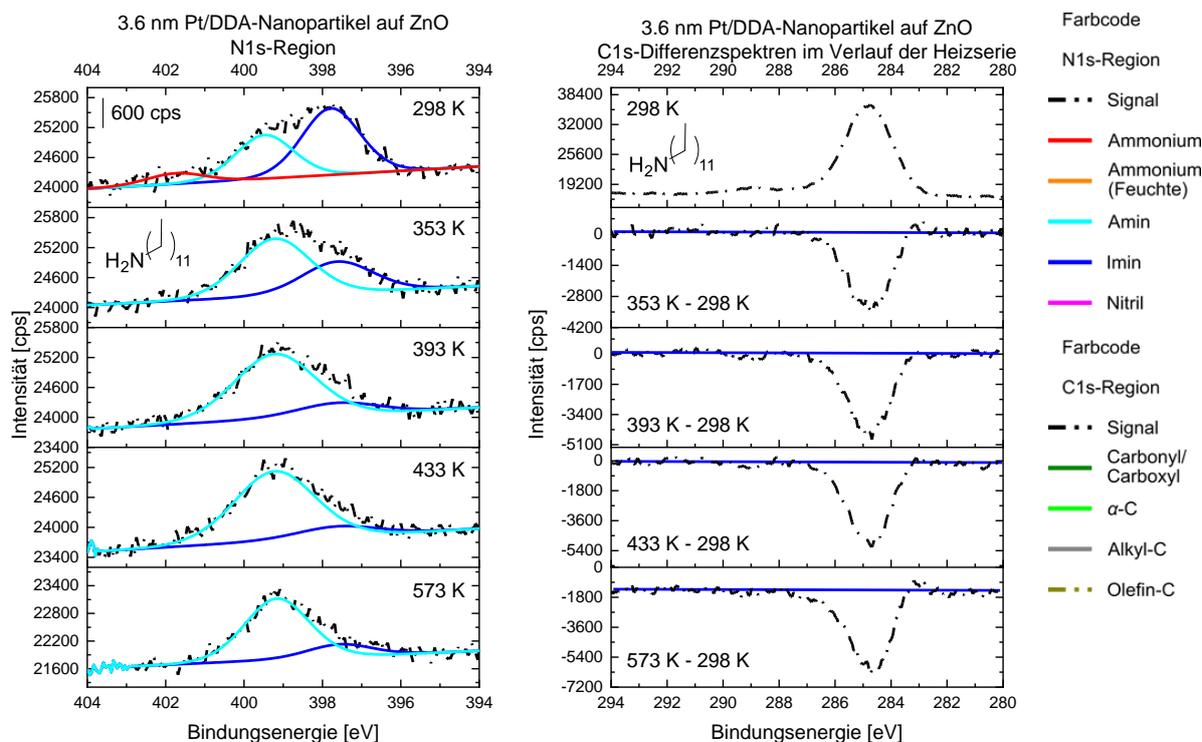


Abbildung 100: XPS-Daten der Heizserie von 3.6 nm Pt/DDA auf ZnO (10 wt.%) in der Region des N1s-Orbitals (links) und das zugehörige C1s-Spektrum bei 298 K, sowie die verrechneten C1s-Spektren höherer Temperaturen (rechts). Es wurde mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Quelle bei einer Passenergie von 40 eV, gemittelt über 20 Scans (N1s) bzw. 10 Scans (C1s) und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms gemessen. Zusätzlich fand eine argonunterstützte Ladungskompensation und eine Signalkorrektur auf das C1s-Signal der DDA-Alkylkette bei 284.8 eV statt. Das TPD wurde durchgeführt, indem die Probe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Temperatur geheizt und nach 15-minütigem Abkühlen die Messung gestartet wurde. In den verrechneten C1s-Spektren ist die Untergrundlinie in Blau dargestellt. Signale in negativer Richtung zeigen die Abnahme des gesamten Spektrums bei der jeweiligen Bindungsenergie.

Tabelle 41: XPS-Signalpositionen der N1s-Region sowie der C1s-Flächen von 3.6 nm Pt/DDA auf ZnO (10 wt.%) im Verlauf der Heizreihe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar).

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |            |            | Signalfläche [eV·cps] |            |            |              |
|-------|----------------------|------------|------------|-----------------------|------------|------------|--------------|
|       | N1s (Ammonium)       | N1s (Amin) | N1s (Imin) | N1s (Ammonium)        | N1s (Amin) | N1s (Imin) | C1s (gesamt) |
| 298   | 401.7                | 399.5      | 397.8      | 398.5                 | 1650.7     | 2517.0     | 44822.5      |
| 353   | -                    | 399.2      | 397.6      |                       | 2641.6     | 1443.1     | 38269.8      |
| 393   | -                    | 399.2      | 397.6      |                       | 3405.0     | 654.1      | 35875.5      |
| 433   | -                    | 399.2      | 397.6      |                       | 3638.8     | 560.7      | 35693        |
| 573   | -                    | 399.2      | 397.6      |                       | 2782.6     | 578.8      | 35180.6      |

### TEM

Nach der Durchführung der CO-DRIFTS- und TPD-Prozedur zeigen die TEM-Daten der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf ZnO einen um 21 % vergrößerten Durchmesser (händische Auswertung, Abbildung 101). Mit einer Größenzunahme von 9 % kann der gleiche Effekt für die 3.4 nm Partikel beobachtet werden (Abbildung 102).

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

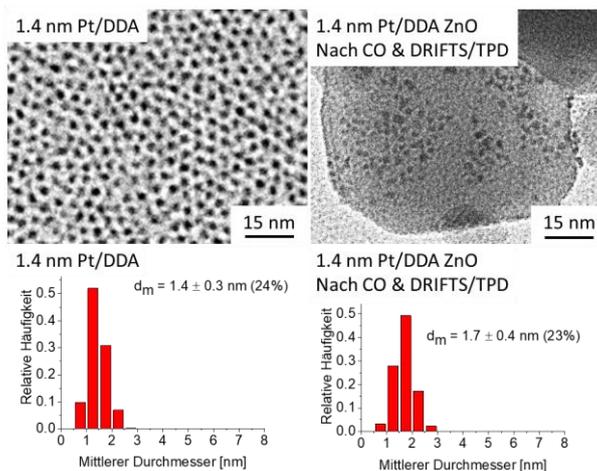


Abbildung 101: Dargestellt sind transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln direkt nach der Synthese (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und nach Aufbringung auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%) nach Absättigung der Probe mit CO und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 100000-facher Vergrößerung, rechts). In den Aufnahmen (oben) wurde der Maßstab für eine bessere Darstellungsweise angepasst. Die Histogramme (unten) zeigen die statistische Größenanalyse automatisiert an 6763 Partikeln nach der Synthese (links) und manuell an 215 Partikeln nach dem DRIFTS/TPD (rechts).

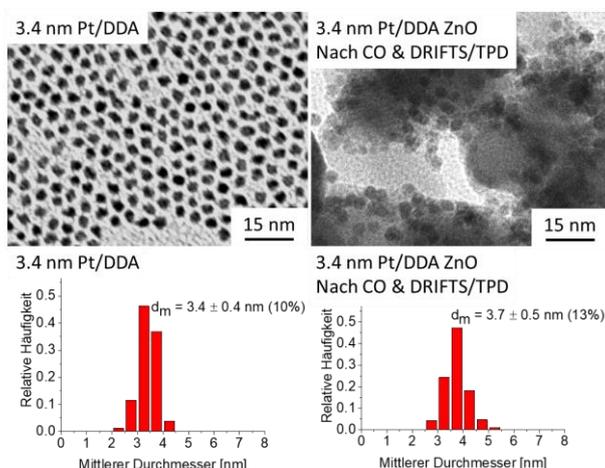


Abbildung 102: TEM-Aufnahmen von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und von diesen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1 wt.%) nach Absättigung der Probe mit CO und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 100000-facher Vergrößerung, rechts). Die elektronenmikroskopischen Bilder (oben) wurden zur besseren Darstellung im Maßstab angepasst. Die Größenstatistiken (unten) wurden anhand von 6763 Partikeln per Algorithmus (für die Probe links) bzw. anhand von 279 Partikeln händisch (für die Probe rechts) erstellt.

Qualitativ liegen die 1.4 nm Platinnanopartikel weiterhin in dem durch die Liganden verursachten Abstand auf den Flächen des Trägers vor. Bei den größeren 3.7 nm Nanopartikeln hingegen kann die optische Trennung der Nanopartikel auf dem dreidimensionalen Untergrund nicht immer vollzogen werden. Daher wurden für die Größenanalyse nur Partikel berücksichtigt, die eindeutig als voneinander getrennt oder agglomeriert eingeordnet werden konnten.

#### DRIFTS

Die DRIFTS-Daten der Platinnanopartikel auf ZnO zeigen bei 313 K CO-Banden, denen UC-Adsorptionsplätze bei  $2053\text{ cm}^{-1}$  (1.4 nm Pt/DDA) bzw.  $2057\text{ cm}^{-1}$  (3.4 nm Pt/DDA) und HUC-Adsorptionsplätze bei  $2025\text{ cm}^{-1}$  (1.4 nm Pt/DDA) bzw.  $2031\text{ cm}^{-1}$  (3.4 nm Pt/DDA) zugeordnet

werden können (Abbildung 103). Dabei weisen die kleineren Platinnanopartikel größenbedingt erneut eine Rotverschiebung von bis zu  $6\text{ cm}^{-1}$  auf. Zugleich kann eine CO-Bande bei  $2202 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  für die Adsorption auf dem ZnO in beiden Fällen beobachtet werden.

Schon bei 393 K sinken die Intensitäten der CO-Banden auf Platin sehr stark. So ist die Bande, die den UC-Platinplätzen zugeordnet werden kann, bei dieser Temperatur vollständig verschwunden. Die Bande des CO auf HUC-Platinatomen ist in beiden Fällen hingegen mit  $2021\text{ cm}^{-1}$  (3.4 nm Pt/DDA) bzw.  $1986\text{ cm}^{-1}$  (1.4 nm Pt/DDA) stark rotverschoben. Eine Verschiebung des Signals von CO auf dem Oxid von mehr als  $2\text{ cm}^{-1}$  kann hingegen nicht beobachtet werden. Stattdessen nimmt dieses Signal beim Heizen bis 433 K sukzessive an Intensität zu. In Kombination mit der geringen thermischen Persistenz des CO auf Platin bei diesen Proben ist damit ein Adsorbatübertrag (engl.: *spillover*) auf das Oxid beobachtet worden.<sup>[60]</sup> In der Literatur wurde von der Gruppe von Wöll eine verstärkte CO-Stabilität auf ZnO bis mindestens 520 K durch RAIRS-Experimente ausgemacht, wenn die Adsorptionsplätze in Nachbarschaft zu Edelmetallatomen lagen.<sup>[209,210]</sup> Es wird daher von einer begünstigten Stabilität des CO auf ZnO, womöglich in Nachbarschaft zu den Platinnanopartikeln angenommen.

Bei 573 K sind für die Nanopartikel beider Größen und des ZnO keinerlei CO-Adsorbate beobachtbar. Eine Wanderung von CO auf Terrassenplätze der Platinnanopartikel, wie auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kann hier nicht beobachtet werden. Hierfür kann der CO-Übertrag auf das Oxid und die damit einhergehende geringe CO-Bedeckung auf den Platinnanopartikeln verantwortlich sein.

Nach dem TPD und erneuter Sättigung der Pulveroberfläche mit CO bei 313 K ergibt sich eine neue Verteilung der Adsorbatplätze für CO aufgrund einer veränderten Struktur der Nanopartikeloberfläche: Neben den Signalen von CO auf UC- und HUC-Platinatomen kann auch eine CO-Adsorption auf Terrassenplätzen beobachtet werden. Die thermisch induzierte Zersetzung der aminischen und iminischen Koadsorbate hat nicht nur die Adsorption auf diesen WC-Adsorptionsplätzen ermöglicht, sondern darüber hinaus für eine Verschiebung der Banden von UC- und HUC-Platinatomen gesorgt (Tabelle 42). Die Wellenzahlen des CO auf UC-Platinatomen liegen nun in den für herkömmliche Nanopartikel typischen Bereichen (Tabelle 42), da nun der elektronische Einfluss der zersetzten Koadsorbate deutlich nachgelassen hat. Für die Adsorbate an HUC-Adsorptionsplätzen sind diese Effekte durch die breiten Signale deutlichen Schwankungen ausgesetzt.

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

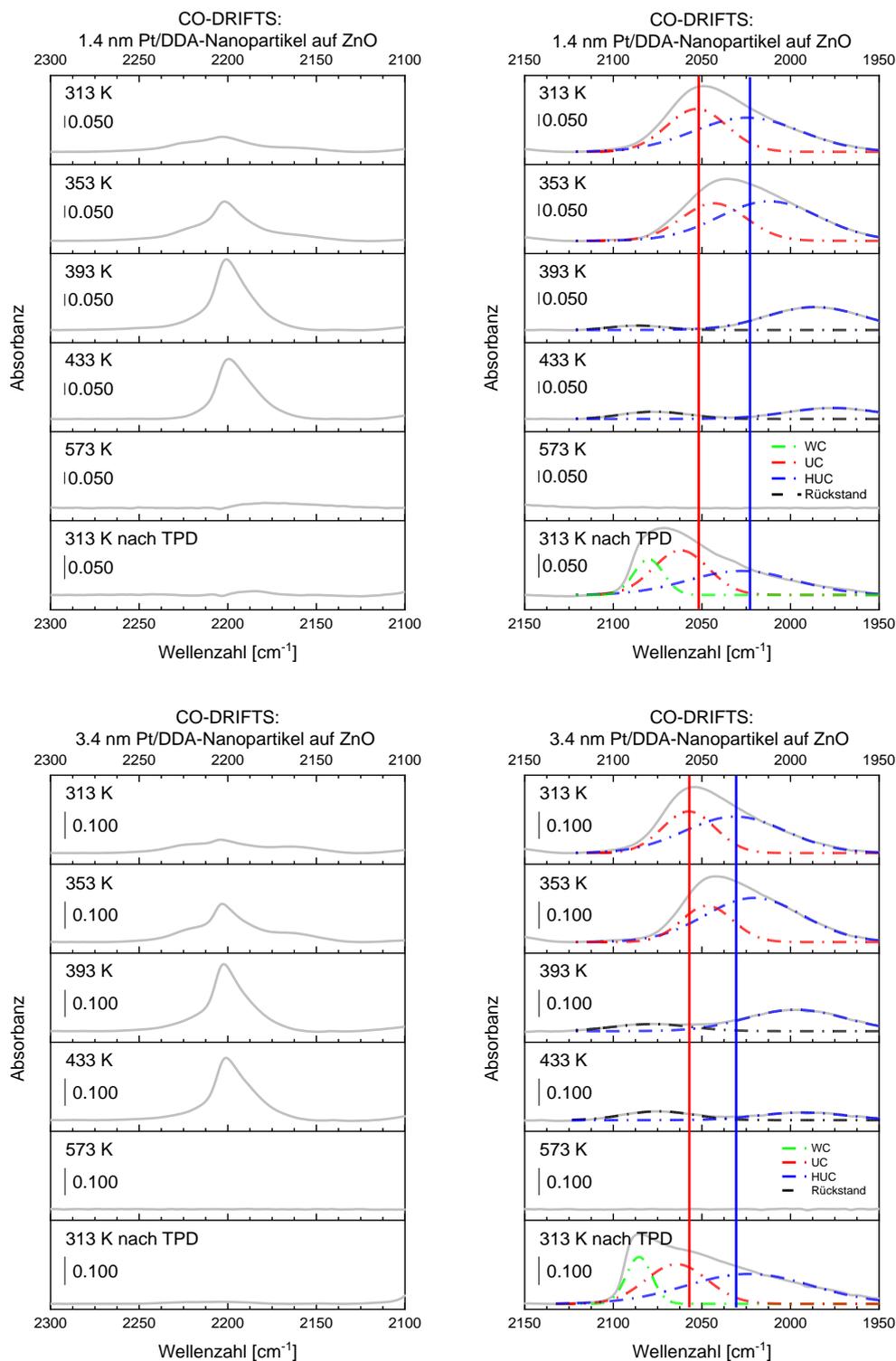


Abbildung 103: Dargestellt sind die DRIFTS-Messungen von CO auf 1.4 nm bzw. 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO (1 wt.%, oben bzw. unten) die während eines TPDs bis 573 K im Argonstrom (100 sccm) und nach dem TPD bei 313 K und erneut mit CO gesättigter Oberfläche aufgenommen wurden. Links ist der Wellenzahlenbereich von CO auf den Oxiden und rechts der Bereich von CO linear adsorbiert auf Platin dargestellt. Die Banden sind wie folgt gekennzeichnet: grau – gemessenes Spektrum, grün – WC-Platinplätze, rot – UC-Platinplätze, blau – HUC-Platinplätze. Zusätzlich wurden die Bandenpositionen bei 313 K als Vertikale für alle Spektren eingezeichnet.

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

Tabelle 42: Vergleich der Wellenzahlen von CO linear adsorbiert auf UC- und HUC-Platinatomen auf ZnO vor und nach einem TPD.

| Name                            | Wellenzahl der CO-Bande auf dem Adsorptionsplatz [ $\text{cm}^{-1}$ ] |           |
|---------------------------------|---|-----------|
|                                 | UC  | HUC       |
| 1.4 nm Pt/DDA auf ZnO vor TPD   | 2053  | 2025      |
| 1.4 nm Pt/DDA auf ZnO nach TPD  | 2062  | 2028      |
| 3.4 nm Pt/DDA auf ZnO vor TPD   | 2057  | 2031      |
| 3.4 nm Pt/DDA auf ZnO nach TPD  | 2064  | 2023      |
| Literaturwerte <sup>[157]</sup> | 2075-2060   | 2055-2000 |

Signale einer CO-Adsorption auf dem Oxid können nach den TPDs hingegen nicht mehr beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass die das CO an Fehlstellen des Oxides oder mit Wasser koadsorbiert vorlag. Durch Heizen des Oxides wurde dessen Oberfläche so verändert, dass bei 313 K kein CO darauf gebunden wird.

#### 5.3.3. Pt/DDA-Nanopartikel auf $\text{TiO}_2$

Auch für die 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf  $\text{TiO}_2$  werden im N1s-Spektrum die beiden Spezies von Aminen (400.4 eV) und Iminen (398.0 eV) detektiert (Abbildung 104, Tabelle 43). Im Verlauf des Heizprozesses schwanken diese in der Bindungsenergie um bis zu 0.2 eV im Rahmen der Messgenauigkeit. Die Signalfäche der Imine nimmt bis 573 K kontinuierlich ab. Dabei sinkt das Imin/Aminverhältnis von 0.99:1 (298 K) auf 0.30:1 (573 K), ein Ammoniumsignal auf  $\text{TiO}_2$  konnte hingegen nicht beobachtet werden.

Die 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf  $\text{TiO}_2$  zeigen ebenfalls eine verminderte Stabilität der oberflächengebundenen Iminspezies. Bei der geringen Kohlenstoffdesorption von 10 % bei 353 K kann zugleich die Ausprägung von zwei Minima in dem Differenzspektrum bei  $\sim 284.3$  eV und  $\sim 285.4$  eV ausgemacht werden. Diese sind ebenfalls der Desorption von Iminfragmenten zuzuordnen und entsprechen der Abnahme von  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff der Iminogruppe und weiterem  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff von der Oberfläche. Bei höheren Temperaturen liegt das Minimum des Differenzspektrums bei  $\sim 284.8$  eV und damit zwischen den beiden zuvor beschriebenen Signalen.

Generell nehmen die Gesamtintensitäten von N1s (-25 %) und C1s (-34 %) in ähnlichen Dimensionen ab. Die Ausprägung dieses Effektes (bis 573 K) ist unter Senkung des Imin/Aminverhältnisses von 0.99:1 zu 0.30:1 zwischen den Resultaten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ZnO einzuordnen und wird in Kapitel 5.3.4 näher erläutert. Das Aminsignal hingegen bleibt auch in diesem System persistent bis 573 K. Insgesamt reduziert sich die Fläche im N1s bis zu dieser Temperatur um 20 %, während die Menge an Kohlenstoff um 26 % reduziert wird.

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

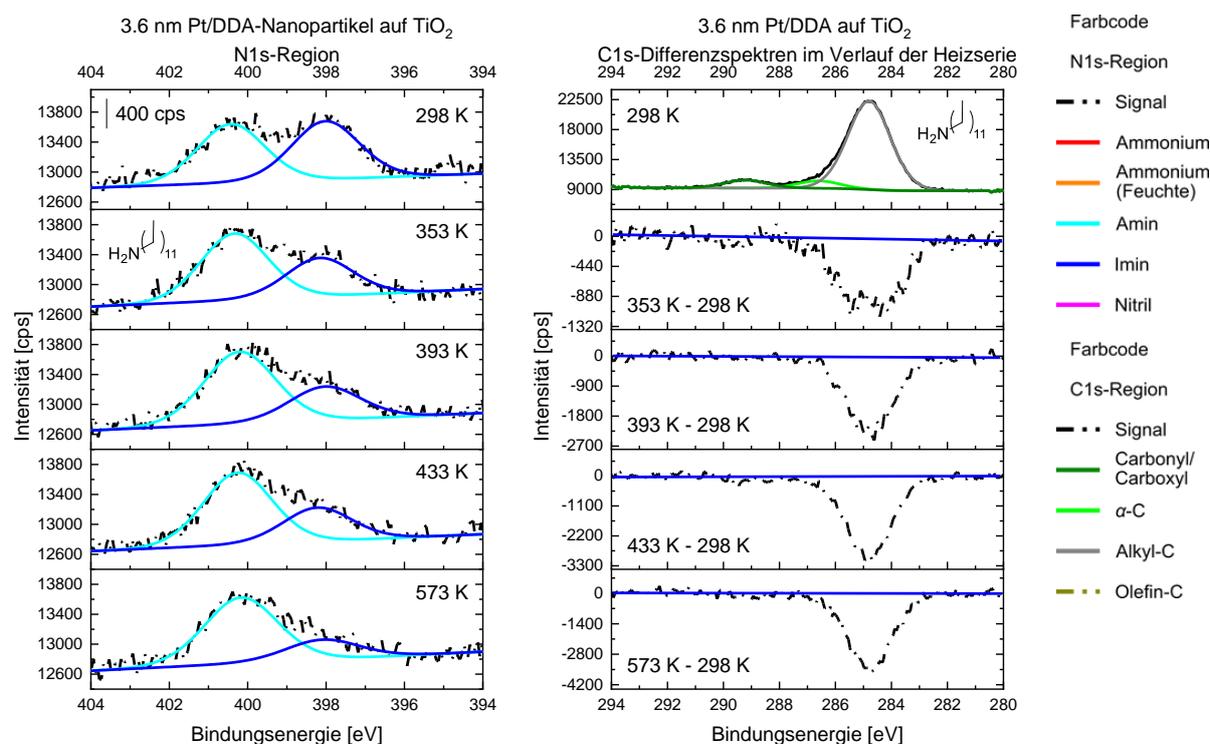


Abbildung 104: 10 wt.% 3.6 nm Pt/DDA auf TiO<sub>2</sub>: XPS-Daten in der N1s-Region (links) und das zugehörige C1s-Spektrum bei 298 K, sowie die verrechneten C1s-Spektren höherer Temperaturen (rechts). Die Messung erfolgte unter Verwendung einer monochromatischen Al-K<sub>α</sub>-Röntgenquelle, einer Passenergie von 40 eV, 20 Scans (N1s) bzw. 10 Scans (C1s) und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms. Eine argonunterstützte Ladungskompensation und eine Signalkorrektur C1s (Alkylkette) = 284.8 eV dienen zur akkurateren Datenpräsentation. Geheizt wurde im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar, 15 min) und die nachgeschaltete Messung wurde nach 15-minütigem Abkühlen gestartet. In den verrechneten C1s-Spektren ist die Untergrundlinie in Blau dargestellt. Signale in negativer Richtung zeigen die Abnahme des gesamten Spektrums bei der jeweiligen Bindungsenergie.

Tabelle 43: Signallagen und -flächen der N1s-Orbitale von 3.6 nm Pt/DDA auf TiO<sub>2</sub> (10 wt.%) im Verlauf der Heizserie im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar, 15 min) bis 573 K sowie der zugehörigen C1s-Flächen. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 104 dargestellt.

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |            | Signalfläche [eV·cps] |            |              |
|-------|----------------------|------------|-----------------------|------------|--------------|
|       | N1s (Amin)           | N1s (Imin) | N1s (Amin)            | N1s (Imin) | C1s (gesamt) |
| 298   | 400.4                | 398.0      | 1718.9                | 1706.1     | 30114.7      |
| 353   | 400.3                | 398.2      | 1944.8                | 1120.1     | 27133.1      |
| 393   | 400.2                | 398.0      | 2235.3                | 1037.1     | 25000.5      |
| 433   | 400.3                | 398.2      | 2148.2                | 1004.9     | 23508.3      |
| 573   | 400.2                | 398.1      | 2101.4                | 633.6      | 22393.1      |

### TEM

Für die 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf TiO<sub>2</sub> kann nach dem TPD eine Agglomeration der Partikel beobachtet werden (Abbildung 105). Dabei erhöht sich der mittlere Durchmesser auf 2.4 nm mit breiter Größenstreuung (37 %). Für die größeren 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel wird hingegen nur eine Größenzunahme von 10 % gemessen (Abbildung 106). Diese kann durch die Unterschiede in der Auswertung von automatischer und manueller Auswertung resultieren.

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

Auch für diese Nanopartikel auf  $\text{TiO}_2$  kann eine Rundung der exponierten Nanopartikelecken nach dem TPD festgestellt werden.

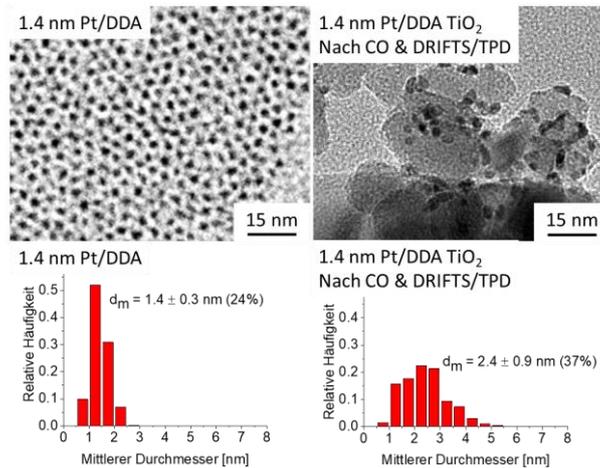


Abbildung 105: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) und dieser nach der Aufbringung auf  $\text{TiO}_2$  (1 wt.%), der Absättigung der Probe mit CO und dem DRIFTS/TPD-Prozess (*Jeol JEM2100F* bei 150000-facher Vergrößerung, rechts). Für die nachträglich maßstabsangepassten Aufnahmen (oben) erfolgte eine statistische Größenauswertung (unten) per Algorithmus an 6763 Partikeln nach der Synthese (links) bzw. per Hand an 192 geträgerten Partikeln nach dem DRIFTS/TPD.

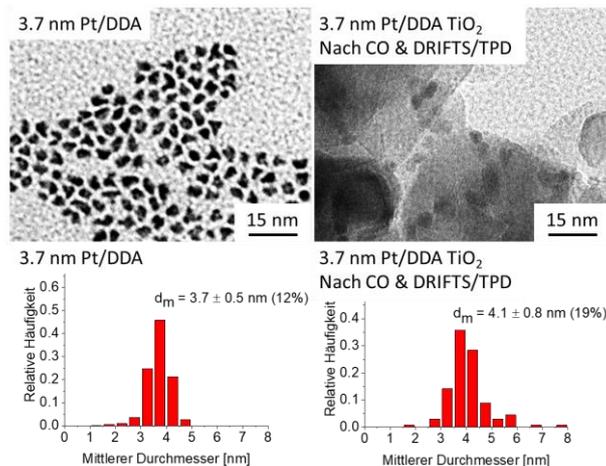


Abbildung 106: TEM-Untersuchung von 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln (*Zeiss EM 900N* bei 140000-facher Vergrößerung, links) sowie nach Aufbringung auf  $\text{TiO}_2$  (1 wt.%), nach Absättigung der Probe mit CO und DRIFTS/TPD (*Jeol JEM2100F* bei 100000-facher Vergrößerung, rechts). Die Aufnahmen (oben) sind nachträglich maßstabsangepasst. Die Größenauswertung (unten) erfolgte automatisiert an 6763 Partikeln nach der Synthese (links) bzw. händisch an 133 geträgerten Partikeln nach dem DRIFTS/TPD.

### DRIFTS

In den CO-DRIFTS-Daten von den 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln mit  $\text{TiO}_2$ -Träger können die Banden von UC-Adsorptionsplätzen ( $2054 \text{ cm}^{-1}$ ) und HUC-Adsorptionsplätzen ( $2035 \text{ cm}^{-1}$ ) identifiziert werden (Abbildung 107).

Die Signallagen der 3.7 nm Nanopartikel sind im Vergleich mit  $2062 \text{ cm}^{-1}$  (UC) und  $2038 \text{ cm}^{-1}$  (HUC) um bis zu  $8 \text{ cm}^{-1}$  blauverschoben. Mit Erhöhung der Messzellentemperatur auf  $353 \text{ K}$  kann für die größeren Platinpartikel eine zusätzliche WC-Bande bei  $2078 \text{ cm}^{-1}$  ausgemacht

werden, die bis 393 K an Intensität gewinnt. Zusammen mit den übrigen Banden der Probe verschwindet diese bei höheren Temperaturen durch CO-Desorption vollständig wieder. Dieses WC-Signal kann bei den 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln nicht beobachtet werden. Stattdessen weist CO auf diesen eine geringere thermische Stabilität auf und kann bei 393 K kaum noch nachgewiesen werden.

Nach dem TPD und erneuter Sättigung der Katalysatoroberfläche mit CO wurde für die 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel wegen der Zersetzung der Ligandenhülle eine neue Verteilung von Adsorptionsplätzen für die CO-Adsorbate festgestellt. Dabei können CO-Banden bei 2081  $\text{cm}^{-1}$  (WC), 2064  $\text{cm}^{-1}$  (UC) und 2043  $\text{cm}^{-1}$  (HUC) sowie bei 2117  $\text{cm}^{-1}$  (oxidiertes Pt) identifiziert werden. Letzte kann lediglich bei den Nanopartikeln auf  $\text{TiO}_2$  und nur nach dem TPD beobachtet werden.

Diese Bande weist ebenfalls nahezu keinen größenabhängigen Unterschied zu den Resultaten der 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf. Die Banden des linear adsorbierten CO auf den 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikeln liegen bei 2118  $\text{cm}^{-1}$  (oxidiertes Platin), 2090  $\text{cm}^{-1}$  (WC), 2074  $\text{cm}^{-1}$  (UC) und 2049  $\text{cm}^{-1}$  (HUC). Das Auftreten von oxidiertem Platin kann anhand von XPS-Studien gemutmaßt werden (Anhang, Kapitel 9.10).<sup>[99]</sup> Es sei daher an diese Stelle darauf hinzuweisen, dass die XPS-Daten der Nanopartikel eine Asymmetrie zeigen, die sich leicht von den anderen Systemen unterscheidet. Dabei kann allerdings über das Vorliegen von oxidiertem Platin bei 75.2 eV mit 3 % - 4 % des gesamten Platinsignals nur spekuliert werden. Diese Signale sind von zu geringer Intensität, um deren Existenz gesichert annehmen zu können. Daher lediglich gesichert festgestellt werden, dass in Folge des Heizvorganges in der DRIFTS-Zelle in der Wechselwirkung der Nanopartikel mit dem  $\text{TiO}_2$  oxidiertes Platin gebildet wird.

### 5.3. Aminstabilisierte Platinnanopartikel auf oxidischem Träger

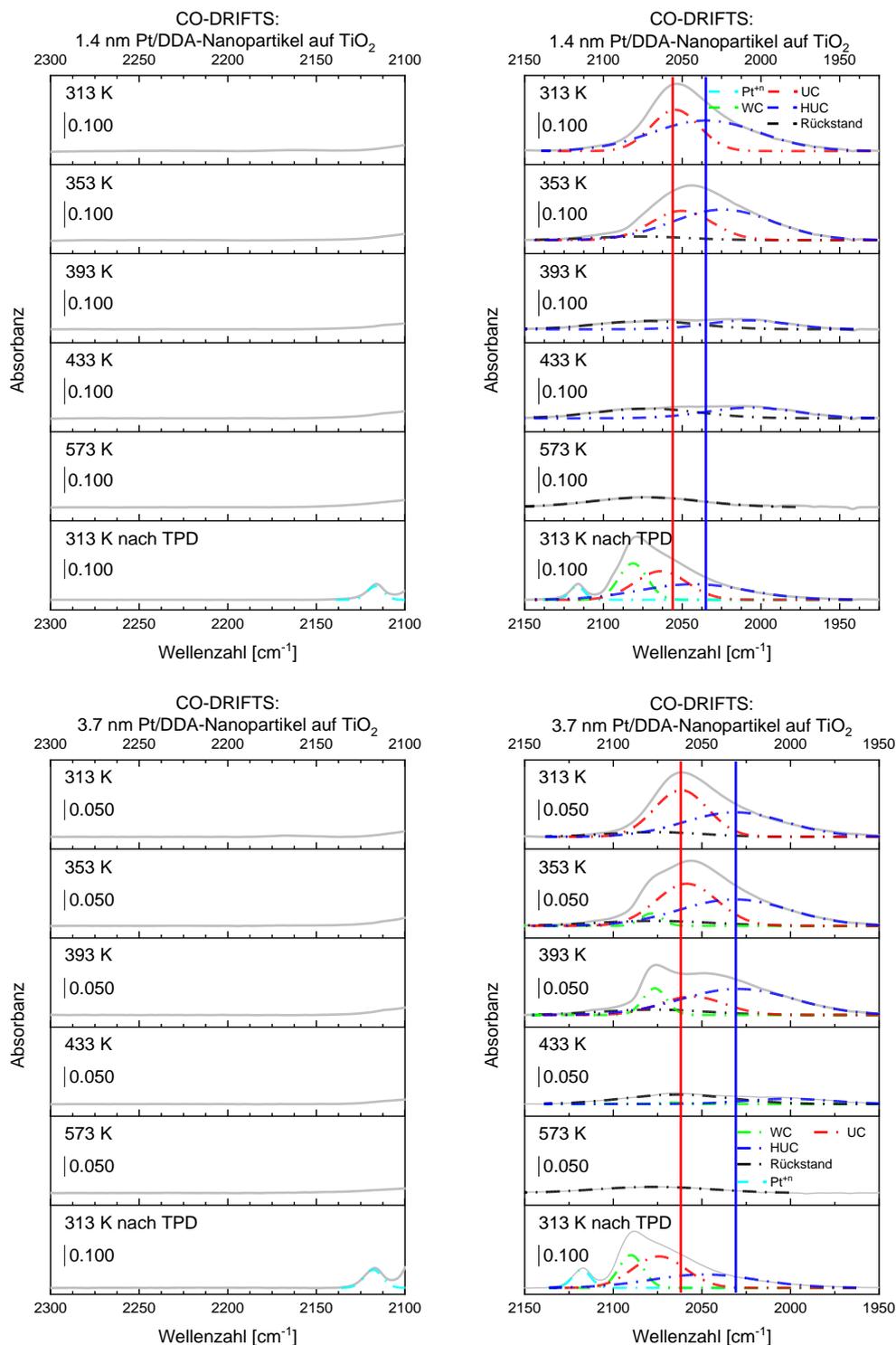


Abbildung 107: DRIFTS-Daten von CO linear adsorbiert auf oxidischen Adsorptionsplätzen (links) und dem Platin (rechts) der 1.4 nm bzw. 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf TiO<sub>2</sub> (1 wt.%, oben bzw. unten). Die TPDs wurden bis 573 K im Argonstrom (100 sccm) aufgenommen und nach dem TPD bei 313 K wurden erneut Spektren mit CO gesättigter Oberfläche aufgenommen. Links ist der Wellenzahlenbereich von CO auf den Oxiden und rechts der Bereich von CO linear adsorbiert auf Platin dargestellt. Bandenzuordnung: grau – gemessenes Spektrum, grün – WC-Platinplätze, rot – UC-Platinplätze, blau – HUC-Platinplätze. Die Bandenpositionen bei 313 K wurden als Vertikale für alle Spektren eingezeichnet.

### 5.3.4. Vergleich von Pt/DDA-Nanopartikeln auf unterschiedlichen oxidischen Trägern

Eine Analyse der geträgerten Pt/DDA-Nanopartikel, sowie der diversen Referenzsysteme sollen einen Vergleich des elektronischen Zustands der Oberflächenadsorbate und auch der Oberfläche selbst liefern. Dafür gibt Abbildung 108 eine Zusammenfassung der zuvor erörterten nanostrukturierten Systeme: DDA auf einem Platinfilm, Pt/DDA-Nanopartikel und DDA auf den oxidischen Pulvern. In Tabelle 44 sind die Bindungsenergien aller Signale aus Abbildung 108 aufgeführt.

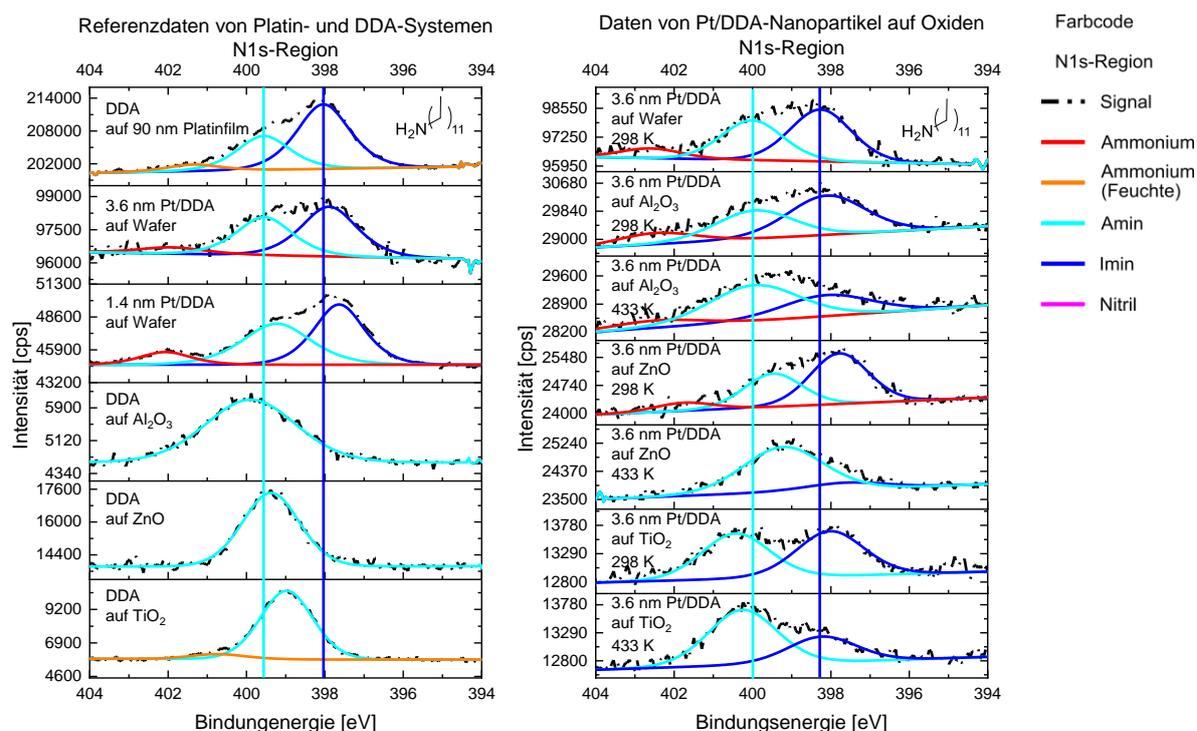


Abbildung 108: N1s-Spektren von DDA auf diversen Unterlagen (links) und bei ausgewählten Temperaturen der Heizserie von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf einem Wafer und den Oxiden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO und TiO<sub>2</sub> (jeweils 10 wt.%, rechts). Alle Daten wurden mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Quelle bei einer Passenergie von 40 eV, gemittelt über 25 Scans (Platinfilm) bzw. 20 Scans (alle anderen) und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms aufgenommen. Für eine hohe Datenqualität wurde eine argonunterstützte Ladungskompensation eingesetzt. Die Spektren wurden außerdem auf das Pt4f<sub>7/2</sub>-Signal bei 71.0 eV (DDA auf einem Platinfilm) und die Nanopartikel auf Siliziumwafer) oder auf das C1s-Signal der DDA-Alkylkette bei 284.8 eV (übrige) korrigiert. Für die Heizschritte wurden die Proben im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die entsprechende Temperatur geheizt und nach 15-minütigem Abkühlen die Messung gestartet. Als vertikale Referenzlinien sind die Signalmaxima von Aminen und Iminen von DDA auf einem 90 nm Platinfilm (links) und von 3.6 nm Platinnanopartikeln auf einem Siliziumwafer (rechts) eingezeichnet.

In den N1s-Spektren des DDA auf den reinen Oxiden (Abbildung 108, links) wird eine systematische Verschiebung des Signalmaximums in Abhängigkeit von dem Trägermaterial um bis zu 0.9 eV deutlich (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 399.9 eV, ZnO 399.5 eV und TiO<sub>2</sub> 399.0 eV). Die Bindungsenergieunterschiede der Pt/DDA-Systeme weisen hingegen geringere chemische Verschiebungen der Aminosignale auf: Die 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf dem Siliziumwafer weisen die geringste Bindungsenergie (399.2 eV) auf, gefolgt von den 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln

(399.5 eV) und dem DDA auf dem 90 nm Platinfilm (399.8 eV). Die ebenfalls auftretenden Iminspezies liegen jeweils 1.6 eV darunter.

Der Vergleich der Eigenschaften der 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf den Oxiden geschieht anhand der Spektren bei Raumtemperatur und nach Heizen auf 433 K für 15 min ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar). Die Aminsignale von Pt/DDA auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (399.9 eV) und auf ZnO (399.5 eV) unterscheiden sich interessanterweise nicht von den Daten auf den jeweiligen Oxiden. Lediglich die Nanopartikel auf  $\text{TiO}_2$  weichen von diesem Verhalten ab und sind bei 400.4 eV detektierbar. Eine differenzierte Interpretation der Daten findet in Kapitel 5.3.5 statt.

Tabelle 44: N1s-Signaldaten von den platin- und DDA-beihaltenden Materialien in Abbildung 108.

| Probe                           | Bindungsenergie [eV] |       |       | Probe                               | Bindungsenergie [eV] |          |       |
|---------------------------------|----------------------|-------|-------|-------------------------------------|----------------------|----------|-------|
|                                 | Ammonium             | Amin  | Imin  |                                     | 3.6 nm Pt/DDA        | Ammonium | Amin  |
| DDA auf 90 nm Platinfilm        | 401.6                | 399.8 | 398.2 | auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ (298 K) | 402.4                | 399.9    | 398.1 |
| 1.4 nm Pt/DDA auf Wafer         | 402.1                | 399.2 | 397.6 | auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ (433 K) | 402.5                | 400.0    | 398.1 |
| 3.6 nm Pt/DDA auf Wafer         | 401.9                | 399.5 | 397.9 | auf ZnO (298 K)                     | 401.7                | 399.5    | 397.8 |
| DDA auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ |                      | 399.9 |       | auf ZnO (433 K)                     |                      | 399.2    | 397.6 |
| DDA auf ZnO                     |                      | 399.5 |       | auf $\text{TiO}_2$ (298 K)          |                      | 400.4    | 398.0 |
| DDA auf $\text{TiO}_2$          | 400.7                | 399.0 |       | auf $\text{TiO}_2$ (433 K)          |                      | 400.3    | 398.2 |

Die Signale der Imine hingegen folgen zwar dem Trend der Aminverschiebung, die Differenz zwischen Amin- und Iminspezies schwankt aber zwischen 1.7 eV (auf ZnO) und 2.4 eV (auf  $\text{TiO}_2$ ). Werden diese Daten statt auf das C1s-Signal der Alkylketten auf das  $\text{Pt}4f_{7/2}$  der Nanopartikel korrigiert, so liegen alle drei Iminspezies bei  $397.9 \pm 0.1$  eV.<sup>[70]</sup> Es tritt demnach eine messungsbedingte Aufladung zwischen den Alkylketten und den Platinpartikeln auf. Zwischen Raumtemperatur und 433 K können Signalverschiebungen der Amine von bis zu 0.3 eV beobachtet werden (Abbildung 108 und Tabelle 44). Diese Unterschiede liegen innerhalb der angenommenen Messgenauigkeit von  $\pm 0.2$  eV je Messwert.

Ein Vergleich der N1s-Flächenveränderungen von den 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf den oxidischen Pulvern ist in Abbildung 109 dargestellt. Darin kann die Zunahme der Fläche des Aminsignals bei gleichzeitiger Reduktion der Imine in allen Proben festgestellt werden. Als Konsequenz ergibt sich mit Ausnahme einer geringfügigen Desorption beim Heizen von 298 K auf 353 K eine nahezu konstante Summe beider Flächen bis 433 K.

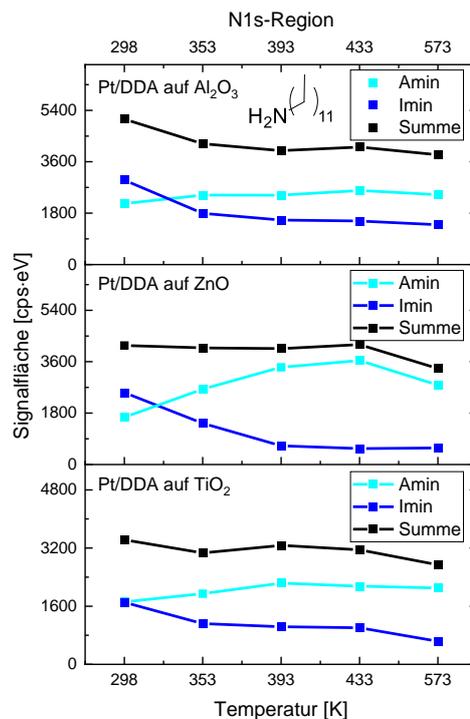


Abbildung 109: Graphische Auftragung der Amin- und Iminsignale im N1s von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln als Funktion der Temperatur. Die Spektren samt Messparameter sind Abbildung 108 zu entnehmen.

#### 5.3.5. Die Eigenschaften der Katalysatoren anhand von XPS- und DRIFTS-Daten

Im Kapitel 5.3 wurden die unterschiedliche nanostrukturierten Systeme vorgestellt. Die wichtigsten Erkenntnisse der XPS- und DRIFTS-Analysen aus Kapitel 5.3.1 bis Kapitel 5.3.3 sollen daher auf den nächsten Seiten verglichen und in den größeren Kontext eingeordnet werden. Dieser kann dann in Kapitel 5.3.6 durch realkatalytische Studien nochmals erweitert werden.

##### **Einfluss des Oxides**

Der Ursprung der N1s-Verschiebung von DDA auf den reinen, oxidischen Pulvern konnte auf Grundlage von Materialeigenschaften bislang noch nicht systematisiert werden. Diese korreliert beispielsweise nicht mit der Säurestärke der unterschiedlichen Oxide.<sup>[211]</sup>

Abbildung 108 zeigt außerdem das Auftreten von Iminen einzig in den N1s-Daten von platinbeinhaltenden Proben. An dieser Stelle, wie auch in Kapitel 5.1.3.1 beschrieben, soll die Ausbildung von Iminen auf der Metalloberfläche als Resultat des Kontaktes mit dem reaktiven Platin hervorgehoben werden. Die N1s-Spektren des DDA adsorbiert auf oxidischen Pulvern zeigen diese zusätzliche Spezies nicht.

Da sich Unterschiede in den Bindungsenergien von DDA auf den reinen Oxiden und den geträgerten Nanopartikeln von bis zu 1.4 eV nachweisen lassen, kann damit eine generelle Wanderung der Amine auf das Oxid ausgeschlossen werden. Zugleich kann eine chemische Beeinflussung der Amine auf der Platinoberfläche durch das Trägermaterial angenommen werden. Die unterschiedlichen Bindungsenergien der Amine in Abhängigkeit des Oxides sind eine Konsequenz der starken Metall-Träger-Wechselwirkungen<sup>[55]</sup> (engl.: *strong metal support interaction*, SMSI). Diese wirkt sensitiv auf die Aminspezies im N1s und kann für Systeme aus Platin und TiO<sub>2</sub> in besonderem Maße beobachtet werden. Mögliche Folgen dieser Verschiebung kann nicht nur eine veränderte Reaktivität von systemfremden Reaktanden sein, auch die Reaktivität der Amine für eine katalytische Umsetzung kann angenommen werden. Ein Nutzung der Elektronen (N1s) von Aminen als Sensor für SMSI in XPS-Messungen kann daher in Betracht gezogen werden, auch weil die Sensitivität der Edelmetallsignale für diese Effekte in der Literatur stark angezweifelt wird.<sup>[48,49]</sup>

Ein Detailvergleich der DRIFTS-Daten, welche die chemischen Veränderungen anhand von Bindungen sehr viel sensitiver widerspiegeln können als die kernnahen Elektronen der XPS-Analyse, bringt weitere trägermaterialinduzierte Unterschiede hervor.

So ist beispielsweise die Signalverschiebung der CO-Adsorbate auf UC-Adsorptionsplätzen der 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf ZnO im Vergleich zu dem Signal der Partikel auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 2062 cm<sup>-1</sup> vor dem TPD um 8 cm<sup>-1</sup> rotverschoben. Laut Literatur ist aber keine direkte Korrelation zwischen Nanopartikelgröße und Verschiebung der CO-Banden für herkömmliche Nanopartikel bekannt.<sup>[157]</sup> Auch ein systematischer Einfluss des Amins kann ausgeschlossen werden, da die Signallagen der 3.4 nm Platinnanopartikel auf ZnO vor und nach dem TPD diesen Trend zeigen.

Ein Vergleich der 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf den beiden Oxiden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO bestätigt, dass keinerlei trägermaterialabhängige Verschiebung vor dem TPD existiert, da die Signale der CO-Moleküle auf UC-Adsorptionsplätzen bei 2053 ± 1 cm<sup>-1</sup> liegen.

Auf Grund der hohen Signalbreite sollen diese Überlegungen generell nicht auf die Daten der HUC-Plätze übertragen werden.

#### **Größeneinfluss des Platinkörpers**

Aus den Größenunterschieden der Nanopartikel und der Platinfilme resultiert eine unterschiedliche chemische Verschiebung im N1s des Amins, welche mit der Größe des jeweiligen Platinkörpers korreliert. Diese XPS-Resultate sind allerdings sehr anfällig für Aufladungseffekte als Konsequenz der Anregung und daher nur bedingt interpretierbar.

In den Spektren des CO-DRIFTS weisen die 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf allen Oxiden hingegen eine Rotverschiebung verglichen mit den größeren Gegenstücken auf. Diese resultiert aus dem größeren Oberfläche/Volumenverhältnis der kleinen Nanopartikel. Durch die DRIFTS-Messung von Bindungseigenschaften und -schwingungen zwischen Atomen kann eine deutlich höhere Sensitivität bezüglich elektronischer Veränderungen festgestellt werden, als es bei den mit XPS untersuchten Rumpfelektronen der Fall ist.

#### **Adsorptionsplätze**

Für die Nanopartikel beider Größen und unabhängig vom Trägermaterial kann eine effektive Abschirmung von Terrassenplätzen für die Adsorption von Molekülen aus der Gasphase mit Hilfe von CO-DRIFTS beobachtet werden. Computerchemische Simulationen aus der Gruppe *Al-Shamery* haben gezeigt, dass die Adsorption von CO bevorzugt auf den Terrassenplätzen stattfindet und diese auch energetisch günstiger ist, als die Adsorption kurzkettiger Amine auf diesen ist.<sup>[70]</sup> Demnach leistet die Wechselwirkung zwischen den Alkylketten der Adsorbate<sup>[71]</sup> den entscheidenden energetischen Beitrag für die Abschirmung der Terrassenplätze vor einer Adsorption von CO.

#### **Thermische Veränderungen der Katalysatoren**

Da die Gesamtintensität von Amin- und Iminsignal innerhalb einer Heizserie im XPS-System nahezu konstant bleibt (Abbildung 109), aber das jeweilige C1s-Signal mit diesem Effekt nicht korreliert (Tabelle 39, Tabelle 41 und Tabelle 43), wird eine Zersetzung der Kohlenwasserstoffketten bei gleichzeitiger Umwandlung der Imine zu Aminen angenommen. Dieser Effekt kann ebenfalls für DDA auf Platinfilmen und den 1.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln beobachtet werden. Die Daten der DRIFTS-Experimente zeigen bei Temperaturen jenseits 353 K eine einsetzende Zugänglichkeit der WC-Adsorptionsplätze für CO auf den Platinoberflächen (Kapitel 5.3.1 bis 5.3.3). Neben einer teilweisen Zersetzung der Kohlenwasserstoffketten werden mit der Umwandlung von Iminen zu Aminen Adsorbatplätze auf den Platinterrassen frei und damit zugänglich für eine CO-Adsorption.

Denkbar ist auch ein weiteres Szenario, das mit der Zersetzung der Kohlenwasserstoffketten beginnt. Daraus resultiert dann eine geringere Stabilisierung der Amine und Imine auf den Terrassenplätzen, da die Stabilisierung durch *Van-der-Waals*-Kräfte abnimmt. Infolgedessen tritt eine Veränderung der Adsorption von CO und den Liganden auf, wobei CO auf den WC-Platinatomen energetisch begünstigt ist. Die Auswirkungen dieser Effekte können bei den Platinnanopartikeln auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Temperaturen über 393 K und auf TiO<sub>2</sub> schon über 353 K beobachtet werden.

Nach Durchführung des CO-DRIFTS-TPDs sind die Terrassenplätze auf allen untersuchten Nanopartikeln für eine CO-Adsorption zugänglich. Die XPS-Daten weisen auf eine Umwandlung der Imine zu Aminen hin. Es kann von einer geringeren Oberflächenblockierung durch die Liganden ausgegangen werden, wenn von einer  $\eta_2$ -Bindung der Imine und einer  $\eta_1$ -Bindung der Amine ausgegangen wird. Andererseits wurden die oberflächengebundenen Liganden im Verlauf des Heizprozesses so weit zersetzt, dass diese die WC-Adsorptionsplätze nicht mehr hinreichend vor einer Besetzung mit CO schützen können.

Für eine katalytische Anwendung kann der Umfang der Ligandenzerstörung je nach Oxid von Bedeutung sein. Bis 573 K desorbieren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  29 % des gesamten Stickstoffs (Tabelle 40), während nur 9 % des Kohlenstoffs in das Vakuum abgegeben werden. In diesem Falle kann von einer signifikanten Menge an Kohlenstoffrückstand ausgegangen werden. Anders verhält es sich, wenn Nanopartikel aus exakt derselben Synthese auf ZnO oder  $\text{TiO}_2$  aufgebracht und im Vakuum erhitzt werden. Hier desorbieren Stickstoff und Kohlenstoff mit 26 % und 22 % (auf ZnO) bzw. 20 % und 26 % (auf  $\text{TiO}_2$ ) ähnlich stark (Tabelle 41 und Tabelle 43).

Auffälliges Merkmal aller DRIFTS-Daten ist die Signalverschiebung bei 313 K vor und nach dem TPD. Hier ist jeweils eine Korrelation zwischen intakter Ligandenhülle und Verschiebung der IR-Banden feststellbar. Dabei tritt eine Blauverschiebung der UC-Banden von bis zu  $18 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese verstärkte Bindung des CO auf dem Platin resultiert aus dem Wegfallen bzw. der Reduzierung des Elektronendonoreffekts, welchen die Amine auf benachbarte Koadsorbate ausüben (Kapitel 3.7).<sup>[70]</sup> Nach dem TPD liegen die Wellenzahlen der Banden in den für die Nanopartikel der jeweiligen Größe typischen Bereichen (Kapitel 3.7).

#### **Thermische Veränderungen durch SMSI**

In Folge des Aufheizens der Proben auf 353 K verschiebt sich das Signal der CO-Moleküle, die auf den UC-Adsorptionsplätzen des 3.4 nm Pt/DDA/ZnO-Katalysators gebunden sind, zu geringeren Wellenzahlen ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Verschiebung ist unter Verwendung von ZnO wesentlich stärker ausgeprägt als bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3 \text{ cm}^{-1}$  Änderung) und  $\text{TiO}_2$  ( $4 \text{ cm}^{-1}$  Änderung). Da bei keiner der Messungen eine Änderung der Signalfächen auftritt, ist dieses kein Resultat der CO-Desorption, sondern auf den SMSI-Einfluss des Trägermaterials zurückzuführen. Typischer SMSI-Einfluss von ZnO auf Platin ist der Elektronendonoreffekt des Halbleiters. Durch Ausbildung von  $\text{Zn}^0$ -Fehlstellen in reduktiver Atmosphäre können Elektronen auf die Platinnanopartikel übertragen werden.<sup>[212,213]</sup>

Beim Heizen auf höhere Temperaturen desorbieren die CO-Moleküle vollständig von den UC- und teilweise von den HUC-Adsorptionsplätzen. Zugleich steigt ein Signal von CO, adsorbiert auf dem ZnO, stark in seiner Intensität (CO-Spillover). Dieser Effekt konnte einzig für die Nanopartikel unterschiedlicher Größe auf ZnO nachgewiesen werden. Der elektronische Einfluss

des ZnO wirkt sich demnach auf die thermische Stabilität des CO auf Platin aus. Es wird zudem angenommen, dass das CO im Laufe des TPD auf Fehlstellen des ZnO wandert.<sup>[212,213]</sup>

Nach dem TPD und erneuter Oberflächensättigung mit CO konnte für die Nanopartikel auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine deutlich stärker ausgeprägte Bande von CO auf WC-Adsorptionsplätzen identifiziert werden, als es für die anderen Systeme der Fall ist. Zusammen mit dem Verschwinden der HUC-Bande für die großen 3.7 nm Pt/DDA-Nanopartikel ist dies auf eine Nanopartikelrekonstruktion zurückführbar, die schon für Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systeme unter anderem von der Gruppe *Christopher* mit CO-DRIFTS bei diesen Temperaturen und mit DFT-Simulationen beobachtet wurde.<sup>[64,214]</sup> Zugleich kann das Verschwinden der HUC-Bande auch aus einer gezielten Bedeckung dieser Plätze durch Kohlenstoffablagerungen resultieren.<sup>[173,190]</sup>

Nach dem TPD kann lediglich für das System Pt/DDA/TiO<sub>2</sub> die CO-Adsorption auf oxidiertem Platin beobachtet werden. Über die Existenz dieser Plätze vor dem TPD kann allerdings mit Hilfe von XPS-Daten (vgl. Kapitel 9.10 des Anhangs) keine Aussage getroffen werden. Platinoxid tritt während der DRIFTS-Messungen ausschließlich in Kontakt mit TiO<sub>2</sub> auf und ist ein Resultat von SMSI-Einflüssen.<sup>[96,99]</sup> *Tauster* et al. beobachteten den SMSI-Effekt erstmals für das System Pt/TiO<sub>2</sub>.<sup>[55]</sup> Dabei würde eine erhöhte Reaktivität von H<sub>2</sub> auf dem Katalysator festgestellt. Ein Elektronenübertrag auf das Edelmetall fand unter der Bildung von Ti<sup>III</sup>-Fehlstellen in reduktiver Atmosphäre statt. Das gebildete Ti<sup>III</sup>O<sub>x</sub> ist bei erhöhten Temperaturen in der Lage, mit den Platinnanopartikeln zu interagieren und diese in letzter Konsequenz unter Einstellung der katalytischen Aktivität einzukapseln.<sup>[55]</sup> Die Detektion einer Platinoxid-Bande in den CO-DRIFTS-Untersuchungen kann aus der Adsorption von CO an dieser Grenzfläche resultieren.

### 5.3.6. Ethylenhydrierung an kolloidalen Platinnanopartikeln auf oxidischen Pulvern

Im Folgenden soll die katalytische Aktivität der kolloidalen Platinnanopartikel beispielhaft vorgestellt werden. Dazu wird Ethylen mit Hilfe von Wasserstoff an 3.3 nm Platinnanopartikeln mit Oleylaminliganden (OA) auf  $\text{TiO}_2$  bei Umgebungsdruck hydriert. Diese Reaktion wurde gewählt, da mit Methan nur ein Nebenprodukt erwartbar ist und die Kalibrierung der Produkte damit einen überschaubaren Rahmen bildet.<sup>[67]</sup> OA ist in den Eigenschaften als Ligand dem DDA vergleichbar, wie auch DRIFTS-Daten der Pt/OA-Nanopartikel zeigen (Anhang, Kapitel 9.11).

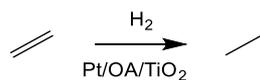


Abbildung 110: Reaktionsgleichung der Ethylenhydrierung an Pt/OA-Nanopartikeln auf  $\text{TiO}_2$ .

Um eine IR-spektroskopische Untersuchung an der Nanopartikeloberfläche nach einem katalytischen Vorgang durchführen zu können, wurde das Experiment zunächst in der DRIFTS-Zelle durchgeführt. Die Zusammensetzung der Gasgemische wurde während der Experimente mit Restgasanalyse bestimmt. Dabei wurde bis zur Zeit  $t = 0.18$  h eine Bypassmessung des Gasgemisches durchgeführt, durch die zum einen eine Reaktion der Moleküle an anderen Elementen der Anlage und zum anderen die Existenz des Produkts im Eduktstrom ausgeschlossen werden konnte (Abbildung 111).

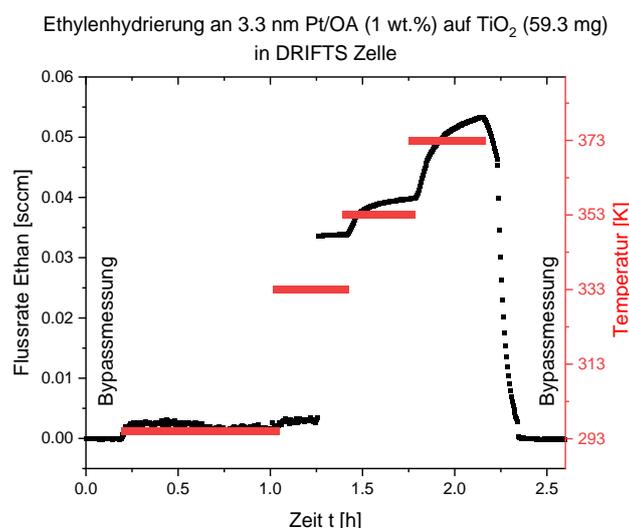


Abbildung 111: Katalytische Hydrierung von Ethylen in der DRIFTS-Zelle. Die Reaktion fand an 59.3 mg von 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikeln auf  $\text{TiO}_2$  in einem Gasgemisch aus 1.5 % Ethylen und 10 % Wasserstoff in Argon (Flussrate = 50 sccm) statt. In Schwarz ist die Flussrate des produzierten Ethans angegeben, während in Rot die jeweilige Reaktionstemperatur angegeben ist. Vor dem Heizen auf die erste Temperaturstufe (nach ca. 0.7 h) erfolgte zunächst eine Bypassmessung des Eduktstroms.

Ab  $t = 0.18$  h wurde das Eduktgemisch durch den Katalysator geleitet und Spuren von Ethan ( $m/z = 30$ ) festgestellt, die nach Umrechnung des RGA-Outputs einem Produktstrom von 0.002 sccm zugewiesen werden konnten. Methan ( $m/z = 16$ ) konnte als Produkt ausgeschlossen werden. Mögliche Zersetzungsprodukte der Liganden konnten aufgrund der geringen Mengen dieser nicht nachverfolgt werden.

Die Nanopartikel ohne Aktivierung zeigen bei 295 K eine messbare, aber sehr geringe Aktivität. Durch Heizen der Probe auf 333 K erhöht sich die Produktbildung zunächst auf 0.003 sccm und nach 1.2 h sprunghaft auf durchschnittlich 0.338 sccm. Dieses Phänomen kann reproduzierbar auch für die Nanopartikel auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ZnO beobachtet werden (nicht gezeigt) und lässt auf einen Aktivierungsmechanismus schließen. Bei 373 K wurde das Experiment bis zu einem maximalen Ethanstrom von 0.053 sccm durchgeführt (nach 2.15 h). Die Daten in Abbildung 111 indizieren jedoch, dass auch eine höhere Ethanproduktion möglich ist.

Es ist bislang noch ungeklärt, welche Phänomene verantwortlich für eine veränderte Aktivität der Nanopartikel sind. Denkbar wäre, dass die Ethylenhydrierung bei intakter Ligandenhülle nur an den UC- und HUC-Platinatomen stattfinden kann (Kapitel 5.3.3). Da für die Ethylenhydrierung eine Reaktion von koadsorbiertem,  $\pi$ -gebundenem Ethylen und Wasserstoff nötig ist, tritt diese Reaktion in nur sehr geringen Ausbeuten auf.<sup>[67]</sup> Eine Desorption oder Zersetzung der aminischen und iminischen Moleküle auf der Oberfläche kann in nasschemischen Experimenten (Kapitel 5.2.7) und DRIFTS-Studien (Kapitel 5.3.3) bei Temperaturen über 348 K beobachtet werden. Die sprunghafte Aktivitätssteigerung des Katalysators nach 1.2 h kann ein Resultat dieser Prozesse sein: Durch die nachlassende sterische Abschirmung der Adsorptionsplätze und teilweise Desorption der Liganden werden diese Plätze für die katalytische Reaktion zugänglich.

Diese Ergebnisse wären im Umkehrschluss auch das Zeichen für die eindeutige Funktionsfähigkeit der Ligandenhülle, die eine Reaktion koadsorbiertter Reaktanden bis 333 K effektiv verhindern. Für Reaktionen, die anderen Mechanismen unterliegen, wie in dem *Eley-Rideal*-Modell bekannt, können somit bei diesen Bedingungen hochselektiv ablaufen.<sup>[215]</sup> Reaktionen nach diesem Mechanismus zeigen aus, dass lediglich eines der beiden Edukte einer Reaktion auf der Oberfläche adsorbiert und das zweite Edukt direkt aus der Gasphase mit dem Adsorbat reagiert.<sup>[216]</sup>

Aber auch Phänomene, wie eine Trocknung der Katalysatoroberfläche zur Entfernung von adsorbiertem Wasser, Sauerstoff oder Syntheseresten sind ebenso nicht auszuschließen, wie eine in situ auftretende, strukturelle Veränderung der Platinnanopartikel oder des oxidischen Trägers, wie es für den Falle des klassischen SMSI-Effektes beschrieben wurde.<sup>[55]</sup> Dabei konnte durch Wasserstoffadsorption auf der Katalysatoroberfläche eines Pt/TiO<sub>2</sub>-Katalysators

bei einer Temperatur von 773 K eine Dekorierung der Platinoberfläche mit dem Trägermaterial und ein Aussetzen der katalytischen Aktivität beobachtet werden.<sup>[55]</sup> Eine modellkatalytische Analyse der Nanopartikelaktivierung kann zur Klärung dieser Fragestellung führen.

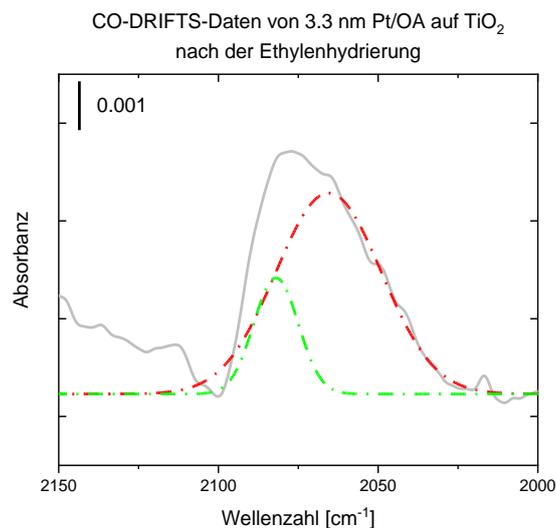


Abbildung 112: DRIFTS-Messung von CO linear adsorbiert auf 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> (1 wt.%) nach der Hydrierung von Ethylen (Abbildung 111) ohne Untergrundkorrektur. Dafür wurde die Probe zunächst nach Durchführung der Heizrampe im reaktiven Gasgemisch in ebendiesem abgekühlt und durch Spülen mit Argon (Flussrate = 100 sccm) die Reaktanden aus dem Pulver entfernt. Anschließend fanden eine CO-Adsorption und eine DRIFTS-Messung, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, statt. Die Signale sind CO auf WC-Platinatomen (grün, 2082 cm<sup>-1</sup>) und auf UC-Platinatomen (rot, 2066 cm<sup>-1</sup>) zuzuordnen.

Nach Abkühlen des Katalysators, Spülen der Oberfläche mit Argon und CO-Adsorption, kann eine DRIFTS-Messung der Nanopartikeloberfläche durchgeführt werden (Abbildung 112). Dabei stehen lediglich WC- und UC-Platinatome für eine CO-Adsorption zur Verfügung. Da in den vorherigen Kapiteln ausführlich die teilweise Zersetzung der Liganden ab  $T > 353$  K beschrieben wurde, ist die Zugänglichkeit von WC-Platinatomen erklärbar. Die ausbleibende Zugänglichkeit der HUC-Adsorptionsplätze kann aber aktuell nicht hinreichend geklärt werden. Denkbar wären Effekte wie eine Blockierung dieser Plätze durch Kohlenstoffrückstände, Reaktionsintermediate oder an der Reaktion unbeteiligten Ethyliden (Kapitel 2.4) sowie ein Sintern der Nanopartikel.<sup>[190]</sup>

Für die Durchführung der Katalyse im Glasreaktor wurde der Katalysator für eine homogene Reaktorfüllung mit der zehnfachen Menge SiO<sub>2</sub> versetzt. Nach dem Umschalten des Gasstroms von der Bypassmessung auf den Reaktor ( $t \approx 0.4$  h) ist schon eine geringfügige Ethanbildung von 0.002 sccm feststellbar. Nach 15 min bei diesen Reaktionsbedingungen wurde der Katalysator im Gasstrom des Reaktionsgemisches für 1 h auf 373 K erhitzt. Dieser Schritt wurde gewählt, um die sprunghafte Aktivierung des Katalysators bei 333 K zu umgehen.

Abbildung 113 zeigt die effektive Vermeidung der sprunghaften Katalysatoraktivierung durch die Aktivierung. Infolgedessen kann die temperaturabhängige Ethanbildung bis 373 K verfolgt werden. Bei einem Eduktstrom von 0.75 sccm Ethylen kann bei 373 K eine maximale Menge von 0.308 sccm Ethan im Produktstrom festgestellt werden. Das entspricht einer Ausbeute von 0.38. Die Aktivität des Katalysators wurde für 10 h bei dieser Temperatur aufgezeichnet.

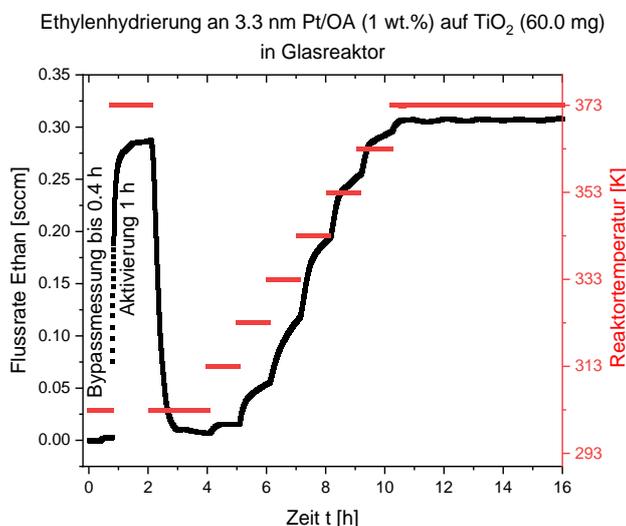


Abbildung 113: Hydrierung von Ethylen an 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> in einem Glasreaktor. Zur Durchführung der Reaktion wurde ein Gasgemisch aus 1.5 % Ethylen und 10 % Wasserstoff in Argon (Flussrate: 50 sccm) durch 60.0 mg des Katalysatorpulvers geleitet. Dieses wurde zuvor mit der 10-fachen Menge an SiO<sub>2</sub> verdünnt und gesiebt. In Schwarz sind die jeweiligen Produktströme angegeben, während in Rot die jeweilige Reaktionstemperatur angegeben ist. Vor Heizen auf die erste Temperaturstufe (ab 2 h) erfolgte zunächst eine Bypassmessung des Eduktstroms (bis 1 h) und anschließend ein Aktivierungsschritt des Katalysators bei 373 K in dem Reaktionsgemisch.

Die Ethylenhydrierung an aminstabilisierten Platinnanopartikeln wurde zuvor unter anderem in der Gruppe von *Somorjai* untersucht.<sup>[61]</sup> In diesen Arbeiten wurden Pt/OA-Nanopartikel über eine Synthese mit Ethylenglykol und anschließendem Phasentransfer hergestellt.<sup>[61]</sup> Nach Immobilisierung auf mesoporösem Silica wurde dabei ein Aktivierungsprozess zunächst in 10 % O<sub>2</sub>/He (50 sccm, 1 h), dann in He (50 sccm, 0.5 h) und zuletzt in 10 % H<sub>2</sub>/He bei diversen Temperaturen durchgeführt.<sup>[61]</sup> Bei anschließender Katalyse von 100 Torr Ethylen und 100 Torr H<sub>2</sub> in He konnten bei Standarddruck und 298 K Aktivitäten zwischen ~5 mmol·g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> und ~80 mmol·g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> aufgezeichnet werden. Diese Produktmengen liegen deutlich über einer angenommenen maximalen Aktivität von ~0.39 mmol·g<sub>Pt</sub><sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> für die hier untersuchten Nanopartikel. Die Unterschiede in der Aktivität können durch den Aktivierungsprozess in der Literatur erklärt werden, wodurch ein großer Teil des Liganden zersetzt wird und als Rückstand und Katalysatorgift auf der Nanopartikeloberfläche verbleibt.<sup>[61]</sup> Die Daten der Literatur zeigen außerdem eine erhebliche Katalysatordeaktivierung von mehr als 50 % nach 3 h.<sup>[61]</sup> Diese Deaktivierung blieb in der hier vorgestellten Studie bis zu einer Reaktorlaufzeit von 16 h aus.

Diese Messungen zeigen die Fähigkeit der Nanopartikel als Katalysator mit zwei unterschiedlichen Arbeitsweisen zu fungieren – mit intakter Ligandenhülle und nach Alterung dieser unter reaktiver Atmosphäre. Somit kann durch thermische Behandlung des Katalysators und gleichzeitiger Alterung der Ligandenhülle die Aktivität des Systems stark verändert werden.

Tabelle 45: Maximaler Stofffluss an Ethan bei der katalytischen Hydrierung von Ethylen an 3.3 nm Pt/OA auf TiO<sub>2</sub> nach Aktivierung und jeweils 1 h katalytischer Aktivität bei der angegebenen Temperatur. Für die Berechnung der Ausbeute wurde zur Vereinfachung das ideale Gasgesetz angenommen und mit einem Stofffluss von 0.804 sccm Ethan bei einer Ausbeute von 1 gerechnet.

| Reaktortemperatur [K] | Stofffluss Ethan [sccm] | Ausbeute |
|-----------------------|-------------------------|----------|
| 303                   | 0.007                   | 0.01     |
| 313                   | 0.015                   | 0.02     |
| 323                   | 0.056                   | 0.07     |
| 333                   | 0.118                   | 0.15     |
| 343                   | 0.195                   | 0.24     |
| 353                   | 0.254                   | 0.32     |
| 363                   | 0.296                   | 0.37     |
| 373                   | 0.308                   | 0.38     |

Eine detaillierte Untersuchung der Hydrierreaktion war bislang nicht möglich. In Zukunft kann eine systematische Analyse der Nanopartikeleigenschaften während und nach der Katalyse die Funktionen der Liganden als sterischer und elektronischer Einfluss, sowie als Mediator von SMSI-Einflüssen beschreiben. Darauf aufbauend bieten diese Nanopartikel großes Potential in der katalytischen Umsetzung von Olefinen, Aldehyden, organischen Amiden oder Aminen mit einer gesteuerten Selektivität für spezifische Produkte (vgl. Kapitel 2.4).

## 6. Zusammenfassung

An dieser Stelle soll eine Ergebniszusammenfassung der drei Forschungsschwerpunkte, der Adsorption von Aminen auf Platinfilmen, den kolloidalen Platinnanopartikeln und den daraus hergestellten Katalysatoren (Abbildung 114), sowie den Beispielen der Ethylenhydrierung gegeben werden.

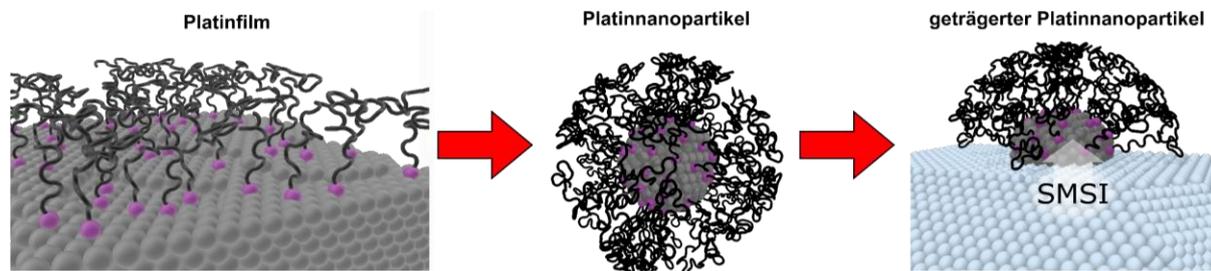


Abbildung 114: Schematische Darstellung der drei Materialklassen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Die gezeigten Modelle sind grobe Näherungen an die tatsächlichen Gegebenheiten und beruhen nicht auf computerchemischen Simulationen.

Eine zentrale Komponente der Untersuchung von Aminen auf Platinkatalysatoren ist die XPS-Analyse dieser. Da die Stickstoffspezies auf den Platinoberflächen durch die Literaturreferenzen nicht eindeutig zugeordnet werden konnten (Kapitel 3.6), wurde in dieser Arbeit konzeptionell wie folgt vorgegangen: Die Amine wurden auf Platinfilmen aufgebracht, da sich diese Systeme durch ein geringes Kontaminationspotential und, bedingt durch die ebene Probenfläche, eine hohe Intensität im XPS auszeichnen. Es wurden XPS-Daten von Aminen unterschiedlicher Struktur bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen aufgenommen.

Die Ergebnisse bildeten die Interpretationsgrundlage für die Analyse der Adsorbate auf Pt/DDA-Nanopartikeln. Diese besitzen durch die gekrümmte Oberfläche, die nasschemische Präparation und weitere Chemikalien in der Synthese eine deutlich größere Anzahl an Einflussparametern. Das Potential der Nanopartikelmodifikation dieser Nanopartikel wurde anhand dreier Beispiele, der Veränderung der Nanopartikel beim Heizen in Lösung, der Entfernung von ionischen Adsorbaten durch Austausch mit DDA und dem Aufbringen eines anderen Liganden, dem *F*-NMA, demonstriert. Es schloss sich die Untersuchung der Aufbringung dieser Nanopartikel auf oxidische Pulver an. Die Eigenschaften der so hergestellten Katalysatoren wurden mittels TEM, XPS und CO-DRIFTS analysiert. Somit war es möglich, charakteristische Eigenschaften dieser oberflächenmodifizierten Katalysatoren zu identifizieren. Anhand der Ethylenhydrierung konnten die Eigenschaften der Platinkatalysatoren durch eine einfache Modellreaktion verdeutlicht werden.

Zuletzt wird in diesem Kapitel ein Ausblick über zukünftig mögliche Forschungsprojekte erfolgen. Auf Basis der in dieser Arbeit gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse können weitere Projekte zu einer erfolgreichen Implementierung dieser Nanopartikel als Katalysatoren führen.

### Amine und Ammoniumverbindungen auf Platinfilmen

Für eine sehr kontaminationsarme Adsorption von Aminen auf Platin wurde 90 nm Platin auf Siliziumwafer per PVD-Verfahren aufgebracht. REM-Aufnahmen zeigen für die Wafer einen geschlossenen Platinfilm mit Topografie. Der kristalline Film besitzt laut XRD-Facetten mit Pt(111)- und Pt(002)-Orientierung im Intensitätsverhältnis 81:19 mit einer mittleren Kristallgröße von 6.2 nm (Pt(111)) bzw. 5.0 nm (Pt(002)).

Auf diesen Filmen wurde die Adsorption von primären, sekundären und tertiären Aminen sowie von Aminen mit quaternärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom und der Ammoniumbromids DDAB untersucht. Dazu wurden auch Referenzen der Verbindungen ohne Kontakt zur Platinoberfläche und von DDA auf Goldnanopartikeln angefertigt und analysiert. Nach der XPS-Analyse der diversen Adsorbate und dem Heizen ausgewählter Verbindungen hierfür im UHV konnten die Stickstoffspezies eindeutig zugeordnet werden. Dabei kann schon bei Raumtemperatur eine Oberflächenreaktion auf Platin beobachtet werden. Diese Reaktivität zeigt eine Referenzprobe mit Goldnanopartikeln nicht.

Bei  $399.6 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$  kann mit XPS das Signal von DDA oder dessen deprotonierter Derivate gemessen werden, während entstehende Imine bei  $\sim 398.0 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$  und Ammoniumionen, als Resultat der Reaktion mit Feuchtigkeit, bei  $\sim 401.4 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$  auftreten. Im Falle der Adsorption von Ammoniumverbindungen, wie DDAB können diese Signale ebenfalls zusätzlich zur Spezies der quaternären Ammoniumverbindung ( $402.0 \text{ eV}$ ) nachgewiesen werden. Dealkylierungs- und Dehydrierungsprozesse der Adsorbate schon bei Raumtemperatur sind eindeutige Nachweise der hohen Reaktivität der Platinoberfläche. Auch bei den Aminen mit quaternärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom kann eine Reaktion auf der Oberfläche beobachtet werden. Diese bilden wider Erwartens Iminoverbindungen auf der Platinoberfläche, was nur durch einen intermolekularen Bindungschluss erklärt werden kann.

Beim Heizen auf Temperaturen von 373 K bis 448 K kann sowohl für DDA, DDAB, als auch die übrigen Amine eine zusätzliche Stickstoffspezies geringer Intensität bei  $\sim 396.8 \text{ eV}$  detektiert werden, die nach *Mudiyanselage und Trenary* Nitrilen als Zersetzungsprodukten von Aminen zuzuordnen sind.<sup>[136]</sup> Bei gleicher Temperatur wird im Falle des DDAB eine vollständige Reaktion des Ammoniums und eine Desorption des Bromides beobachtet. Für stickstoffhaltige Verbindungen, die eine gehemmte Iminbildung zeigen, wie tertiäre Amine und Amine mit quaternärem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, tritt ab 423 K zudem eine zusätzliche Bildung von Iminoverbindungen auf den Platinfilmen auf.

Generell kann bei den untersuchten Adsorbaten bis 448 K mit XPS eine stärkere Desorption der stickstoffhaltigen Verbindungen beobachtet werden, während sich beim Heizen auf höhere

Temperaturen bis 573 K der Trend umkehrt und ein höherer Anteil des ursprünglichen Kohlenstoffs persistent auf der Platinoberfläche verbleibt. Dabei dehydrieren Kohlenwasserstoffe zu  $sp^2$ -Kohlenstoff. Eine tiefere Interpretation von Kohlenstoffsignalen ist leider nicht möglich, was auch in der Literatur oft als problematisch beschrieben wird (Kapitel 3.5 & 3.6). Die Resultate ergeben als Konsequenz eine Zersetzung der Liganden auf der reaktiven Platinoberfläche in Verbindung mit einer partiellen Desorption der Fragmente. Da weiterhin der überwiegende Anteil des Stickstoffs und Kohlenstoffs detektiert wird, ist von einem hochsiedenden Rückstand auf der Nanopartikeloberfläche auszugehen.

Somit konnte durch die Untersuchung der Adsorbate auf Platinfilmen die Reaktion der Amine und Ammoniumverbindungen sowie die Ausbildung unterschiedlicher Adsorbate eindeutig gezeigt werden (Abbildung 115). Die umfangreichen Daten erlauben zudem eine gesicherte Zuordnung der Signale im XPS.

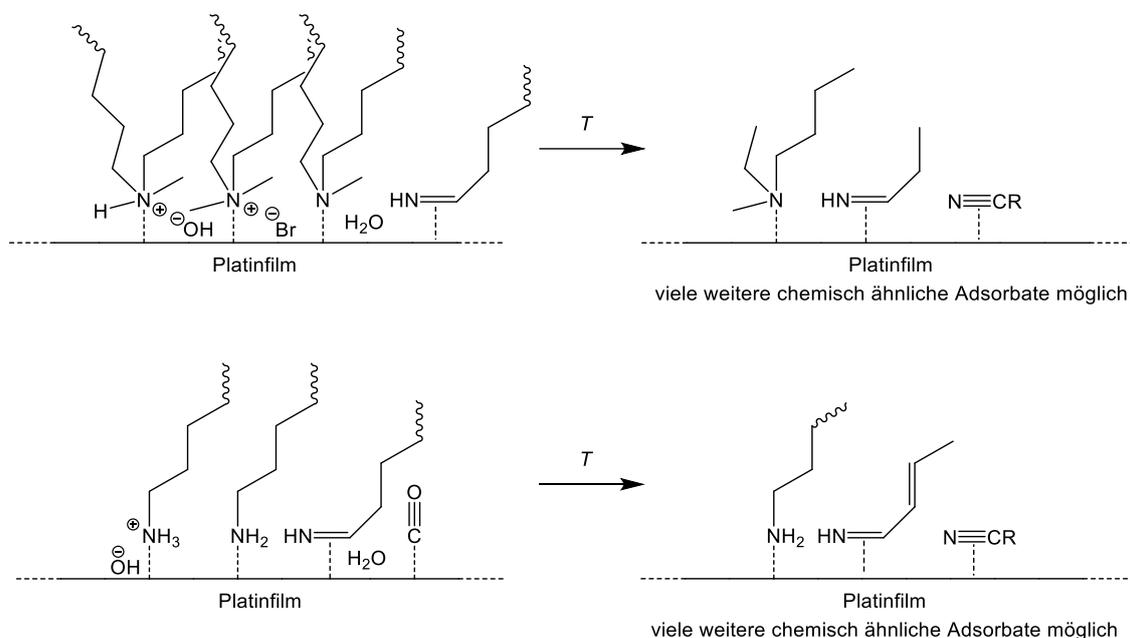


Abbildung 115: Adsorbate auf einem Platinfilm nach der Adsorption von DDAB (oben) und DDA (unten).

### Amine und Ammoniumverbindungen auf Platinnanopartikeln

Für die Adsorbate auf den Pt/DDA-Nanopartikeln konnten neben den Aminen und Iminen temperaturabhängig Spuren von Ammoniumionen und Nitrilen identifiziert werden. Damit liegen auf den Nanopartikeln die gleichen Oberflächenspezies vor, wie in den Filmexperimenten eingehend beschrieben. Weder die nasschemischen Präparationsbedingungen noch die zusätzlich verwendeten Chemikalien, wie zum Beispiel Ammoniumborhydrid oder Methanol, inhibieren die Oberflächenreaktionen auf dem Platin. Ebenfalls kann keine Korrelation zwischen der Platinkristallitgröße und dem Auftreten von Reaktionsprodukten oder Adsorbatverhältnissen festgestellt werden.

Die Anfertigung einer Pt/DDAB-Probe mit lediglich einer Monolage des Liganden erweist sich hingegen als schwierig, da mit der schrittweisen Entfernung der Ligandenhülle ebenfalls eine Destabilisierung der Partikel einhergeht. Dennoch konnten die Pt/DDAB-Nanopartikel mit XPS untersucht und nach Zersetzung des überschüssigen, vakuumstabilen DDAB ab 448 K die chemische Zusammensetzung der oberflächengebundenen Adsorbate identifiziert werden. Somit kann leider nur gemutmaßt werden, ob auch auf den DDAB-stabilisierten Nanopartikeln bereits bei Raumtemperatur oberflächengebundene Amine und Imine vorliegen.

Dementsprechend kann festgehalten werden, dass die Experimente auf den Platinfilmern die chemische Zusammensetzung der Platinnanopartikel gut wiedergeben. Bei dem Einsatz der Nanopartikel als Katalysator sollten demnach Imine und gegebenenfalls auch Spaltprodukte als Oberflächenmoleküle berücksichtigt werden.

### **Modifikation von Platinnanopartikeln in Lösung**

Es wurden Pt/DDA-Nanopartikel in den Größen 1.3 nm und 3.3 nm in Mesitylen erhitzt, um die Stabilität der Nanopartikelhülle elektronenmikroskopisch zu verfolgen. Die Abschirmung der Nanopartikel voneinander ist eine Konsequenz einer intakten Ligandenhülle. Beim Heizen der Nanopartikel bis 353 K kann für die 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikel bereits eine Veränderung der Ligandenhüllenzusammensetzung festgestellt werden. Alle Nanopartikel sind jedoch bis zu dieser Temperatur stabil. Erst beim Heizen auf 393 K kann eine einsetzende Aggregation der Nanopartikel festgestellt werden, wobei die 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikel formstabiler sind und sich erst nach Heizen über 393 K signifikant verändern. Laut XPS-Messungen setzt diese Aggregation der Nanopartikel nach der Desorption von 25 % des Kohlenstoffs der Ligandenhülle ein. Es wird angenommen, dass durch die größeren Terrassen der 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikel die Liganden durch *Van-der-Waals*-Interaktion sich gegenseitig stabilisieren können.<sup>[70]</sup>

### **Modifikation der Ligandenhülle**

Mit zwei Zielsetzungen wurde die Ligandenhülle von Nanopartikeln modifiziert: Durch Erhitzen der Nanopartikel in einer Lösung des schon aufgetragenen Amins sollte ein konzentrationsabhängiger Austausch von Begleitstoffen, wie Ammoniumionen und Halogenidionen mit Amin durchgeführt werden, wie es ähnlich auch schon für Goldnanopartikel beschrieben wurde.<sup>[36]</sup> Diese können als Katalysatorgifte maßgeblich die Aktivität in einer katalytischen Reaktion beeinflussen.<sup>[13]</sup> Mit dem zweiten Verfahren sollte der Austausch des Liganden auf der Platinoberfläche durch einen anderen Liganden durchgeführt werden. Denkbar wäre die Erzeugung eines Plattformsystems der Nanopartikel, sodass die Pt/DDA-Keimpartikel nachträglich nicht nur in der Größe, sondern auch in der organischen Hülle frei modifizierbar sind. Dafür wurde ein Austausch des DDA mit dem fluormarkierten *F-NMA* vollzogen, das als sekundäres Amin einen höheren Platzbedarf auf der Oberfläche aufweist.

Durch das erste Verfahren des Ligandenaustauschs mit demselben Amin konnte die Menge der ionischen Komponenten auf den Platinnanopartikeln effektiv reduziert werden. Der Ligandenaustausch mit einem anderen Amin, in diesem Falle dem *F*-NMA, geschieht bereits bei Raumtemperatur innerhalb von einer Minute. Bereits nach einmaligem Durchführen dieses Prozesses kann damit der Anteil des *F*-NMA an der Ligandenhülle 45 % bis 60 % betragen. Eine Erhöhung der Reaktionszeit oder -temperatur hat keinen Einfluss auf dieses Verfahren, sofern die Ligandenhülle nicht thermisch zersetzt wird. Eine Steigerung des *F*-NMA-Anteils durch mehrmalige Durchführung des Prozesses oder die Wahl eines stärker auf der Oberfläche stabilisierten Liganden könnte diesen Effekt vermutlich nochmals deutlich steigern.

### Heterogene Katalysatoren

Nachdem die Oberflächenspezies und -reaktionen von Aminen auf den Platinoberflächen intensiv analysiert worden waren, wurde der Einfluss von oxidischen Trägermaterialien auf die Nanopartikeleigenschaften untersucht (MSI). Neben den elektronenmikroskopischen und röntgenphotoelektronischen Untersuchungen wurde zusätzlich DRIFTS eingesetzt, um die Adsorptionsplätze von Adsorbaten zu identifizieren und die Funktionsweise der Ligandenhülle zu beschreiben. Diese Experimente wurden auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{TiO}_2$  durchgeführt.

Durch die Aufbringung kolloidaler Nanopartikel auf den oxidischen Pulvern konnte elektronenmikroskopisch keinerlei Agglomeration festgestellt werden. Eine Größenveränderung der Nanopartikel in Folge von Oberflächenprozessen kann aber nicht endgültig ausgeschlossen werden. Bedingt durch die Aufbringung der 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikel auf die oxidischen Pulver kann eine Formveränderung der zuvor kantigen Platinnanopartikel hin zu einer eher sphärischen Form beobachtet werden.

Die CO-Adsorption auf Pt/DDA-Nanopartikeln zeigt in DRIFTS-Messungen eine erhebliche Rotverschiebung im Vergleich zu den klassischerweise per Kalzinierungs-/Imprägnierungsverfahren hergestellten Nanopartikeln. Das ist auf einen Elektronendonoreffekt der koadsorbierten Amine zurückzuführen, welches die Elektronendichte auf der Nanopartikeloberfläche erhöht.

Bei der Adsorption von CO ist keine Bindung zu WC-Seiten für die Pt/DDA-Nanopartikel bei Raumtemperatur sichtbar. Laut der Literatur wäre dieses Signal deutlich ausgeprägt zu erwarten gewesen.<sup>[157]</sup> Es kann damit eine effektive Abschirmung der Terrassenplätze durch Amine eindeutig nachgewiesen werden. Diese ordnen sich, wie in den DRIFTS-Messungen gezeigt, bevorzugt auf den WC-Platinatomen an. Diese Stabilisierung durch *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen der Alkylketten kann durch den Vergleich quantenchemischer Rechnungen belegt werden.<sup>[70,71]</sup>

Weiterhin tritt eine Verschiebung der CO-Banden zwischen den Nanopartikeln unterschiedlicher Größe aufgrund des unterschiedlichen Oberfläche/Volumenverhältnisses auf. Damit einher geht eine stärkere Polarisierung der kleineren Nanopartikel durch die Amine. Mittels XPS konnten auch für die Katalysatoren oberflächengebundene Amine und Imine nachgewiesen werden.

Bei der Interpretation von XPS-Daten der Platin/Oxidssysteme ist generell auf das Auftreten von Aufladungs- und *final-state*-Effekten\* zu achten, die eine Veränderung von XPS-Signalen zur Folge haben können.<sup>[48,49]</sup> Dennoch schwankt die Bindungsenergie der Amine je nach Trägermaterial. Auch wenn sich hierbei bislang keine eindeutigen Gesetzmäßigkeiten abzeichnen, kann dieser Effekt in Zukunft womöglich der Identifikation von MSI dienen.

Mittels DRIFTS konnte während des Heizens der mit CO bedeckten Pt/DDA-Nanopartikel im Argonstrom die Wanderung von CO auf Terrassenplätze nachgewiesen werden, ein Resultat der teilweisen Zersetzung der Liganden. Die Desorption des CO ist bei 433 K nahezu abgeschlossen. Zugleich lassen sich die DRIFTS-Daten dahingehend deuten, dass die Nanopartikel auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rekonstruieren. Auch eine Dekoration von UC/HUC-Platinatomen mit Kohlenstoffrückständen wird für möglich gehalten.<sup>[190]</sup> Die CO-Moleküle auf Pt/DDA/ZnO zeigen stattdessen eine geringe thermische Persistenz auf dem Platin und reichern sich ab 353 K auf dem Oxid an.

Thermisch induziert wandelt sich die Iminspezies zu Aminen um und die Kohlenstoffmenge verringert sich. Laut XPS desorbiert im UHV bis zu 29 % Stickstoff und 22 % Kohlenstoff bis 573 K. Wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses können die zuvor beobachteten Nitrile nicht detektiert werden.

Nach Heizen auf 573 K kann für die unterschiedlichen Materialien zum einen das Ausbleiben des Elektronendonoreffekts der Amine, die zersetzt wurden, und zum anderen eine hohe Zugänglichkeit der WC-Platinatome für CO nachgewiesen werden. Für die Nanopartikel auf TiO<sub>2</sub> konnte das CO nach dieser thermischen Behandlung auch auf Platinoxidatome adsorbieren. Unter den Bedingungen der XPS-Heizexperimente konnte dieses Platinoxid bisher jedoch nicht bestätigt werden.

### **Folgen für eine katalytische Anwendung**

Zur Verknüpfung der bis hierhin beschriebenen Phänomene mit einer realkatalytischen Anwendung wurde die Ethylenhydrierung an den 3.3 nm Pt/OA/TiO<sub>2</sub> durchgeführt.

---

\* *final-state*-Effekte verändern die gemessene Bindungsenergie eines emittierten Photoelektrons durch die elektronische Relaxation der übrigen Elektronen des Systems, während das Photoelektron noch mit dem System wechselwirkt.<sup>[50]</sup>

Die Nanopartikel zeigen bereits bei 295 K eine messbare Aktivität. Durch Erhöhung der Reaktortemperatur auf 333 K kann der Umsatz erhöht werden. Dieser stieg nach 12 min bei dieser Temperatur sprunghaft an. Das Anlaufen des Katalysators geschah in diesem Experiment nur 15 K unterhalb der Temperatur, bei der ein einsetzender Abbau der Ligandenhülle beobachtet wurde. Somit wird angenommen, dass bei Temperaturen unterhalb von 333 K die Ethylenhydrierung lediglich an unterkoordinierten oder stark unterkoordinierten Platinatomen stattfinden kann, da bei dieser Temperatur die Ligandenhülle funktionstüchtig ist. Bei Erhöhung der Temperatur und dem einsetzenden Abbau der Liganden kann die Hydrierung auch an Terrassenplätzen stattfinden. Dadurch erhöht sich die Zahl der aktiven Zentren und die Menge an Ethan kann um das zwanzigfache erhöht werden.

Durch die organische Ligandenhülle können vor allem katalytische Reaktionen mit zwei koadsorbierten Reaktanden, wie bei der Ethylenhydrierung, unterdrückt werden. Die Amine auf der Oberfläche können dabei das Aufeinandertreffen der Reaktanden auf der Platinoberfläche behindern und damit gezielt die Kinetik von Reaktionspfaden verändern.

## 7. Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit konnten die chemischen Eigenschaften eines aminstabilisierten heterogenen Katalysators, ausgehend von einem einfachen Modellsystem, den beschichteten Platinfilmen, systematisch bis hin zum vollständigen Katalysator untersucht werden. Dabei wurden die Adsorbatspezies auf der Oberfläche der Katalysatoren anhand diverser stickstoffhaltiger Liganden temperaturabhängig identifiziert. Neben der Stabilität der Ligandenhülle wurden außerdem Beispiele für eine Beseitigung von Reaktionsrückständen und die Modifikation der Oberfläche durch Austausch mit einem anderen Liganden gezeigt. Im Falle der geträgerten Katalysatoren, konnten zudem trägermaterialbedingte Unterschiede, *metal support interaction* (MSI), identifiziert und der Einfluss der Liganden auf diese Effekte beschrieben werden. Abschließend konnte am Beispiel der Ethylenhydrierung, einer heterogenkatalysierten Modellreaktion, der Einfluss der Ligandenhülle auf die Katalysatoraktivität und die thermisch induzierte, sprunghafte Steigerung der Aktivität bei und nach Ligandenzersetzung beschrieben werden.

Die Resultate dieser Arbeit führen zu einem tieferen Verständnis der Funktionsweise von ligandenstabilisierten Platinnanopartikeln. Durch dieses Wissen können moderne Katalysatoren nun zielgerichtet erzeugt und die Resultate von modell- und realkatalytischen Reaktionen auf die strukturellen Eigenschaften des Katalysators zurückgeführt werden.

Zukünftige Studien können Aspekte dieser Thematik aufgreifen:

### **Weitere Charakterisierung der Eigenschaften kolloidbasierter Platinkatalysatoren**

Der elektronische Einfluss der Amine auf die Platinoberfläche hat sich mittels CO-DRIFTS als besonders ausgeprägt herausgestellt. Diese elektronische Modifikation stellt einen Ladungsübertrag ähnlich dem klassischen SMSI-Effekt dar. Jedoch wirkt dieser normalerweise von der Unterseite der Nanopartikel und kann zu einer Katalysatordeaktivierung durch Einkapselung der Nanopartikel führen. Die Verwendung von Aminen kann diesen Effekt möglicherweise von der Nanopartikeloberseite und stärker lokal erzeugen. Ein erstes Projekt der Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: *X-ray absorption spectroscopy*, XAS), das sich mit der Auswirkung der Amine auf die Nanopartikeleigenschaften befasst, wurde in Kooperation mit der AG *Özaslan* (TU Braunschweig) bereits angestoßen.

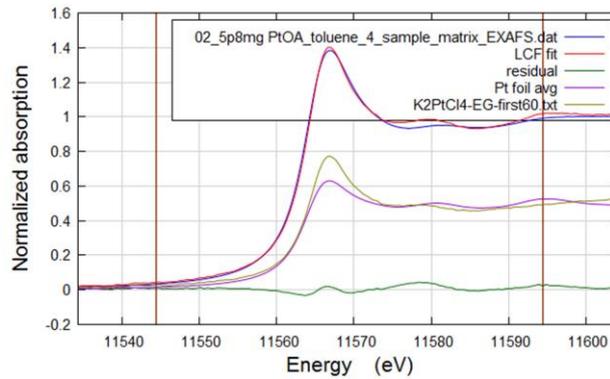


Abbildung 116: Auszug der Linearkombinationsdaten der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: *X-ray absorption near edge structure spectroscopy*, XANES) von 1.4 nm Pt/OA-Nanopartikel (5.8 mg) in Toluol. Die erste Analyse der Daten ergab mit  $2.721 \text{ \AA} \pm 0.009 \text{ \AA}$  einen im Vergleich zu ligandenfreien Nanopartikeln großen interatomaren Abstand.<sup>[217]</sup> [Bisher unveröffentlichte Daten dankenswerterweise von Prof. Dr. M. Özaslan, TU Braunschweig zur Verfügung gestellt]

## Furfuralhydrierung

Die Steuerungsfunktion der aminischen Liganden kann nun gezielt in einer heterogenkatalysierten Reaktion mit höherem Steuerungspotential getestet werden. Eine geeignete Reaktion ist die Hydrierung von Furfural (Abbildung 117), weil dieses in derivatisierter Form eine Plattformchemikalie der nachhaltig aus Biomasse erzeugbaren Chemikalien darstellt.<sup>[218]</sup> Die möglichen Adsorptionsmodi und Reaktionswege für diese Reaktion wurden bereits in der Literatur beschrieben,<sup>[22,24]</sup> sodass zusammen mit den in dieser Arbeit präsentierten Erkenntnissen ein fundiertes Modell für die Reaktion auf aminstabilisierten Platinnanopartikeln aufgestellt werden könnte.

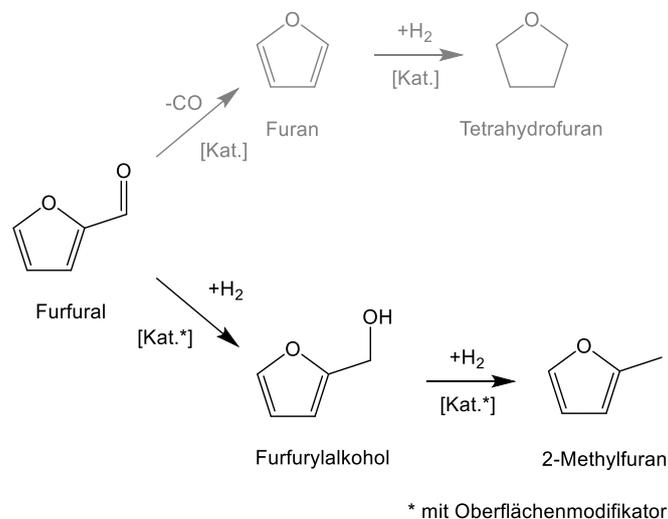


Abbildung 117: Hydrierung von Furfural auf Palladium. Dabei sind die Reaktionspfade ohne koadsorbierten Liganden in Grau bzw. oben und mit koadsorbiertem Liganden in Schwarz bzw. unten dargestellt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[24,27]</sup>

Mit Aminen bedeckte Platinkatalysatoren bieten in diesem katalytischen Prozess die Möglichkeit durch ein Spektatormolekül das Produktspektrum gezielt zu optimieren.

## Kreuzkupplung von Aminen

Eine weitere interessante Anwendung für heterogene Katalysatoren mit aminischen Adsorbaten stellt die Kreuzkupplung von Aminen dar (Abbildung 118).<sup>[29]</sup>

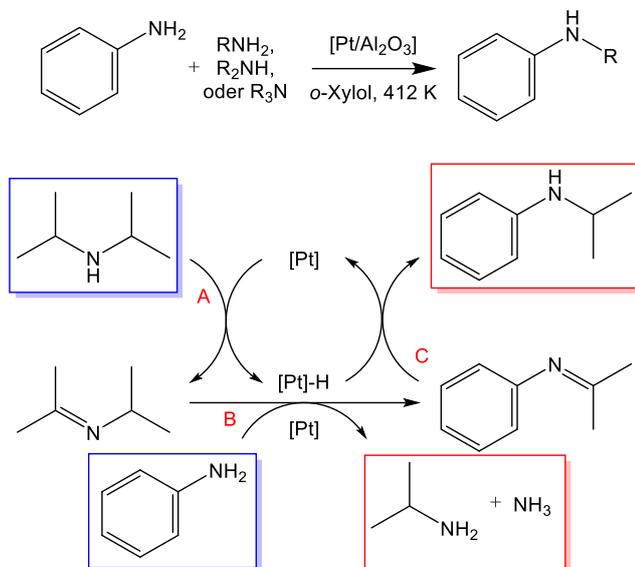


Abbildung 118: Reaktionsgleichung für die Kreuzkupplung von Aminen auf Platinkatalysatoren (oben) und postulierter Reaktionsmechanismus der Kreuzkupplung von Aminen (hier von Anilin und Diisopropylamin) auf Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 412 K. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[29]</sup>]

In dieser realkatalytischen Arbeit konnten die Oberflächenspezies von adsorbierten Aminen und Iminen, wie diese in dem Mechanismus der Kreuzkupplung bereits angenommen wurden, auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Andererseits konnten in der Arbeit von Shimizu et al. die auf den Platinoberflächen dieser Arbeit beobachteten Imine in geringen Mengen als Nebenprodukt in Lösung nachgewiesen werden. Diese Reaktion zeigt eine sehr hohe Aktivität an koordinativ ungesättigten Platinatomen, wie den UC- und HUC-Platinzentren. Daher ist für diese Reaktion eine hohe Aktivität vor allem kleiner Nanopartikel ( $d < 2$  nm) zu erwarten.<sup>[29]</sup>

Nach diesem Mechanismus ist es möglich eine Vielzahl unterschiedlicher Amine zu synthetisieren. Bislang wurde die Reaktion nach eingehender Recherche lediglich an Nanopartikeln untersucht, die per Imprägnierung/Kalzinierung hergestellt wurden. Die Verwendung von kolloidalen Nanopartikeln kann durch den Einsatz identischer Nanopartikel auf unterschiedlichen Trägermaterialien wichtige Erkenntnisse für die grundlegende Optimierung des Verfahrens liefern. Die Oberflächenmodifikation der Nanopartikel vor der Katalyse kann aber auch neue Produkte liefern.

## Hydroaminoalkylierung

Die Hydroaminoalkylierung ist ein katalytisches Verfahren, bei dem aktuell unter Verwendung von homogenen Organometallkatalysatoren Olefine an Amine angelagert werden.<sup>[30,85–90,219]</sup>

Die Olefininsertion findet dabei durch C-H-Bindungsaktivierung in  $\alpha$ -Position des Stickstoffs statt.<sup>[219]</sup> Der computerchemisch berechnete Mechanismus dieser Reaktion ist in Abbildung 119 dargestellt.<sup>[91]</sup> Derartige Reaktionen werden typischerweise an Gruppe 4- und Gruppe 5-Übergangsmetallkomplexen durchgeführt, wobei Titan oftmals als reaktives Zentralatom eingesetzt wird.<sup>[91]</sup>

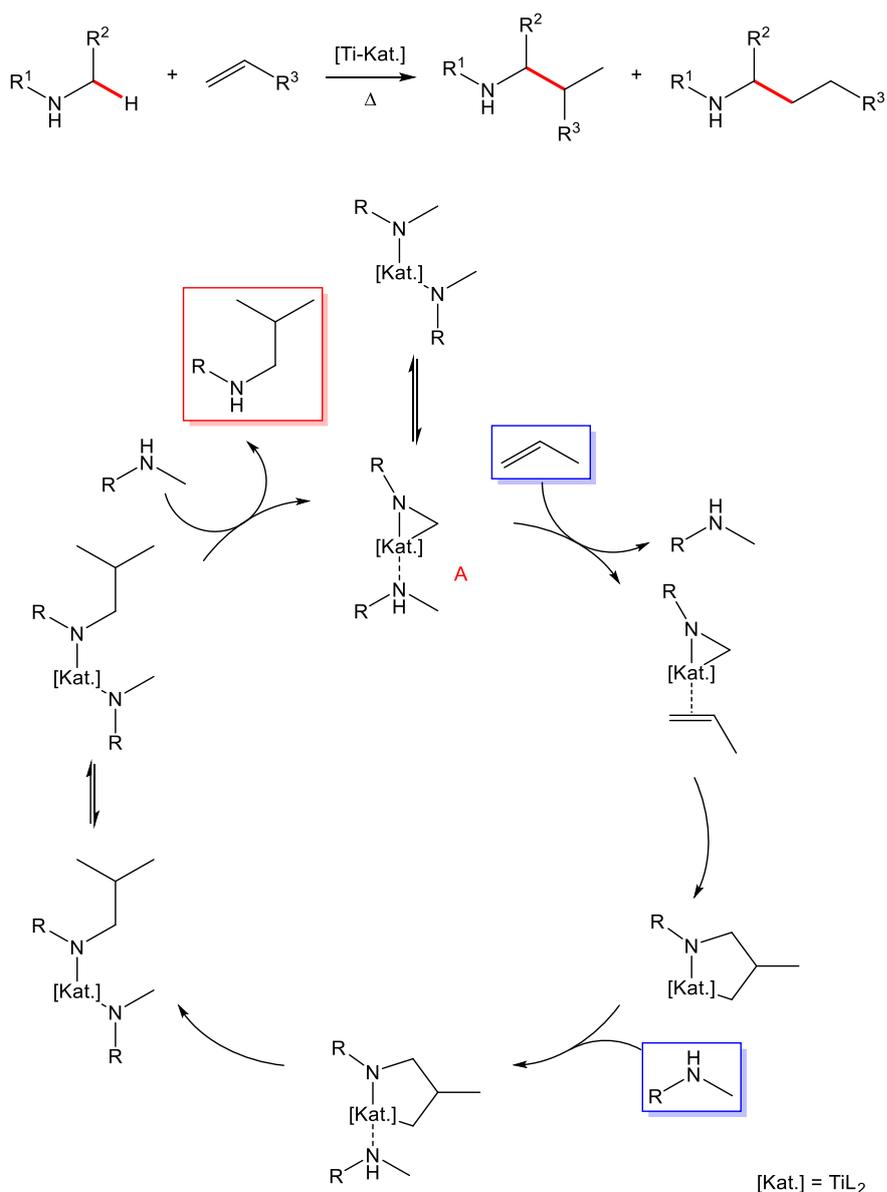


Abbildung 119: Reaktionsgleichung (oben) und Reaktionsmechanismus (unten) der Hydroaminoalkylierung primärer und sekundärer Amine Titancomplexen nach *Stelter et al.*<sup>[91]</sup> In der Reaktionsgleichung sind die C-H-Bindung, die gebrochen wird, und die neu gebildete C-C-Bindung in Rot dargestellt. Im Reaktionsmechanismus sind die Edukte in Blau und das Produkt in Rot eingerahmt. [Reaktionsschema erstellt in Anlehnung an die Literatur<sup>[91]</sup>]

Bei dem Vergleich dieses Reaktionsschemas lassen sich Analogien zu den in dieser Arbeit beschriebenen Adsorbatspezies auf den Platinoberflächen feststellen. So zeichnet sich der Komplex A (Abbildung 119) dadurch aus, dass sich ein aminischer Ligand austauschen kann. Zusätzlich findet an einem weiteren Liganden eine Dehydrierung statt. Beide Effekte konnten auch auf den Platinoberflächen nachgewiesen werden, auf der die hochmobilen Amine iminische Adsorbate ausgebildet haben. Nach der Literatur bindet Ethylen ebenfalls in  $\eta^2$ -Koordination auf der Platinoberfläche. Damit liegen auf den Platinoberflächen dieselben Oberflächenspezies vor. Es ist nun unter modell- und realkatalytischen Bedingungen zu prüfen, ob bei der Koadsorption von Ethylen und Aminen auf der Platinoberfläche ebenfalls Hydroaminoalkylierungsreaktionen auftreten und inwieweit sich diese Reaktion zu einem heterogen katalysierten Prozess umsetzen lässt.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] M. Beller, A. Brückner, K. Büker, J. Caro, P. Claus, D. Demtröder, D. Demuth, O. Deutschmann, R. Dierks, R. W. Fischer, et al., *Katalyse - Eine Schlüsseltechnologie Für Ein Nachhaltiges Wirtschaftswachstum*, **2010**.
- [2] L. Cademartiri, G. A. Ozin, *Concepts of Nanochemistry*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2009**.
- [3] I. Papp, C. Sieben, K. Ludwig, M. Roskamp, C. Böttcher, S. Schlecht, A. Herrmann, R. Haag, *Small* **2010**, *6*, 2900–2906.
- [4] J. You, R. Zhang, G. Zhang, M. Zhong, Y. Liu, C. S. Van Pelt, D. Liang, W. Wei, A. K. Sood, C. Li, *J. Control. Release* **2012**, *158*, 319–328.
- [5] L. Polavarapu, K. K. Manga, K. Yu, P. K. Ang, H. D. Cao, J. Balapanuru, K. P. Loh, Q. H. Xu, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2268–2274.
- [6] M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5837–5842.
- [7] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 653–664.
- [8] S. Tenzer, D. Docter, J. Kuharev, A. Musyanovych, V. Fetz, R. Hecht, F. Schlenk, D. Fischer, K. Kiouptsi, C. Reinhardt, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 772–781.
- [9] K. J. Klabunde, in *Nanoscale Mater. Chem.* (Ed.: K.J. Klabunde), John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, **2001**, pp. 1–14.
- [10] F. Schüth, *Chemie Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103.
- [11] B. Roldan Cuenya, F. Behafarid, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 135–187.
- [12] M. Ahmadi, H. Mistry, B. Roldan Cuenya, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3519–3533.
- [13] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 71–129.
- [14] Y. Lykhach, S. M. Kozlov, T. Skála, A. Tovt, V. Stetsovych, N. Tsud, F. Dvořák, V. Johánek, A. Neitzel, J. Mysliveček, et al., *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 284–288.
- [15] T. Engel, G. Ertl, in *Adv. Catal.*, **1979**, pp. 1–78.
- [16] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Letters* **1997**, *44*, 83–87.
- [17] M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75–87.
- [18] Y. Wang, D. Widmann, M. Wittmann, F. Lehnert, D. Gu, F. Schüth, R. J. Behm, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4145–4161.
- [19] T. W. van Deelen, C. H. Mejía, K. P. de Jong, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 955–970.
- [20] S. Hanukovich, A. Dang, P. Christopher, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3537–3550.
- [21] S. Kunz, *Top. Catal.* **2016**, *59*, 1671–1685.
- [22] L. R. Baker, G. Kennedy, M. Van Spronsen, A. Hervier, X. Cai, S. Chen, L.-W. W. Wang, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14208–14216.
- [23] R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352–3365.

- [24] S. H. Pang, J. W. Medlin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1348–1356.
- [25] A. Haghofer, P. Sonström, D. Fenske, K. Föttinger, S. Schwarz, J. Bernardi, K. Al-Shamery, M. Bäumer, G. Rupprechter, *Langmuir* **2010**, *26*, 16330–16338.
- [26] X. Wang, P. Sonström, D. Arndt, J. Stöver, V. Zielasek, H. Borchert, K. Thiel, K. Al-Shamery, M. Bäumer, *J. Catal.* **2011**, *278*, 143–152.
- [27] S. H. Pang, C. A. Schoenbaum, D. K. Schwartz, J. W. Medlin, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–6.
- [28] L. Altmann, S. Kunz, M. Bäumer, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8925–8932.
- [29] K. I. Shimizu, K. Ohshima, Y. Tai, M. Tamura, A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 730–738.
- [30] M. Rosien, I. Töben, M. Schmidtman, R. Beckhaus, S. Doye, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 2138–2142.
- [31] H. Borchert, D. Fenske, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, K. Al-Shamery, M. Bäumer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 2923–2926.
- [32] I. Schrader, S. Neumann, A. Šulce, F. Schmidt, V. Azov, S. Kunz, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3979–3987.
- [33] Y. Ni, A. D. Gordon, F. Tanicala, F. Zaera, *Angew. Chemie* **2017**, *129*, 8071–8074.
- [34] V. K. LaMer, R. H. Dinigar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [35] M. Osmić, J. Kolny-Olesiak, K. Al-Shamery, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9907–9914.
- [36] L. Mohrhusen, M. Osmić, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 12897–12907.
- [37] N. T. K. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- [38] J. Park, J. Joo, S. G. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 4714–4745.
- [39] N. Li, P. Zhao, D. Astruc, *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 1784–1818.
- [40] W. Leng, P. Pati, P. J. Vikesland, *Environ. Sci. Nano* **2015**, *2*, 440–453.
- [41] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.
- [42] M. Behrens, F. Studt, I. Kasatkin, S. Kuhl, M. Havecker, F. Abild-Pedersen, S. Zander, F. Girgsdies, P. Kurr, B.-L. Kniep, et al., *Science* **2012**, *336*, 893–897.
- [43] C. T. Campbell, S. C. Parker, D. E. Starr, *Science* **2002**, *298*, 811–814.
- [44] S. Mostafa, F. Behafarid, J. R. Croy, L. K. Ono, L. Li, J. C. Yang, A. I. Frenkel, B. R. Cuenya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15714–15719.
- [45] Q. Fu, T. Wagner, *Surf. Sci. Rep.* **2007**, *62*, 431–498.
- [46] Q. Fu, T. Wagner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11697–11705.
- [47] Z. Zhang, J. T. Yates, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5520–5551.
- [48] M. Siemer, L. Mohrhusen, M. Grebien, K. Al-Shamery, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2018**, *233*, 69–84.
- [49] A. Zwijnenburg, A. Goossens, W. G. Sloof, M. W. J. Crajé, A. M. Van der Kraan, L. J.

- De Jongh, M. Makkee, J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9853–9862.
- [50] F. S. Roberts, S. L. Anderson, A. C. Reber, S. N. Khanna, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6033–6046.
- [51] Y. Wang, D. Widmann, R. J. Behm, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2339–2345.
- [52] C. T. Campbell, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 597–598.
- [53] T. Binninger, T. J. Schmidt, D. Kramer, *Phys. Rev. B* **2017**, *96*, 165405.
- [54] J. Zhang, L. D. Ellis, B. Wang, M. J. Dzara, C. Sievers, S. Pylypenko, E. Nikolla, J. W. Medlin, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 148–155.
- [55] S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170–175.
- [56] O. S. Alexeev, S. Y. Chin, M. H. Engelhard, L. Ortiz-Soto, M. D. Amiridis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23430–23443.
- [57] J. C. Matsubu, S. Zhang, L. DeRita, N. S. Marinkovic, J. G. Chen, G. W. Graham, X. Pan, P. Christopher, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 120–127.
- [58] X. Shao, S. Prada, L. Giordano, G. Pacchioni, N. Nilius, H. J. Freund, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 11525–11527.
- [59] D. Widmann, A. Krautsieder, P. Walter, A. Brückner, R. J. Behm, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5005–5011.
- [60] W. C. Conner, J. L. Falconer, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759–788.
- [61] J. N. Kuhn, C. K. Tsung, W. Huang, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **2009**, *265*, 209–215.
- [62] D. Fenske, P. Sonström, J. Stöver, X. Wang, H. Borchert, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, M. Bäumer, K. Al-Shamery, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 198–205.
- [63] N. R. Jana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14280–14281.
- [64] D. Fenske, H. Borchert, J. Kehres, R. Kröger, J. Parisi, J. Kolny-Olesiak, *Langmuir* **2008**, *24*, 9011–9016.
- [65] P. Wand, J. D. Bartl, U. Heiz, M. Tschurl, M. Cokoja, *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *478*, 72–80.
- [66] I. Schrader, J. Warneke, S. Neumann, S. Grotheer, A. A. Swane, J. J. K. Kirkensgaard, M. Arenz, S. Kunz, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17655–17661.
- [67] P. S. Cremer, X. Su, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2942–2949.
- [68] K.-H. Dostert, C. P. O'Brien, F. Ivars-Barceló, S. Schauerer, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13496–13502.
- [69] M. Sobota, M. Happel, M. Amende, N. Paape, P. Wasserscheid, M. Laurin, J. Libuda, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2617–2621.
- [70] M. Siemer, G. Tomaschun, T. Klüner, P. Christopher, K. Al-Shamery, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 27765–27776.
- [71] G. Kumar, T. Van Cleve, J. Park, A. van Duin, J. W. Medlin, M. J. Janik, *Langmuir* **2018**,

- 34, 6346–6357.
- [72] F. Zaera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11988–12003.
- [73] C. J. Kliewer, C. Aliaga, M. Bieri, W. Huang, C. Tsung, J. B. Wood, K. Komvopoulos, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13088–13095.
- [74] E. C. H Sykes, P. Christopher, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2020**, *29*, 67–73.
- [75] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164.
- [76] P. Sonström, D. Arndt, X. Wang, V. Zielasek, M. Bäumer, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 3888–3891.
- [77] S. T. Marshall, D. K. Schwartz, J. W. Medlin, *Langmuir* **2011**, *27*, 6731–6737.
- [78] M. Makosch, W. I. Lin, V. Bumbálek, J. Sá, J. W. Medlin, K. Hungerbühler, J. A. Van Bokhoven, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2079–2081.
- [79] K. R. Kahsar, D. K. Schwartz, J. W. Medlin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 520–526.
- [80] I. Lee, F. Zaera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8890–8898.
- [81] F. Zaera, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16196–16203.
- [82] H.-U. Blaser, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 843–866.
- [83] I. Schrader, J. Warneke, J. Backenköhler, S. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 905–912.
- [84] I. Schrader, S. Neumann, R. Himstedt, A. Zana, J. Warneke, S. Kunz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16221–16224.
- [85] L. H. Lühning, J. Strehl, M. Schmidtman, S. Doye, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 4197–4202.
- [86] S. H. Rohjans, J. H. Ross, L. H. Lühning, L. Sklorz, M. Schmidtman, S. Doye, *Organometallics* **2018**, *37*, 4350–4357.
- [87] M. Warsitz, S. Doye, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 15121–15125.
- [88] T. Kaper, M. Fischer, H. Thye, D. Geik, M. Schmidtman, R. Beckhaus, S. Doye, *Chem. - A Eur. J.* **2021**, chem.202100238.
- [89] T. Kaper, M. Fischer, M. Warsitz, R. Zimmering, R. Beckhaus, S. Doye, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 14300–14304.
- [90] I. Prochnow, P. Zark, T. Müller, S. Doye, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50*, 6401–6405.
- [91] L. Stelter, T. Teusch, J. Bielefeld, S. Doye, T. Klüner, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 12485–12489.
- [92] J. Bielefeld, S. Doye, *Angew. Chemie* **2020**, *132*, 6194–6199.
- [93] M. Weers, L. H. Lühning, V. Lührs, C. Brahms, S. Doye, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 1237–1240.
- [94] A. E. Nako, J. Oyamada, M. Nishiura, Z. Hou, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6429–6434.
- [95] S. G. Kwon, G. Krylova, A. Sumer, M. M. Schwartz, E. E. Bunel, C. L. Marshall, S.

- Chattopadhyay, B. Lee, J. Jellinek, E. V. Shevchenko, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5382–5388.
- [96] H. Tang, Y. Su, B. Zhang, A. F. Lee, M. A. Isaacs, K. Wilson, L. Li, Y. Ren, J. Huang, M. Haruta, et al., *Sci. Adv.* **2017**, *3*, 1–9.
- [97] B. D. Chandler, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 108–109.
- [98] X. Liu, M. H. Liu, Y. C. Luo, C. Y. Mou, S. D. Lin, H. Cheng, J. M. Chen, J. F. Lee, T. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10251–10258.
- [99] E. I. Vovk, A. V. Kalinkin, M. Y. Smirnov, I. O. Klembovskii, V. I. Bukhtiyarov, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 17297–17304.
- [100] S. Zhang, P. N. Plessow, J. J. Willis, S. Dai, M. Xu, G. W. Graham, M. Cargnello, F. Abild-Pedersen, X. Pan, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 4528–4534.
- [101] L. DeRita, S. Dai, K. Lopez-Zepeda, N. Pham, G. W. Graham, X. Pan, P. Christopher, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14150–14165.
- [102] L. DeRita, J. Resasco, S. Dai, A. Boubnov, H. V. Thang, A. S. Hoffman, I. Ro, G. W. Graham, S. R. Bare, G. Pacchioni, et al., *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 746–751.
- [103] I. Ro, M. Xu, G. W. Graham, X. Pan, P. Christopher, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10899–10912.
- [104] Y. Ren, Y. Tang, L. Zhang, X. Liu, L. Li, S. Miao, D. Sheng Su, A. Wang, J. Li, T. Zhang, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–9.
- [105] Z. Zhang, Y. Zhu, H. Asakura, B. Zhang, J. Zhang, M. Zhou, Y. Han, T. Tanaka, A. Wang, T. Zhang, et al., *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–10.
- [106] A. J. Therrien, A. J. R. Hensley, M. D. Marcinkowski, R. Zhang, F. R. Lucci, B. Coughlin, A. C. Schilling, J. S. McEwen, E. C. H. Sykes, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 192–198.
- [107] B. Zhang, G. Sun, S. Ding, H. Asakura, J. Zhang, P. Sautet, N. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *141*, 8185–8197.
- [108] C. Schöttle, E. Guan, A. Okrut, N. A. Grosso-Giordano, A. Palermo, A. Solovyov, B. C. Gates, A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4010–4015.
- [109] E. Guan, B. C. Gates, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 482–487.
- [110] M. Babucci, C. Y. Fang, A. S. Hoffman, S. R. Bare, B. C. Gates, A. Uzun, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6969–6972.
- [111] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, Inc., Minnesota, USA, **1995**.
- [112] H. F. Arlinghaus, P. Bauer, O. Benka, M. Bolshov, H. Bubert, L. Fabry, G. Friedbacher, N. Gibson, B. Gruska, G. Held, et al., *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2002**.
- [113] M. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2.
- [114] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132–148.
- [115] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik Des Festkörpers*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, Germany, **1994**.

- [116] D. R. Baer, M. H. Engelhard, D. J. Gaspar, A. S. Lea, C. F. Windisch, *Surf. Interface Anal.* **2002**, 33, 781–790.
- [117] V. B. Crist, *J. Surf. Anal.* **1998**, 4, 428–434.
- [118] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, “NIST Standard Reference Database Number 20,” DOI 10.18434/T4T88K, **2000**.
- [119] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science*, Springer Science+Business Media, New York, NY, **2009**.
- [120] Z. L. Wang, Ed. , *Characterization of Nanophase Materials*, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1999**.
- [121] A. Sawaguchi, *Advanced Transmission Electron Microscopy*, Springer International Publishing, Cham, **2015**.
- [122] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*, Springer Science+Business Media Inc., New York, NY, **2005**.
- [123] J. A. Bevis, R. Bottom, J. Duncan, I. A. Farhat, M. J. Forrest, D. Furniss, P. Gabbott, B. MacNaughtan, S. N. Nazhat, M. Saunders, et al., *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, **2008**.
- [124] J. D. Menczel, R. B. Prime, P. K. Gallagher, L. Judovits, H. E. Bair, M. Reading, S. Swier, S. Vyazovkin, A. Riga, A. E. Akinay, et al., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [125] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden Der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [126] J. Küpper, F. Filsinger, G. Meijer, H. Stapelfeldt, H. G. Breunig, K.-M. Weitzel, D. Schröder, G. Brunklaus, H.-W. Spiess, H. Eckert, et al., *Methods in Physical Chemistry*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**.
- [127] H. Li, M. Rivallan, F. Thibault-Starzyk, A. Travert, F. C. Meunier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 7321–7327.
- [128] J. Sirita, S. Phanichphant, F. C. Meunier, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 3912–3918.
- [129] M. Bridge, J. Somers, *Vacuum* **1988**, 38, 317–320.
- [130] S. Y. Hwang, E. G. Seebauer, L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **1987**, 188, 219–234.
- [131] Z. Deng, X. Lu, Z. Wen, S. Wei, Q. Zhu, D. Jin, X. Shi, W. Guo, *RSC Adv.* **2014**, 4, 12266.
- [132] I. Waluyo, J. D. Krooswyk, J. Yin, Y. Ren, M. Trenary, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 4666–4679.
- [133] J. R. Kingsley, D. Dahlgren, J. C. Hemminger, *Surf. Sci.* **1984**, 139, 417–429.
- [134] D. H. Kang, M. Trenary, *Surf. Sci.* **2000**, 470, DOI 10.1016/S0039-6028(00)00935-3.
- [135] G. Otero-Irurueta, J. I. Martínez, R. A. Bueno, F. J. Palomares, H. J. Salavagione, M. K. Singh, J. Méndez, G. J. Ellis, M. F. López, J. A. Martín-Gago, *Surf. Sci.* **2016**, 646, 5–

- 12.
- [136] K. Mudiyansele, M. Trenary, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 3215–3221.
- [137] D.-H. Kang, M. Trenary, *Surf. Sci.* **2002**, *519*, 40–56.
- [138] K. Mudiyansele, M. Trenary, R. J. Meyer, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3794–3799.
- [139] P. Bachmann, M. Schwarz, J. Steinhauer, F. Späth, F. Düll, U. Bauer, T. Nascimento Silva, S. Mohr, C. Hohner, M. Scheuermeyer, et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 4470–4479.
- [140] D.-H. Kang, B. Chatterjee, E. Herceg, M. Trenary, *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 23–38.
- [141] M. Amende, C. Gleichweit, S. Schernich, O. Höfert, M. P. A. Lorenz, W. Zhao, M. Koch, K. Obesser, C. Papp, P. Wasserscheid, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1498–1504.
- [142] M. Amende, C. Gleichweit, K. Werner, S. Schernich, W. Zhao, M. P. A. Lorenz, O. Höfert, C. Papp, M. Koch, P. Wasserscheid, et al., *ACS Catal.* **2014**, *4*, 657–665.
- [143] C. Gleichweit, M. Amende, U. Bauer, S. Schernich, O. Höfert, M. P. A. Lorenz, W. Zhao, M. Müller, M. Koch, P. Bachmann, et al., *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 204711.
- [144] W. Erley, R. Xu, J. C. Hemminger, *Surf. Sci.* **1997**, *389*, 272–286.
- [145] J. M. Lindquist, J. P. Ziegler, J. C. Hemminger, *Surf. Sci.* **1989**, *210*, 27–45.
- [146] B. A. Sexton, *Surf. Sci.* **1981**, *102*, 271–281.
- [147] N. R. Gleason, C. J. Jenks, C. R. French, B. E. Bent, F. Zaera, *Surf. Sci.* **1998**, *405*, 238–260.
- [148] B. A. Sexton, N. R. Avery, *Surf. Sci.* **1983**, *129*, 21–36.
- [149] M. Schwarz, P. Bachmann, T. N. Silva, S. Mohr, M. Scheuermeyer, F. Späth, U. Bauer, F. Düll, J. Steinhauer, C. Hohner, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 14806–14818.
- [150] J. M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H. P. Steinrück, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5644–5645.
- [151] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [152] S. Günther, A. Scheibe, H. Bluhm, M. Haevecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, R. Imbihl, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15382–15393.
- [153] E. T. Kang, K. G. Neoh, X. Zhang, K. L. Tan, D. J. Liaw, *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 51–58.
- [154] C. Ocal, S. Ferrer, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 6474–6478.
- [155] P. M. Clavin, C. M. Friend, K. Al-Shamery, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 7665–7669.
- [156] K. Ding, A. Gulec, A. M. Johnson, N. M. Schweitzer, G. D. Stucky, L. D. Marks, P. C. Stair, *Science* **2015**, *350*, 189–192.
- [157] M. J. Kale, P. Christopher, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5599–5609.
- [158] C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4951–5001.

- [159] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772–2777.
- [160] A. Garnier, S. Sall, F. Garin, M. J. Chetcuti, C. Petit, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *373*, 127–134.
- [161] K. I. Hadjiivanov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1901–1904.
- [162] A. Boubnov, A. Gänzler, S. Conrad, M. Casapu, J. D. Grunwaldt, *Top. Catal.* **2013**, *56*, 333–338.
- [163] J. Singh, J. A. Van Bokhoven, *Catal. Today* **2010**, *155*, 199–205.
- [164] M. Primet, J. M. M. Basset, M. V. V Mathieu, M. Prettre, *J. Catal.* **1973**, *29*, 213–223.
- [165] M. J. Lundwall, S. M. McClure, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7904–7912.
- [166] J. Yoshinobu, N. Tsukahara, F. Yasui, K. Mukai, Y. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 248301.
- [167] B. E. Hayden, K. Kretzschmar, A. M. Bradshaw, R. G. Greenler, *Surf. Sci.* **1985**, *149*, 394–406.
- [168] H. V. Thang, G. Pacchioni, L. DeRita, P. Christopher, *J. Catal.* **2018**, *367*, 104–114.
- [169] P. Deshlahra, W. F. Schneider, G. H. Bernstein, E. E. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16459–16467.
- [170] R. M. Hammaker, S. A. Francis, R. P. Eischens, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 1295–1309.
- [171] A. Crossley, D. A. King, *Surf. Sci.* **1977**, *68*, 528–538.
- [172] A. Elsen, U. Jung, F. Vila, Y. Li, O. V. Safonova, R. Thomas, M. Tromp, J. J. Rehr, R. G. Nuzzo, A. I. Frenkel, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25615–25627.
- [173] A. Wille, P. Nickut, K. Al-Shamery, *J. Mol. Struct.* **2004**, *695–696*, 345–352.
- [174] Y. Xia, K. D. Gilroy, H. C. Peng, X. Xia, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2017**, *56*, 60–95.
- [175] S. T. Marshall, M. O'Brien, B. Oetter, A. Corpuz, R. M. Richards, D. K. Schwartz, J. W. Medlin, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 853–858.
- [176] F. Schüth, *Phys. Status Solidi* **2013**, *250*, 1142–1151.
- [177] N. Zheng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14278–14280.
- [178] A. R. Corpuz, S. H. Pang, C. A. Schoenbaum, J. William Medlin, *Langmuir* **2014**, *30*, 14104–14110.
- [179] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W. E. S. Unger, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2849–2860.
- [180] C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, *Surf. Interface Anal.* **1981**, *3*, 211–225.
- [181] S. V. Meschel, J. Pavlu, P. Nash, *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 5256–5262.
- [182] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie Für Materialwissenschaftler, Physiker Und Chemiker*,

- Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [183] SysKem Chemie Gmbh, "Oleylamine, [https://www.syskem.de/syskem\\_datenblaetter/Oleylamin\\_Sicherheitsdatenblatt\\_vs22.pdf](https://www.syskem.de/syskem_datenblaetter/Oleylamin_Sicherheitsdatenblatt_vs22.pdf), Onlinezugriff 28.02.2021," **2021**.
- [184] A. Reimer, Synthese Und Charakterisierung von Nickel/ Nickeloxidnanopartikeln, Bachelorarbeit, Universität Oldenburg, **2018**.
- [185] SDBSWeb:, "Triphenylmethyamine, <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=10895>, Onlinezugriff 23.04.2020," **2020**.
- [186] SDBSWeb:, "Benzene, <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=898>, Onlinezugriff 22.04.2020," **2020**.
- [187] SDBSWeb:, "tert.-Butylamine, <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=1234>, Onlinezugriff 22.04.2020," **2020**.
- [188] SDBSWeb:, "Cyclohexane, <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=897>, Onlinezugriff 23.04.2020," **2020**.
- [189] K. Lammertsma, B. V. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 642–650.
- [190] W. Ludwig, A. Savara, S. Schaueremann, H.-J. J. Freund, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2319–2322.
- [191] M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, T. Ohta, Y. Iwasawa, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 106101.
- [192] M. M. Khader, S. Ali, G. Qi, E. P. Giannelis, **2015**, 274–284.
- [193] M. R. Columbia, A. M. Crabtree, P. A. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1231–1237.
- [194] Y. Hartadi, D. Widmann, R. J. Behm, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 456–465.
- [195] S. Yoon, K. Oh, F. Liu, J. H. Seo, G. A. Somorjai, J. H. Lee, K. An, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5391–5398.
- [196] G. N. Vayssilov, Y. Lykhach, A. Migani, T. Staudt, G. P. Petrova, N. Tsud, T. Skála, A. Bruix, F. Illas, K. C. Prince, et al., *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 310–315.
- [197] A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara, H. Yamashita, M. Anpo, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 424–430.
- [198] J. J. Zou, C. Chen, C. J. Liu, Y. P. Zhang, Y. Han, L. Cui, *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 3437–3440.
- [199] G. Pacchioni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1737.
- [200] S. Kielbassa, A. Häbich, J. Schnaidt, J. Bansmann, F. Weigl, H. G. Boyen, P. Ziemann, R. J. Behm, *Langmuir* **2006**, *22*, 7873–7880.
- [201] P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **1985**, *38*, 231–252.
- [202] M. Haruta, *Nature* **2005**, *437*, 1098–1099.
- [203] T. Avanesian, S. Dai, M. J. Kale, G. W. Graham, X. Pan, P. Christopher, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4551–4558.

- [204] C. Lentz, S. P. Jand, J. Melke, C. Roth, P. Kaghazchi, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2017**, *426*, 1–9.
- [205] S. K. Cheah, V. P. Bernardet, A. A. Franco, O. Lemaire, P. Gelin, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 22756–22767.
- [206] F. Tao, S. Dag, L.-W. Wang, Z. Liu, D. R. Butcher, H. Bluhm, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Science* **2010**, *327*, 850–853.
- [207] J. Kim, M. C. Noh, W. H. Doh, J. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1110–1113.
- [208] T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1086–1089.
- [209] Y. Wang, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1875–1932.
- [210] V. Schott, H. Oberhofer, A. Birkner, M. Xu, Y. Wang, M. Muhler, K. Reuter, C. Wöll, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52*, 11925–11929.
- [211] A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* **1991**, *131*, 190–198.
- [212] E. V. Ramos-Fernández, A. F. P. Ferreira, A. Sepúlveda-Escribano, F. Kapteijn, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* **2008**, *258*, 52–60.
- [213] F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Ghiotti, *Surf. Sci.* **1989**, *209*, 77–88.
- [214] F. Tao, S. Dag, L. Wang, Z. Liu, D. R. Butcher, H. Bluhm, M. Salmeron, G. A. Somorjai, **2010**, 850–854.
- [215] J.-L. Shie, C.-Y. Chang, J.-H. Chen, W.-T. Tsai, Y.-H. Chen, C.-S. Chiou, C.-F. Chang, *Appl. Catal. B Environ.* **2005**, *58*, 289–297.
- [216] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in Die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [217] Y. Lei, J. Jelic, L. C. Nitsche, R. Meyer, J. Miller, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 334–348.
- [218] J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2007**, *9*, 342–35.
- [219] J. Bielefeld, S. Mannhaupt, M. Schmidtman, S. Doye, *Synlett* **2019**, *30*, 967–971.
- [220] K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Görlitz, H. Weller, *Small* **2007**, *3*, 271–274.
- [221] K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, Y. E. Sung, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1869–1877.
- [222] O. Metin, V. Mazumder, S. Ozkar, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1468–1469.
- [223] M. C. Biesinger, B. P. Payne, L. W. M. Lau, A. Gerson, R. S. C. Smart, *Surf. Interface Anal.* **2009**, *41*, 324–332.
- [224] S. Hufner, *Adv. Phys.* **1994**, *43*, 183–356.
- [225] S. Hufner, G. K. Wertheim, *Phys. Lett. A* **1975**, *51*, 301–303.
- [226] J. R. Durig, C. Zheng, T. K. Gounev, W. A. Herrebout, B. J. van der Veken, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5674–5684.
- [227] G. Gamer, H. Wolff, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1973**, *29*, 129–137.
- [228] L. Zhang, X. Sun, Y. Song, X. Jiang, S. Dong, E. Wang, *Langmuir* **2006**, *22*, 2838–2843.

- [229] Merck, "Brommethane, <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=295485&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F295485%3Flanguage%3Dde>, Onlinezugriff 15.04.2021," **2021**.
- [230] ThermoFischer, "1-Bromodecane, <https://www.alfa.com/de/msds/?language=DE&subformat=CLP1&sku=A10600>, Onlinezugriff 25.08.2020," **2018**.
- [231] Merck, "N,N-Dimethyldodecylamin, <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=DE&language=de&productNumber=284386&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F284386%3Flanguage%3Dde>, Onlinezugriff," **2020**.
- [232] E. Atata, M. Bäumer, K. Al-Shamery, Temperature-Dependent Changes in Ligand Shell of Electrostatic and Sterically Stabilized Gold Nanoparticles, University of Oldenburg, **2020**.

## 9. Anhang

## 9.1. Chemikalienliste

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden folgende Chemikalien verwendet:

Tabelle 46: Chemikalienliste Teil 1

| Chemikalie                                    | Spezifikationen  | Hersteller  |
|---|--|---|
| Adamantylamin                                 | $C_{10}H_{17}N$ , CAS 768-94-5, 5 g<br>97 %                              | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| Aluminiumoxid                                 | $Al_2O_3$ , CAS 1344-28-1, 10g<br>Nanopowder, <50 nm particle size (TEM) | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| 4-Chloro- <i>N</i> -methylanilin              | $C_7H_8ClN$ , CAS 932-96-7, 10g<br>97 %                                  | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| Didodecyldimethylammoniumbromid               | $C_{26}H_{56}BrN$ , CAS 3282-73-3, 25 g<br>99 %                          | <i>Acros Organics</i> , Geel, Belgien                               |
| Dodecylamin                                   | $C_{12}H_{27}N$ , CAS 124-22-1, 500 ml<br>98 %                           | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| 4-Fluoro- <i>N</i> -methylanilin              | $C_7H_8FN$ , CAS 459-59-6, 1g<br>97 %                                    | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| Gold(III)chlorid                              | $AuCl_3$ , CAS 13453-07-1, 1 g<br>99.99+ %                               | <i>Acros Organics</i> , Geel, Belgien                               |
| <i>n</i> -Hexan                               | $C_6H_{14}$ , CAS 110-54-3, 1 l<br>≥95 %                                 | <i>VWR International S.A.S.</i> ,<br>Fontenay-sous-Bois, Frankreich |
| Methanol                                      | $CH_4O$ , CAS 67-56-1, 2.5 l<br>99.8%,                                   | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| Mesitylen                                     | $C_9H_{12}$ , CAS 108-67-8, 100 ml<br>98 %                               | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| <i>N</i> -Methylanilin                        | $C_7H_9N$ , CAS 100-61-8, 500 g<br>98.0 %                                | TCI, Tokyo Chemical Industry,<br>Japan                              |
| 1-Naphthylamin                                | $C_{10}H_9N$ , CAS 134-32-7, 500 g<br>98 %                               | <i>Fluka</i> , Neu-Ulm, Deutschland                                 |
| Nickel(II)acetylacetonat                      | $C_{10}H_{14}NiO_4$ , CAS 3264-82-2, 5 g<br>95 %                         | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| Oleylamin                                     | $C_{18}H_{37}N$ , CAS 112-90-3, 100 g<br>technical grade, 70 %,          | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| Ölsäure                                       | $C_{18}H_{34}O_2$ , CAS 112-80-1, 1 l<br>Technical grade 90 %            | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |
| <i>N,N,N',N'</i> -Pentamethyldiethylentriamin | $C_9H_{23}N_3$ , 3030-47-5, 100 ml<br>98 %                               | <i>Merck KGaA</i> , Darmstadt,<br>Deutschland                       |
| Platin(IV)chlorid                             | $PtCl_4$ , CAS 13454-96-1, 1 g<br>99 %                                   | <i>Acros Organics</i> , Geel, Belgien                               |
| 2-Propanol                                    | $C_3H_8O$ , CAS 67-63-0, 1 l<br>99.8 %                                   | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland                |

## 9. Anhang

---

Tabelle 47: Chemikalienliste Teil 2

| Chemikalie                      | Spezifikation   | Hersteller   |
|---------------------------------|---|--|
| Tetrabutylammoniumborhydrid     | $C_{16}H_{40}BN$ , CAS 33725-74-5, 10 g<br>98 %                   | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland |
| <i>tert.</i> -Butylamin         | $C_4H_{11}N$ , CAS 75-64-9, 1 l<br>99 %                           | <i>Acros Organics</i> , Geel, Belgien                |
| Titan(IV)dioxid<br>Aeroxide P25 | $O_2Ti$ , CAS 13463-67-7<br>250 g                                 | <i>Acros Organics</i> , Geel, Belgien                |
| Toluol                          | $C_7H_8$ , CAS 108-88-3, 1 l<br>$\geq 99.7$ %, p.a.               | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland |
| Triethylamin                    | $C_6H_{15}N$ , CAS 121-44-8, 1 l<br>$\geq 99$ %                   | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland |
| Tributylamin                    | $C_{12}H_{27}N$ , CAS 102-82-9, 100 ml<br>$\geq 99.5$ %           | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland |
| Trihexylamin                    | $C_{18}H_{39}N$ , 102-86-3, 25 g<br>96 %                          | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland |
| Triphenylmethylamin             | $C_{19}H_{17}N$ , CAS 5824-40-80, 5 g<br>$> 95.0$ %               | TCl, Tokyo Chemical Industry,<br>Japan               |
| Zinkoxid                        | $OZn$ , CAS 1314-13-2, 10 g<br>Nanopowder, < 100 nm particle size | Sigma-Aldrich Chemie GmbH,<br>Steinheim, Deutschland |

## 9.2. Synthese und Charakterisierung bimetallischer Pt/Ni-Nanopartikel

Bimetallische Nanopartikel sind aufgrund ihres variierbaren Metallverhältnisses im Vergleich zu monometallischen Nanopartikeln deutlich stärker modifizierbar in ihren physikalischen und katalytischen Eigenschaften. Deshalb eignen sich diese Materialien hervorragend für den Einsatz in Brennstoffzellen oder für die gezielte Hydrierung von Plattformchemikalien.<sup>[220]</sup>

Für die Synthese dieser Materialien wird in der Literatur oftmals eine einstufige Synthesevorschrift verwendet.<sup>[220,221]</sup> Dieses erlaubt im Falle von Nickel und Platin die Erzeugung von Pt/Ni-Legierungspartikeln. Hier soll hingegen eine Synthese zur gezielten Herstellung von Kern-Schale Nanopartikeln vorgestellt werden. Dafür wurden, analog zu den Kapiteln 4.2 und 4.3 zunächst Keimpartikel hergestellt und auf diesen das zweite Element abgeschieden (Abbildung 120).<sup>[174]</sup>

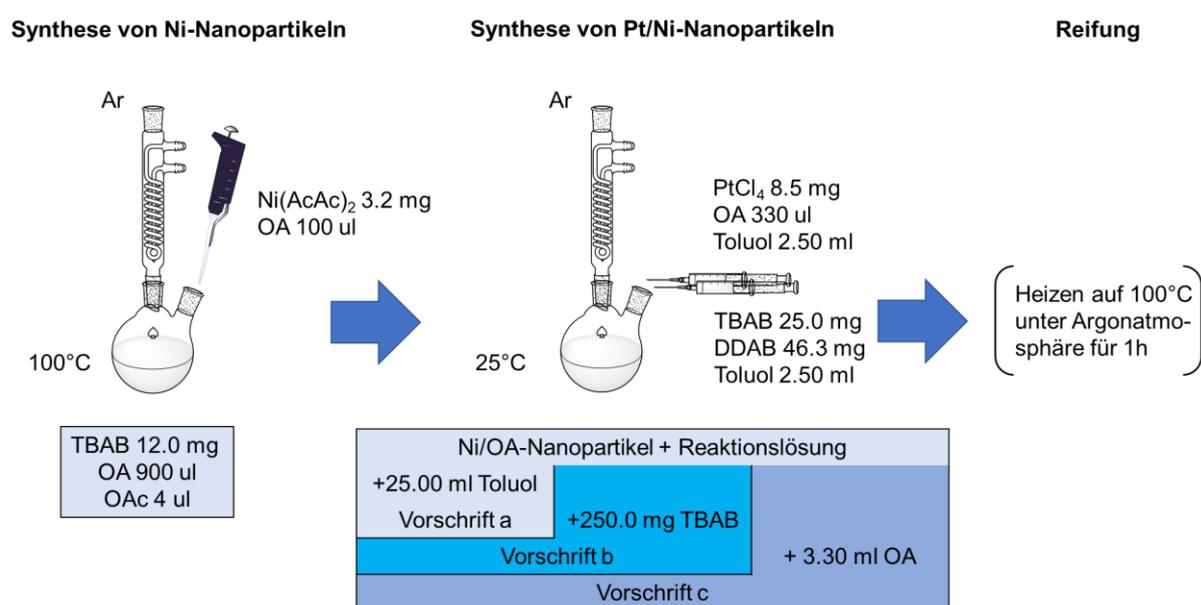


Abbildung 120: Übersicht der durchgeführten Syntheseschritte zur Herstellung bimetallischer Ni/Pt-Nanopartikel.

### 9.2.1. Herstellung von Nickelkeimpartikeln

Eine Syntheseroute analog des in Kapitel 4.2 für Platin beschriebenen Konzeptes erwies sich in Vorarbeiten als nicht realisierbar. Die verwendete Nickelquelle NiCl<sub>2</sub> löst sich nur schlecht in einem Gemisch aus Ligand und Toluol. Wird stattdessen NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O verwendet, kann sich das Metallsalz nach leichter Wärmezufuhr gut lösen. Die Vorarbeiten haben allerdings auch gezeigt, dass die Nickelnanopartikel zur spontanen Oxidation an Luft neigen.<sup>[184]</sup> Es wird außerdem davon ausgegangen, dass das zusätzliche Wasser in der Reaktionslösung die Bildung

des ungewünschten Nickeloxidhydroxid fördert. Deswegen wurden alle hier vorgestellten Arbeiten auf Grundlage der Arbeiten von *Metin* et al. unter Verwendung der wasserfreien Nickelquelle Nickelacetylacetonat ( $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ ) und unter Argonatmosphäre durchgeführt.<sup>[222]</sup>

Zur Synthese der Keimpartikel, wie in Abbildung 120, links dargestellt, wurde zunächst in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler eine Reduktionslösung von TBAB (0.048 mmol, 12 mg) und Ölsäure (OAc, 0.013 mmol, 4  $\mu\text{l}$ ) in OA (2.717 mmol, 900  $\mu\text{l}$ ) unter Argonatmosphäre für 20 min auf 383 K erhitzt, um Feuchtigkeit aus der Lösung zu entfernen. Dann wurde diese auf 363 K temperiert und eine blaue Präkursorlösung aus Nickelacetylacetonat ( $\text{Ni}(\text{AcAc})_2$ , 0.025 mmol, 3.2 mg) in OA (0.303 mmol, 100  $\mu\text{l}$ ) rasch zugegeben. Nach einigen Minuten war ein Farbumschlag von gelb-grün zu schwarz erkennbar. Nach 1 h wurde die Reaktion durch Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur beendet. Anschließend konnte durch Fällung mit dem vierfachen Volumen an Ethanol (10 min bei 11500 rpm bzw. 8800 x g) eine Probe für die Analytik entnommen werden. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Schutzgas gelagert und zu bimetallicen Partikeln weiter umgesetzt.

### 9.2.2. Wachstumsprozess zur Synthese bimetallicer Pt/Ni-Nanopartikel

Zur Herstellung der bimetallicen Pt/Ni-Nanopartikel (Abbildung 120, mittig) wurden Ni/OA-Keimpartikel, wie in Kapitel 9.2.1 beschrieben, hergestellt und anschließend ohne Entfernen des Reaktionsrückstandes weiter umgesetzt. Dazu wurden entweder 25.00 ml Toluol (Vorschrift a), eine Lösung von 250.0 mg TBAB in 25.00 ml Toluol (Vorschrift b) oder eine Lösung von 250.0 mg TBAB und 3.30 ml OA in 25.00 ml Toluol (Vorschrift c) zur Reaktionslösung hinzugefügt. Anschließend wurden zeitgleich unter Rühren der Ni/OA-Nanopartikellösung zwei weitere Lösungen mittels Spritzenpumpe (Vorschubrate: 0.1 ml/min) und unter Verwendung langer Kanülen sowie eines Septums in das inertgasgeflutete Reaktionsgefäß gegeben: Eine Lösung enthielt 8.5 mg  $\text{PtCl}_4$  und 330  $\mu\text{l}$  OA in 2.50 ml Toluol und eine weitere 25.0 mg TBAB und 46.3 mg DDAB in 2.50 ml Toluol. Nach vollständiger Zugabe der zusätzlichen Synthesereagenzien wurde das Reaktionsgemisch für 30 min gerührt, um den Bildungsprozess der bimetallicen Nanopartikel abzuschließen. An dieser Stelle kann durch ein Erhitzen des Gemisches auf 100 °C für 1 h eine zusätzliche Reifung der Nanopartikel angeschlossen werden. Dieser Schritt wird separat erläutert werden (Kapitel 9.2.4). Anschließend wurden die Nanopartikel, wie in Kapitel 9.2.1 beschrieben, von dem Reaktionsrückstand abgetrennt und Proben für die Analytik angefertigt.

### 9.2.3. Untersuchung der Nickelkeimpartikel

Die quasisphärischen Ni/OA-Nanopartikel, die nach der Vorschrift aus Kapitel 9.2.1 hergestellt wurden, sind in Abbildung 121 (links) dargestellt. Diese besitzen einen mittleren Durchmesser von  $2.7 \pm 0.4$  nm. Diese Nanopartikel sind allerdings nur kurze Zeit an Luft stabil. Eine TEM-Untersuchung nach dem Trocknen an Luft für 4 Tage zeigt eine deutliche Abnahme des Nanopartikeldurchmessers (Abbildung 121, rechts). Die Partikel lassen sich kaum noch von dem Hintergrund unterscheiden, da diese kleinen Nanopartikel vermutlich durch Oxidation an Luft zusätzlich an Kontrast verlieren.

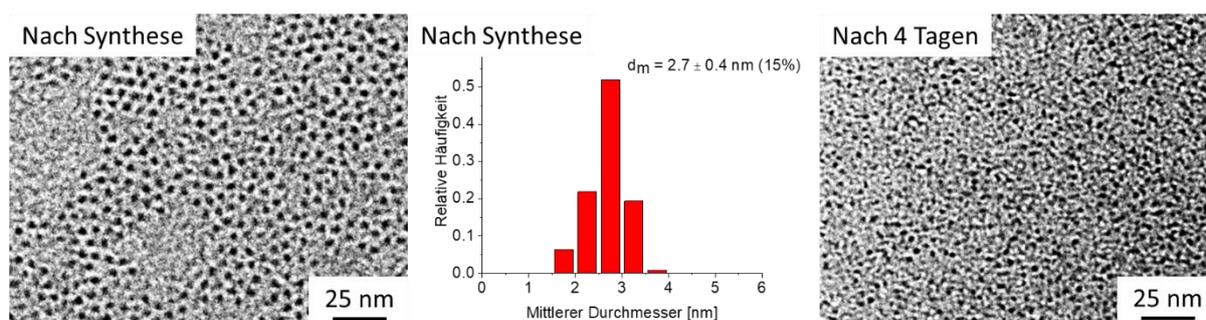


Abbildung 121: TEM-Aufnahme (Zeiss EM 900N) der Ni/OA-Nanopartikel direkt nach der Synthese (links), das zugehörige Größenhistogramm von 1311 vermessenen Partikeln (mittig) und TEM-Aufnahme derselben Probe nach 4 Tagen trocken bei Umgebungsbedingungen bei einer Vergrößerung von 140000 (rechts).

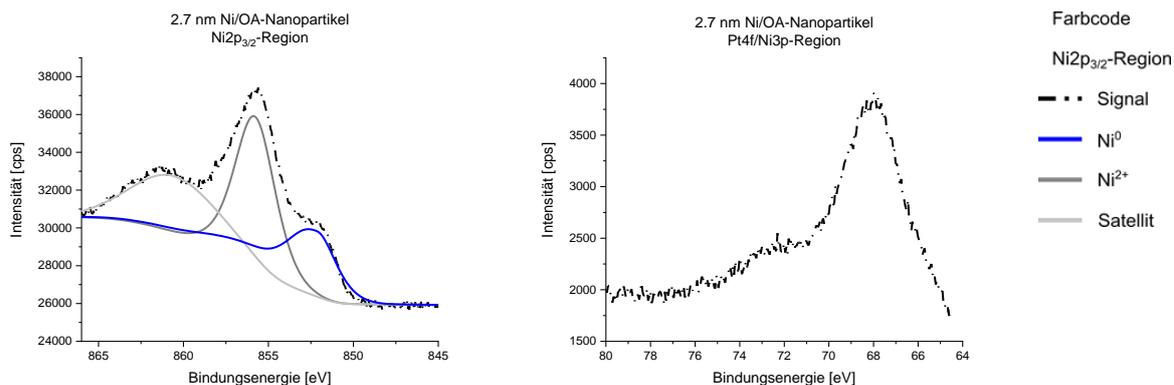


Abbildung 122: XPS-Daten von 2.7 nm Ni/OA-Nanopartikel auf einem Siliziumträger (Teil 1). Dargestellt sind die Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>-Region (links) und die Pt<sub>4f</sub>-Region (rechts). Letzte überschneidet sich mit dem Bereich der Bindungsenergien von Ni<sub>3p</sub> Orbitalen und weist daher Signale auf. Die Messparameter sind: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 15 Scans (Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>) bzw. 10 Scans (Pt<sub>4f</sub>), 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C<sub>1s</sub>-Bereichs mit 284.8 eV verwendet (Abbildung 123).

Die XPS-Analyse der Nanopartikel ergab im Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>-Bereich zwei Signale, die sich Ni<sup>0</sup> (852.2 eV) und Nickeloxid (555.8 eV) zuordnen lassen.<sup>[223]</sup> Die Differenzierung zwischen unterschiedlichen Nickeloxiden und -hydroxiden wird in der Literatur ausführlich diskutiert.<sup>[221,223–225]</sup> Die Ni<sub>2p</sub>-Signale sind für das Auftreten von Satellitensignalen bekannt.<sup>[225]</sup> Dementsprechend wird auflösungsbedingt ein Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>-Satellit bei 560.6 eV angenommen. Dieses kann sich

allerdings auch aus mehreren Satellitensignalen zusammensetzen. Diese liegen hier allerdings nicht im Fokus. Im Pt4f-Bereich lassen sich ebenfalls Signale beobachten (Abbildung 122). Diese stammen aus den Ni3p<sub>1/2</sub>-Orbitalen und sind für die spätere Untersuchung von Pt/Ni bimetallicen Nanopartikeln von Relevanz.<sup>[225]</sup> Im Gegensatz zu den Untersuchungen auf Pt-Nanopartikeln, zeigen die auf Nickel adsorbierten Amine nur die Spezies eben diesesamins im N1s bei 399.3 eV (Abbildung 123). Auch das C1s zeigt die für einen Aminliganden typischen Signale der Kohlenstoffkette (248.8 eV, Korrekturwert), des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms (285.6 eV) und der CO-Gruppen (288.7 eV).

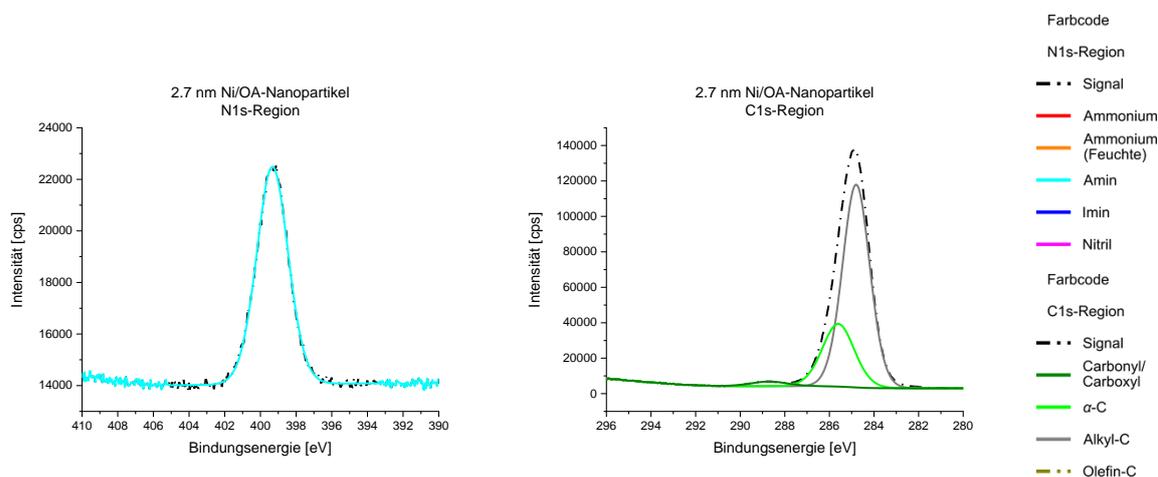


Abbildung 123: XPS-Daten von 2.7 nm Ni/OA-Nanopartikel auf einem Siliziumträger (Teil 2). Abgebildet sind die N1s-Region (links) und die C1s-Region (rechts). Folgende Messparameter sind zu nennen: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s), 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Die Ladungskorrektur geschah mit Hilfe des intensivsten Signals des C1s-Bereichs auf 284.8 eV.

Tabelle 48: Bindungsenergien der XPS-Signale von 2.7 nm Ni/OA-Nanopartikel.

| Name  | Position [eV]       |                |       |       |
|-------|---------------------|----------------|-------|-------|
|       | Ni2p <sub>3/2</sub> | Ni3p           | N1s   | C1s   |
| Ni/OA | 852.2               |                |       | 284.8 |
|       | 555.8               | Nicht bestimmt | 399.3 | 285.6 |
|       | 860.6 (Satellit)    |                |       | 288.7 |

### 9.2.4. Analyse der bimetallicen PtNi-Nanopartikel

Durch Anwendung der Synthesevorschrift für Vorschrift a konnten Nanopartikel aus der Reaktionslösung gefällt und eine Analyse der gereinigten Nanopartikel durchgeführt werden. Abbildung 124 zeigt die die Resultate der elektronenmikroskopischen Untersuchung dieser. Mit  $2.7 \pm 0.6$  nm besitzen die Nanopartikel nach dem Wachstumsprozess denselben Durchmesser, wie vor dem Wachstumsschritt ( $2.7 \pm 0.4$  nm, Abbildung 121). Durch die Anlagerung zusätzlicher Metallmonomere wäre eine Zunahme des Partikeldurchmessers zu erwarten gewesen. Die XPS-Resultate (Abbildung 125) zeigen die Ursache für das Ausbleiben dieses Effektes.

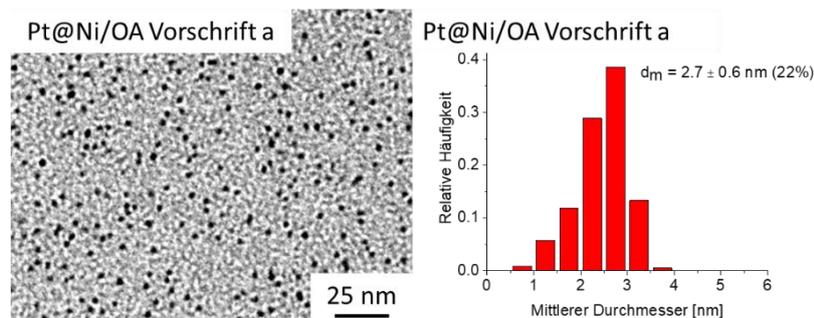


Abbildung 124: Nanopartikel nach Synthesevorschrift „Vorschrift a“ für PtNi-Nanopartikel. Die TEM-Aufnahme wurde unter Verwendung des Zeiss EM 900N bei 140000-facher Vergrößerung angefertigt. Für die statistische Größenauswertung wurden 1380 Nanopartikel untersucht.

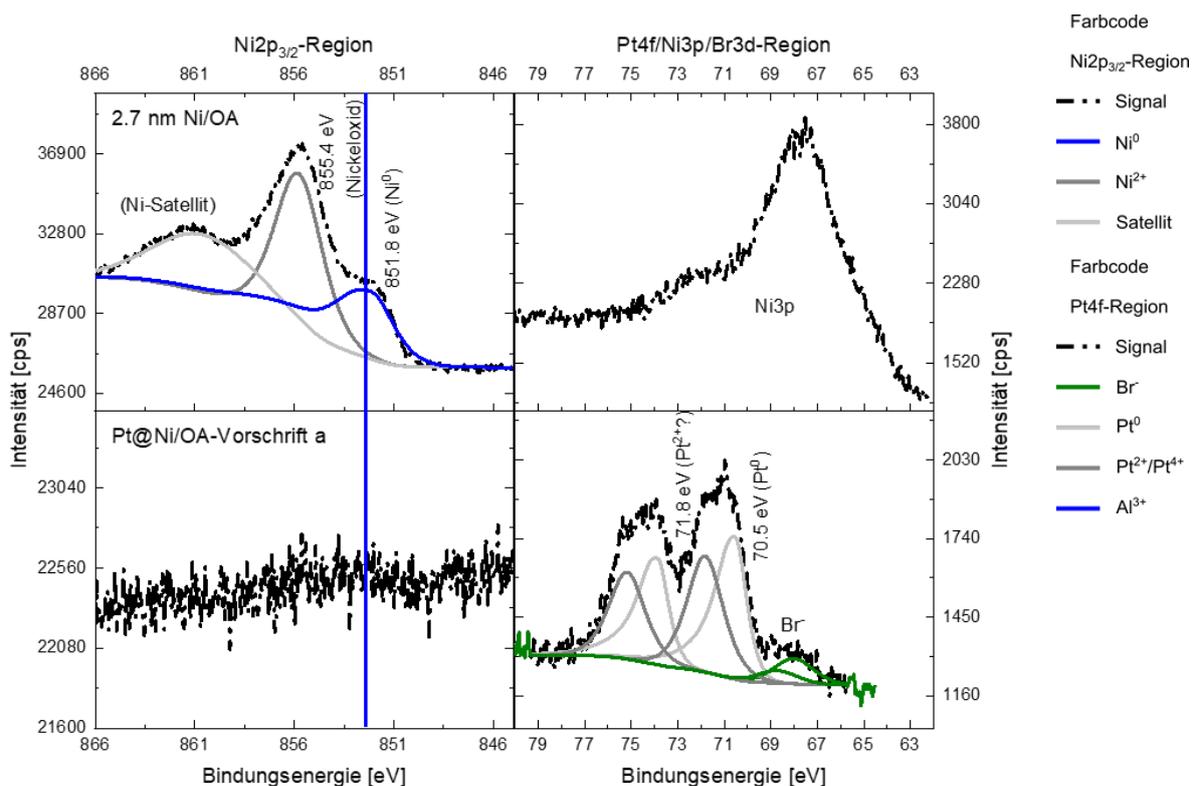


Abbildung 125: XPS-Daten der 2.7 nm Ni/OA-Nanopartikel aus Kapitel 9.2.3 (oben) und der Pt@Ni/OA-Nanopartikel nach Vorschrift a (unten). Gezeigt sind die Daten der Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>- (links) und der Pt4f/Ni3p/Br3d-Region (rechts). Die Messung wurde mit folgenden Parametern durchgeführt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 15 Scans (Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>) bzw. 10 Scans (Pt4f), 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C1s-Bereichs mit 284.8 eV verwendet (nicht gezeigt).

Während Abbildung 125 oben die Spektren der Ni/OA-Keimpartikel mit ausgeprägten Signalen von Ni<sup>0</sup> und Nickeloxid der Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (Signalaufspaltung  $\sim 17.2 \text{ eV}$ )<sup>[225]</sup> und der Ni3p-Orbitale (Signalaufspaltung  $\sim 1.8 \text{ eV}$ )<sup>[225]</sup> zeigt, verhält es sich bei den Spektren der Pt@Ni/OA-Nanopartikel anders. Hier werden lediglich Signale von metallischem Pt<sup>0</sup> (70.5 eV) und oxidiertem Pt (71.8 eV, vermutlich Pt<sup>2+</sup>) sowie vom Bromidrückstand der Reaktion detektiert.<sup>[48,111]</sup> Durch die Zugabe der Platinvorstufe wurde nicht nur das Reduktionsmittel sondern auch das Nickel oxidiert. Dieses hat sich während der Reaktion oder während des Fällens mit Ethanol erneut

vollständig gelöst. Folglich ist Vorschrift a nicht geeignet, um bimetallische Pt@Ni/OA-Nanopartikel herzustellen.

Um die Reoxidation des Nickels zu verhindern, wurde für Vorschrift b die Reaktionsvorlage mit einem großen Überschuss an zusätzlichem Reduktionsmittel TBAB versetzt. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme dieser Partikel ist in Abbildung 126 gezeigt.

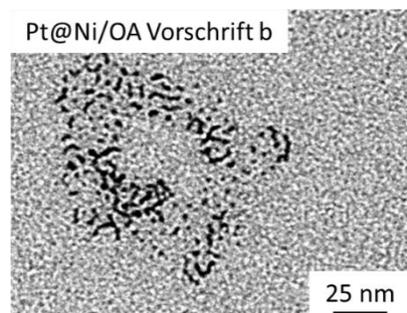


Abbildung 126: Aufnahme der Nanopartikel hergestellt nach „Vorschrift b“ für die Synthese von Pt@Ni/OA-Nanopartikel mit Überschuss an Reduktionsmittel. Hierfür eingesetzt wurde ein Zeiss EM 900N TEM bei 140000-facher Vergrößerung.

Die hohe Menge an TBAB hat zu einer dendritischen Struktur der Nanopartikel geführt. Wie *Mohrhusen* und *Osmić* beschreiben, können auch das TBAB und seine Oxidationsprodukte zu einer Stabilisierung der Nanopartikel beitragen.<sup>[36]</sup> Diese verhindert ein Aneinanderlagern der Nanopartikel weitaus ineffizienter, als OA oder DDA, wodurch die Verästelung der Nanodrähte resultiert.<sup>[36]</sup>

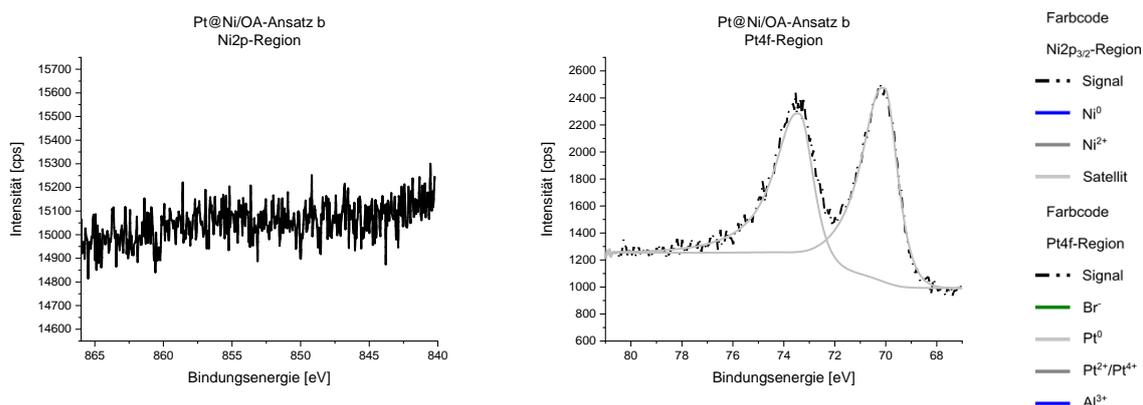


Abbildung 127: XPS-Daten von Pt@Ni/OA-Nanopartikeln nach Vorschrift b. Die Spektren der Ni $2p_{3/2}$ -Region (links) und der Pt $4f$ -Region (rechts) der Partikel werden hier gezeigt. Letztere Region überschneidet sich mit dem Bereich der Bindungsenergien von Ni $3p$ -Orbitalen, sofern Nickel vorliegt. Die Messparameter sind: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 15 Scans (Ni $2p_{3/2}$ ) bzw. 10 Scans (Pt $4f$ ), 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C $1s$ -Bereichs mit 284.8 eV verwendet (Abbildung 123).

Die XPS-Analyse dieser Nanopartikel (Abbildung 127) weist erneut keinerlei Nickel in den Partikeln auf. Durch das TBAB war es jedoch aber zumindest möglich, das Auftreten oxidierten Platins zu verhindern.

In einer weiteren Variation der Synthese nach Vorschrift c wurde nun neben TBAB auch zusätzliches OA in die Reaktionsvorlage gegeben, um den Beitrag des OA bei der Stabilisierung der Nanopartikel zu erhöhen. Abbildung 128 (links und mittig) zeigt die so erhaltenen Nanopartikel und deren Größenhistogramm. Mit einem Durchmesser von  $2.3 \pm 0.8$  nm sind diese durchschnittlich kleiner als die Keimpartikel. Mittels EDX-Analyse konnte für die so hergestellten Nanopartikel ein Anteil von ca. 12.5 at.% Nickel am bimetallicen Metallkern der Nanopartikel ausgemacht werden. Eine zusätzliche thermische Reifung der Nanopartikel (Abbildung 128, rechts) führt erneut zu einer Destabilisierung der quasisphärischen Partikel.

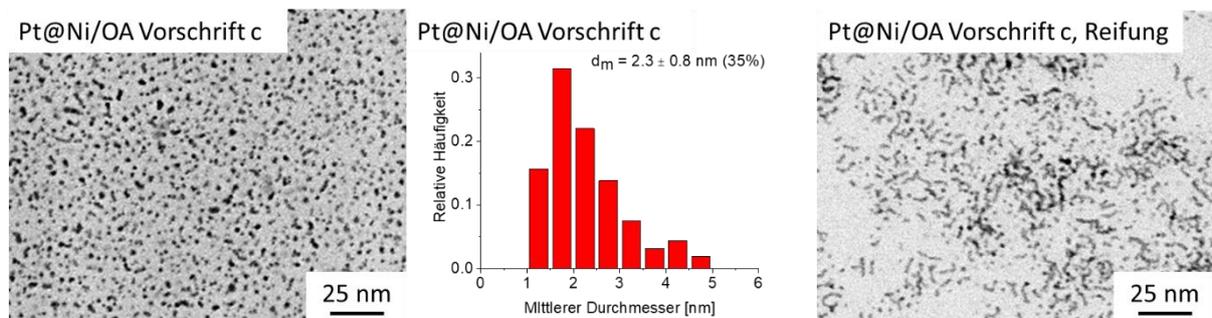


Abbildung 128: STEM-Aufnahmen (*Jeol JEM2100F*) der Pt@Ni/OA-Nanopartikel, die nach Vorschrift c hergestellt wurden vor der Reifung (400000-fache Vergrößerung, links) und nach der Reifung (250000-fache Vergrößerung, rechts). Mittig ist das Größenhistogramm der Nanopartikel nach Vorschrift c ohne nachgeschalteten Reifungsschritt mit 159 ausgewerteten Teilchen dargestellt.

### 9.3. IR-spektroskopische Referenzdaten für Amine aus der Literatur

In diesem Kapitel sollen IR-Daten für unterschiedliche Amine und ihrer Derivate auf Pt(111)-Oberflächen zusammengefasst werden.

#### Ethylamin

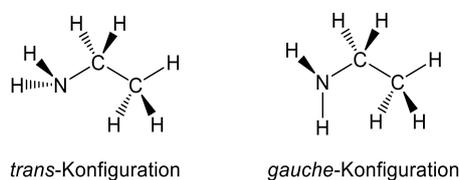


Abbildung 129: Unterschiedliche Konfigurationen von Ethylamin in flüssigem Krypton (128 K bis 218 K).<sup>[226]</sup>

Tabelle 49: Schwingungsfrequenzen von Ethylamin in flüssigem Krypton (128 K bis 218 K) und auf Pt(111)-Oberflächen aus der Literatur.<sup>[132,226]</sup>

| Schwingungsmode               | In Krypton <i>trans</i> -Konfiguration in cm <sup>-1</sup> | In Krypton <i>gauche</i> -Konfiguration in cm <sup>-1</sup> | auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------|--|---|---------------------------------|
| NH <sub>2</sub> wag           | 795  | 777   | -                               |
| CCN sym. stretch              | 881  | 891   | -                               |
| CCN asym. stretch             | 1052   | 1082  | 1038                            |
| CH <sub>3</sub> rock          | 1116   | 1116  | 1145                            |
| CH <sub>2</sub> wag           | 1347   | 1395  | 1344                            |
| CH <sub>3</sub> sym. def.     | 1374   | 1374  | 1383                            |
| CH <sub>3</sub> asym. def.    | 1453   | 1467  | 1450                            |
| NH <sub>2</sub> scis.         | 1620   | 1620  | -                               |
| CH <sub>2</sub> sym. stretch  | 2813   | 2842  | 2828                            |
| CH <sub>3</sub> sym. stretch  | 2874   | 2874  | 2879                            |
| CH <sub>2</sub> asym. stretch | 2929   | 2929  | 2939                            |
| CH <sub>3</sub> asym. stretch | 2962   | 2977  | 2973                            |
| NH <sub>2</sub> asym. stretch | 3331   | 3331  | -                               |

#### Aminovinyliden und Aminoethynyl

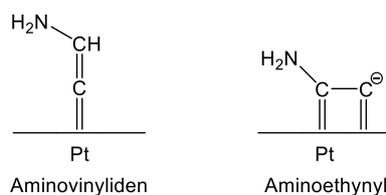


Abbildung 130: Adsorbatstrukturen von Aminovinyliden und Aminoethynyl auf Pt(111)-Oberflächen.<sup>[226]</sup>

Tabelle 50: Schwingungsfrequenzen von Aminovinyliden (links) und Aminoethynyl auf Pt(111)-Oberflächen aus der Literatur.<sup>[132]</sup>

| Schwingungsmode                         | auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] | Schwingungsmode               | auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] |
|---|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| NH bend. + CCN asym. stretch + CH bend. | 1275                            | CN stretch                    | 1413                            |
| CCN asym. stretch + CH bend. + NH bend. | 1461                            | NH <sub>2</sub> scis.         | 1578                            |
| NH <sub>2</sub> scis.                   | 1593                            | NH <sub>2</sub> sym. stretch  | 3427                            |
| CH stretch                              | 2939                            | NH <sub>2</sub> asym. stretch | 3494                            |
| NH <sub>2</sub> sym. stretch            | 3430                            |                               |                                 |
| NH <sub>2</sub> asym. stretch           | 3479                            |                               |                                 |

### Ethylendiamin

Tabelle 51: Literaturdaten zu Ethylendiamin gemessen mit RAIRS bei 85 K (300 K nahezu identisch).<sup>[134]</sup>

| Schwingungsmode               | auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------|---------------------------------|
| CN stretch                    | 1054                            |
| NH <sub>2</sub> twist         | 1115                            |
| CH <sub>3</sub> sym. stretch  | 2862                            |
| CH <sub>2</sub> asym. stretch | 2932                            |

### Diaminoethylen und Aminomethylidyn

Tabelle 52: RAIRS-Daten von Diaminoethylen und Aminomethylidyn aus der Literatur.<sup>[134]</sup>

| Schwingungsmode         | Diaminoethylen auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] | Aminomethylidyn auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------|--|---|
| NH <sub>2</sub> twist   | 1176   | -   |
| CN stretch              | 1425   | 1323  |
| NH <sub>2</sub> scis.   | 1600   | 1566  |
| NH <sub>2</sub> stretch | 3344   | 3370  |

### Dimethylamin

Tabelle 53: Schwingungsfrequenzen von Dimethylamin in der Gasphase und auf Pt(111)-Oberflächen bei 85 K.<sup>[137,227]</sup>

| Schwingungsmode            | Dimethylamin in der Gasphase [cm <sup>-1</sup> ] | Dimethylamin auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] |
|----------------------------|--|--|
| NH <sub>2</sub> def.       | 735  | 887  |
| CN sym. stretch            | 925, 930   | 999  |
| CN asym. stretch           | 1022   | 1019   |
| CH <sub>3</sub> rock       | 1145, 1158, 1240                                 | 1190   |
| CH <sub>3</sub> sym. def.  | 1445   | -  |
| CH <sub>3</sub> asym. def. | 1441, 1463, 1467, 1485                           | 1451   |
| CH stretch                 | 2791, 2836, 2936, 2955, 2962, 2982               | 2760, 2807, 2870, 2893, 2930                 |
| NH <sub>2</sub> stretch    | 3368, 3374                                       | -  |

**N-Methylaniline**Tabelle 54: Schwingungsfrequenzen von NMA in der Flüssigphase und auf Pt(111)-Oberflächen bei 85 K.<sup>[136]</sup>

| Schwingungsmode               | NMA in der Flüssigphase [cm <sup>-1</sup> ] | NMA auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------|---|-------------------------------------|
| CH bending out of plane       | 865   |                                     |
| Ring breathing                | 990   |                                     |
| NH bending out of plane       | 1020  |                                     |
| CH bend. in plane             | 1020, 1070, 1150, 1180, 1260                |                                     |
| CN stretch                    | 1335  |                                     |
| CH <sub>3</sub> sym. def.     | 1375  |                                     |
| CH <sub>3</sub> asym. def.    | 1450  |                                     |
| CC ring stretch               | 1320, 1420, 1470, 1520, 1600                | 1402, 1532, 1605                    |
| NH bend. in plane             | 1620  |                                     |
| CH <sub>3</sub> sym. stretch  | 2815  |                                     |
| CH <sub>3</sub> asym. stretch | 2980, 2930                                  | 2938                                |
| CH stretch                    | 3020, 3058, 3080                            | 3010                                |
| NH stretch                    | 3400  |                                     |

**Dodecahydro-N-ethylcarbazol (H<sub>12</sub>-NEC)**Tabelle 55: RAIRS-Daten von H<sub>12</sub>-NEC auf Pt(111)-Oberflächen bei 100 K.<sup>[142]</sup>

| Schwingungsmode               | auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] |
|-------------------------------|---------------------------------|
| CH <sub>2</sub> def.          | 1450                            |
| C=C stretch                   | 1542                            |
| CH stretch                    | 2791                            |
| CH <sub>2</sub> sym. stretch  | 2851                            |
| CH <sub>2</sub> asym. stretch | 2930                            |
| CH <sub>3</sub> asym. stretch | 2963                            |

**N-Azopropan**Tabelle 56: RAIRS von N-Azopropan bei 95 K Propionitril und Propylamin zwischen 175 K und 250 K auf Pt(111)-Oberflächen.<sup>[147]</sup>

| Schwingungsmode                    | N-Azopropan Monolage auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] | Propionitril auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] | Propylamin auf Pt(111) [cm <sup>-1</sup> ] |
|------------------------------------|--|--|--|
| CH <sub>3</sub> rock. + CC stretch | 897, 910   | 1005, 1077                                   | 979, 1128                                  |
| CN stretch                         | -  | 2247   | 1081                                       |
| α-CH <sub>2</sub> wag.             | 1234   | 1318   | 1296                                       |
| β-CH <sub>2</sub> twist            | 1268   | -  | -  |
| β-CH <sub>2</sub> wag.             | 1313, 1333   | -  | -  |
| CH <sub>3</sub> sym. def.          | 1381   | 1385   | 1379                                       |
| CH <sub>2</sub> def.               | -  | 1429   | -  |
| β-CH <sub>2</sub> scis.            | 1437   | -  | -  |
| CH <sub>3</sub> asym. def.         | 1464   | 1465   | 1462                                       |
| NN stretch                         | 1503   | -  | -  |
| NH <sub>2</sub> scis.              | -  | -  | 1621                                       |
| β-CH <sub>2</sub> sym. stretch     | 2848   | -  | -  |
| CH <sub>3</sub> sym. stretch       | 2870, 2878   | 2893   | 2873                                       |
| β-CH <sub>2</sub> asym. stretch    | 2913   | -  | -  |
| CH <sub>2</sub> stretch            | 2939   | 2954   | 2933                                       |
| CH <sub>3</sub> asym. stretch      | 2965   | 2996   | 2963                                       |

## 9.4. Trihexylamin auf einem Siliziumträger und einem 90 nm Platinfilm

Trihexylamin wurde analog zu den im Vorfeld beschriebenen Untersuchungen (Kapitel 5.1.1) auf einem Siliziumträger und einem 90 nm Platinfilm aufgebracht und vermessen. Die XPS-Daten zeigen jedoch einen sehr hohen Feuchtigkeitsgehalt in diesem Film. Ursache dafür ist wahrscheinlich die Lagerung im Kühlschrank mit beschädigter Versiegelung des Gebindes.

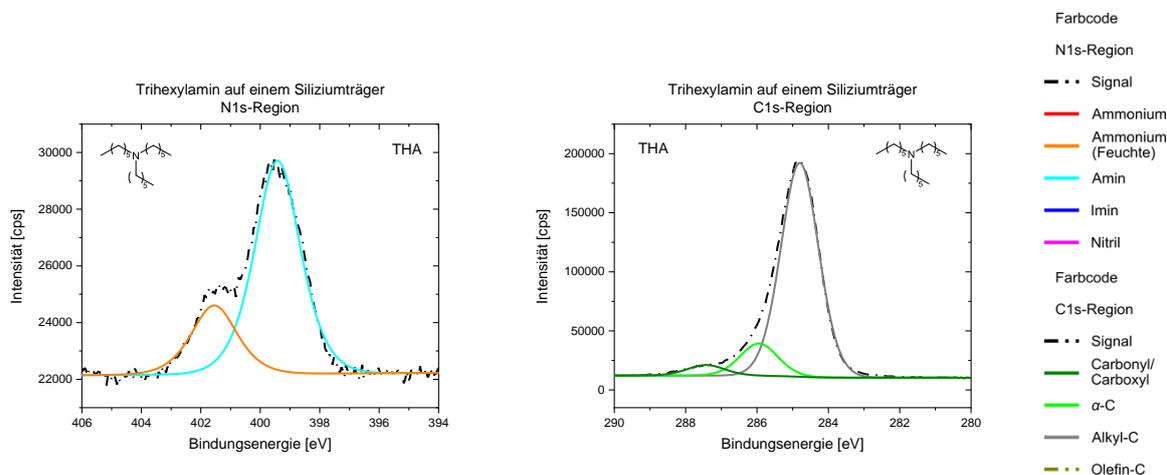


Abbildung 131: XPS-Daten von Trihexylamin (THA) auf einem Siliziumwafer. Dieser wurde analog zu Kapitel 4.1 beschichtet. Anschließend erfolgte die Messung im XPS mit monochromatischer Al-K $\alpha$ -Strahlung. Weiterhin wurde ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer Energieschrittweite von 0.05 eV verwendet. Für das N1s-Spektrum wurden 10 Scans und für das C1s-Spektrum 2 Scans durchgeführt. Die Ladungskorrektur erfolgte über das C1s-Signal der Kohlenstoffkette von DDAB aus der gleichen Messreihe (Abbildung 42 und Tabelle 23) bei 284.8 eV. Ausgehend davon wurde für die gesamte Messreihe die Position des Si2p $_{3/2}$  bei 99.0 eV (Lage im Falle der korrigierten DDAB-Probe) korrigiert.

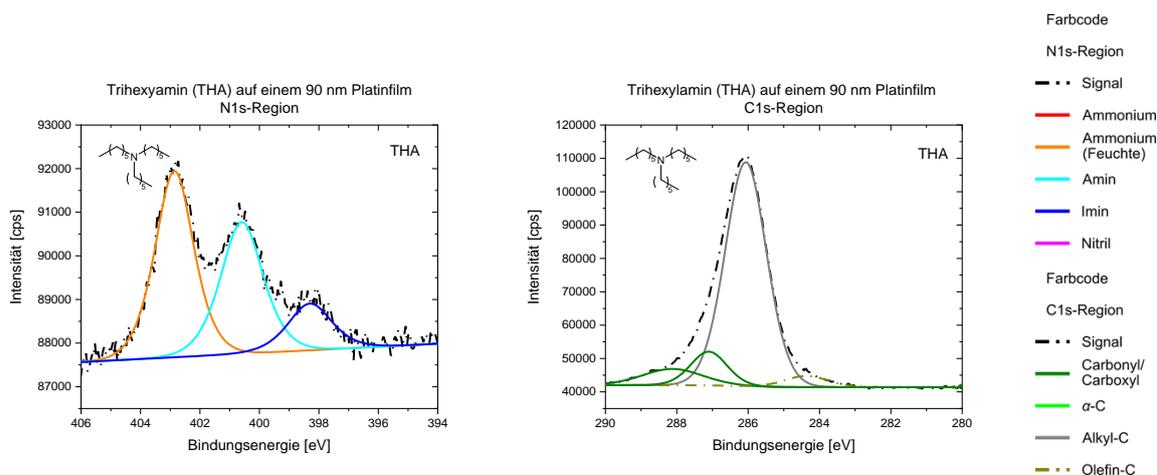


Abbildung 132: XPS-Daten im Bereich der N1s- und C1s-Signale von Trihexylamin (THA) auf einem 90 nm Platinfilm. Für die Messung wurde monochromatische Al-K $\alpha$ -Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 25 Scans (N1s) bzw. 5 Scans (C1s) verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f $_{7/2}$  bei 71.0 eV korrigiert.

Tabelle 57: Signalpositionen in den N1s- und C1s-Detailspektren von THA auf einem Siliziumwafer.

| Verbindung | Signalposition [eV] |                     |
|------------|---------------------|---------------------|
|            | N1s                 | C1s                 |
| THA        | 399.4, 401.5        | 284.8, 285.9, 287.4 |

Tabelle 58: Bindungsenergien und Flächen von Trihexylamin im Bereich des N1s-Spektrums.

| Name | Position [eV] |       |       | Fläche [eV·cps] |        |        | Gesamtfläche |
|------|---------------|-------|-------|-----------------|--------|--------|--------------|
|      | Ammonium      | Amin  | Imin  | Ammonium        | Amin   | Imin   |              |
| THA  | 402.9         | 400.6 | 398.3 | 7367.9          | 5712.5 | 2088.8 | 15169.2      |

Tabelle 59: Bindungsenergien und Flächen von Trihexylamin (THA) im Bereich des C1s-Spektrums.

| Name | Position [eV] |       |                    | Fläche [eV·cps] |         |                    |                    | Gesamtfläche |
|------|---------------|-------|--------------------|-----------------|---------|--------------------|--------------------|--------------|
|      | CO            | C-N   | sp <sup>3</sup> -C | CO              | C-N     | sp <sup>3</sup> -C | sp <sup>2</sup> -C |              |
| THA  | 288.1 & 287.1 | 286.1 | 284.4              | 10425.5         | 13160.3 | 99189.3            | 5183.0             | 127958.1     |

## 9.5. TGA-Messungen von DDAB und DDA (Fremddaten)

TGA-Messungen von DDAB und DDA wurden von *Pascal Buhani* durchgeführt und dankbarerweise für die Diskussion der XPS-Ergebnisse zur Verfügung gestellt.

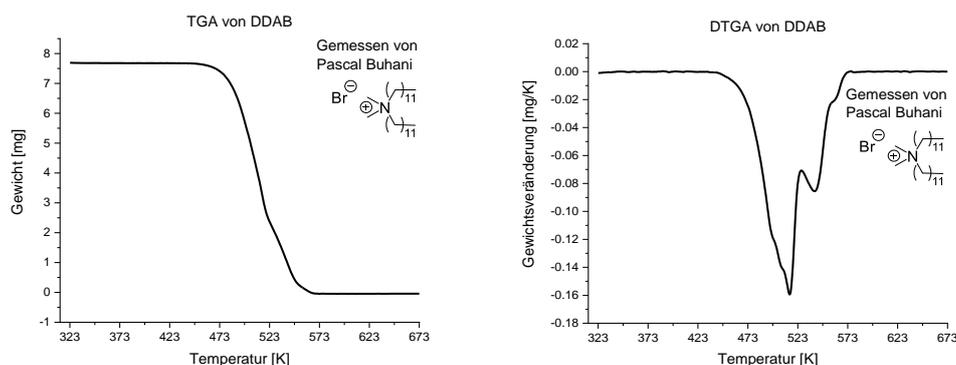


Abbildung 133: TGA- und DTGA-Messungen (Mettler-Toledo TGA SDTA851) von DDAB durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt von *Pascal Buhani*. Heizrate: 10 K/min, Spülgasrate (N<sub>2</sub>): 20 ml/min.

Abbildung 133 zeigt die Daten der TGA-Untersuchung von DDAB. Auffallend ist ein mehrstufiger Prozess, mit den höchsten Gewichtsverlusten bei 515 K. Insgesamt können Minima in der DTGA bei 499 K, 508 K, 515 K, 540 K und 559 K ausgemacht werden. Es wird davon ausgegangen, dass durch thermische Zersetzung von DDAB-Alkylbromide und Amine gebildet werden.<sup>[228]</sup> Je nachdem, ob Brommethan ( $T_S = 277$  K)<sup>[229]</sup> oder Bromdodecan ( $T_S = 549$  K)<sup>[230]</sup> gebildet wird, besitzen die Zersetzungsprodukte (*N,N*-Dimethyldodecylamin,  $T_F = 386$  K;<sup>[231]</sup> *N*-Methyldidodecylamine, keine Daten verfügbar) unterschiedliche Siede- und weitere Zersetzungstemperaturen. Zum jetzigen Zeitpunkt wird angenommen, dass diese Prozesse für die unterschiedlichen Abbaustufen von DDAB verantwortlich sind.<sup>[232]</sup>

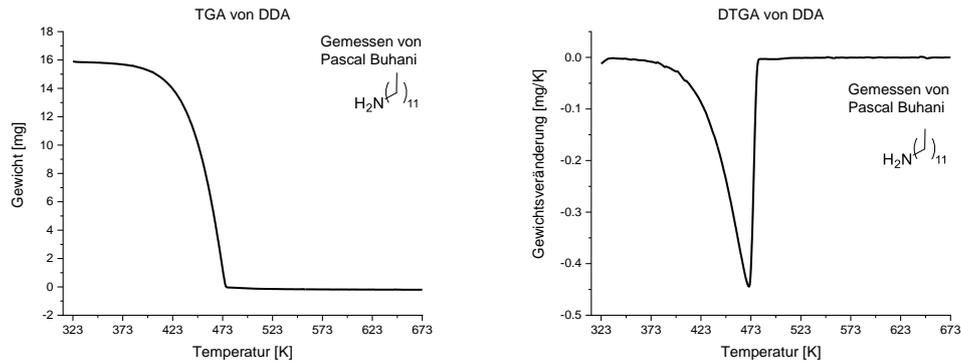


Abbildung 134: TGA- und DTGA-Messungen (Mettler-Toledo TGA SDTA851) von DDA durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt von *Pascal Buhani*. Heizrate: 10 K/min, Spülgasrate (N<sub>2</sub>): 20 ml/min.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung von DDA (Abbildung 134) zeigen eine Siedetemperatur von 462 K ohne stufenweise Zersetzung.

### 9.6. Zusätzliche XPS-Daten zu DDA auf einem 90 nm Platinfilm – Pt4f-Daten

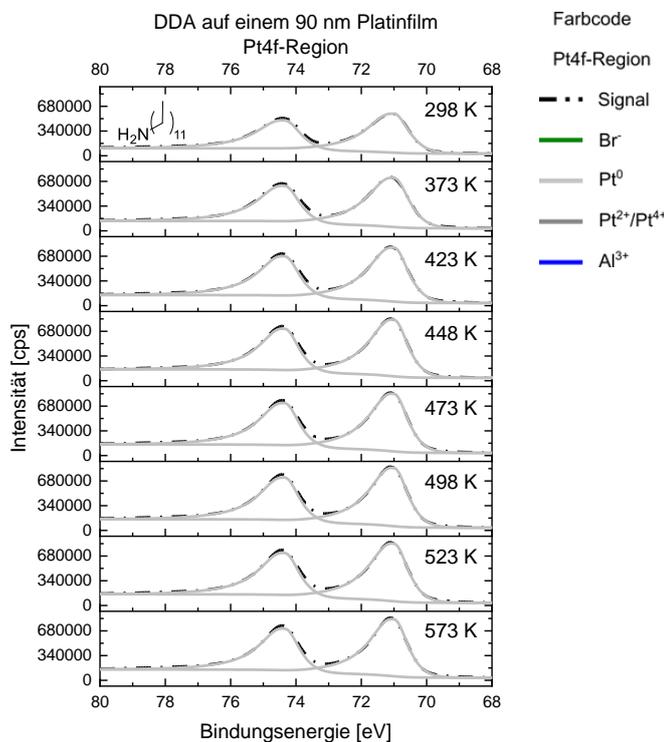


Abbildung 135: Heizserie von DDA auf einem 90 nm Platinfilm, Pt4f-Region. Für die Messung wurde monochromatische Al-K<sub>α</sub>-Strahlung und ein hemisphärischer Halbschalenanalysator mit einer Passenergie von 40 eV, einer Verweilzeit von 100 ms pro Messpunkt, einer Energieschrittweite von 0.05 eV und 5 Scans verwendet. Weiterhin wurde eine argongestützte Ladungskompensation durchgeführt. Für die Heizschritte wurde der Film im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die Endtemperatur erhitzt. Die Spektren wurden dann nach 15-minütigem Abkühlen aufgenommen. Alle Spektren wurden auf das Signal vom Pt4f<sub>7/2</sub> bei 71.0 eV korrigiert. Diese Spektren der Platinoberfläche sind repräsentativ für alle vermessenen Platinfilme aller Heizserien.

## 9.7. Zusätzliche XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[70]</sup>

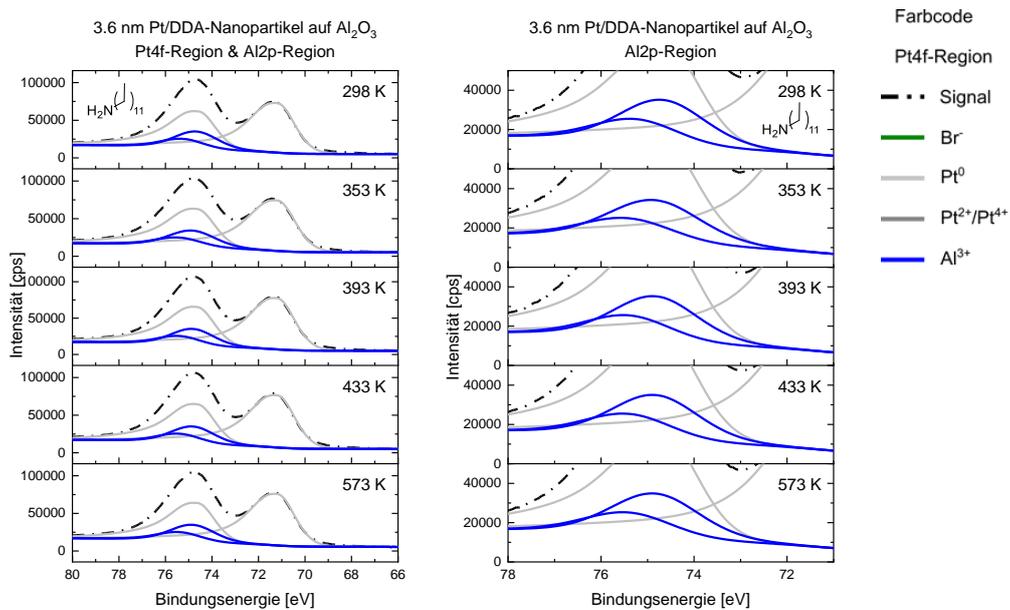


Abbildung 136: XPS-Spektren von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Pt4f- und Al2p-Region (links) und in einem vergrößerten Ausschnitt der Al2p-Region zur besseren Visualisierung der Al2p-Signale (rechts). Die Daten wurden mit monochromatischer Aluminiumquelle bei einer Passenergie von 40 eV, gemittelt über 10 Scans und bei einer Verweildauer pro Messpunkt von 100 ms aufgenommen. Für eine hohe Datenqualität wurde eine argonunterstützte Ladungskompensation eingesetzt und die Signale auf das C1s-Signal der DDA-Alkylkette bei 284.8 eV korrigiert. Für die Heizschritte wurde die Probe im Vakuum ( $p < 1 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 15 min auf die entsprechende Temperatur geheizt und nach 15-minütigem Abkühlen die Messung gestartet.

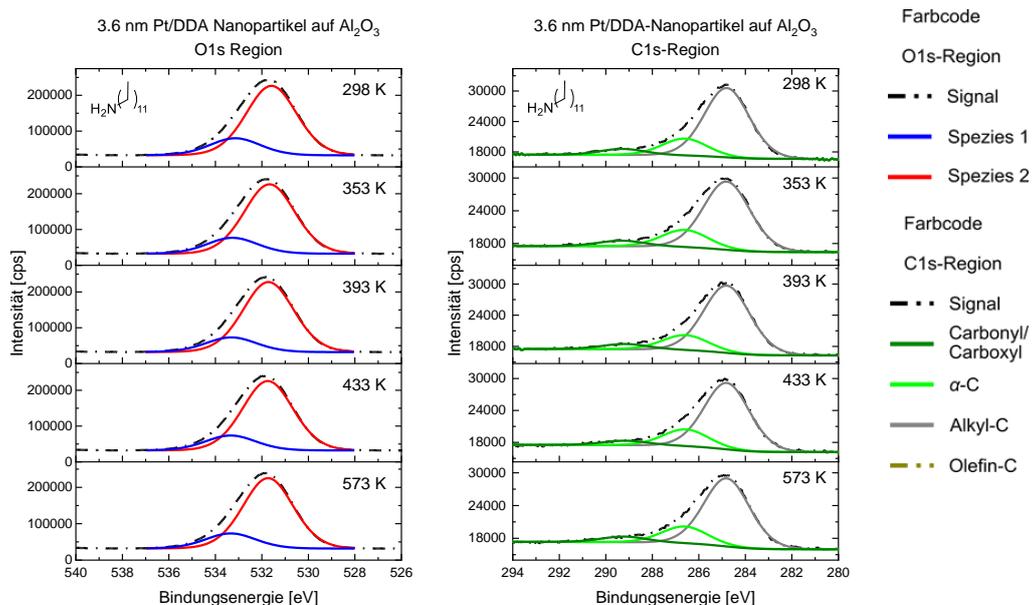


Abbildung 137: Zusätzliche XPS-Spektren von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der O1s- und C1s-Region. Diese wurden mit denselben Messparametern aufgezeichnet, wie die Spektren in Abbildung 136 (bei 10 eV Passenergie und 5 Scans (O1s) bzw. 10 Scans (C1s)).

## 9. Anhang

---

Tabelle 60: Signalpositionen der XPS-Spektren von 3.6 nm Pt/DDA auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Messparameter sind in Abbildung 95, Abbildung 136 und Abbildung 137 auffindbar.

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |          |                        |                     | Signalfäche [eV·cps] |
|-------|----------------------|----------|------------------------|---------------------|----------------------|
|       | Pt4f <sub>7/2</sub>  | O1s (OH) | O1s (O <sup>2-</sup> ) | Al2p <sub>3/2</sub> | C1s (C-C)            |
| 298   | 71.2                 | 533.1    | 531.6                  | 74.7                | 33696.6              |
| 353   | 71.1                 | 533.3    | 531.7                  | 74.8                | 31948.1              |
| 393   | 71.2                 | 533.3    | 531.7                  | 74.8                | 32751.5              |
| 433   | 71.2                 | 533.3    | 531.7                  | 74.8                | 30963.2              |
| 573   | 71.2                 | 533.3    | 531.7                  | 74.8                | 31388.5              |

9.8. Relevante CO-Banden in den DRIFTS-Untersuchungen<sup>[70]</sup>

Tabelle 61: Übersicht der DRIFTS-Banden von Bedeutung für CO auf den untersuchten Katalysatoren. Die Partikeloberfläche wurde vor den Messungen mit CO abgesättigt (10 % CO in Ar, Flussrate 100 sccm) und anschließend mit Argon gespült. Die Spektren wurden während einer Heizrampe von 10 K/min bis 573 K aufgenommen.

| Probe   | T [K]              | Wellenzahl der CO-Adsorptionplätze [cm <sup>-1</sup> ] |                  |                    |                    |                     |
|---|--------------------|--|------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
|   |                    | Trägermaterial   | Pt <sup>+n</sup> | WC-Pt <sup>0</sup> | UC-Pt <sup>0</sup> | HUC-Pt <sup>0</sup> |
| 3.7 nm<br>Pt/DDA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 313                | 2240, 2164   | -                | -                  | 2062               | 2037                |
|   | 353                | 2240, 2163   | -                | -                  | 2059               | 2032                |
|   | 393                | 2239, 2164   | -                | -                  | 2059               | 2032                |
|   | 433                | 2240   | -                | 2070               | 2048               | 2017                |
|   | 573                | -  | -                | -                  | -                  | -                   |
|   | 313 (nach dem TPD) | -  | -                | 2092               | 2080               | -                   |
| 1.4 nm<br>Pt/DDA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 313                | 2240, 2163   | -                | -                  | 2053               | 2023                |
|   | 353                | 2239, 2162   | -                | -                  | -                  | 2015                |
|   | 393                | 2240   | -                | -                  | -                  | 1989                |
|   | 433                | -  | -                | -                  | -                  | 1983                |
|   | 573                | -  | -                | -                  | -                  | -                   |
|   | 313 (nach dem TPD) | -  | -                | 2082               | 2067               | 2037                |
| 3.4 nm<br>Pt/DDA/ZnO                            | 313                | 2204   | -                | -                  | 2057               | 2031                |
|   | 353                | 2203   | -                | -                  | 2047               | 2021                |
|   | 393                | 2202   | -                | 2078               | -                  | 1997                |
|   | 433                | 2201   | -                | 2074               | -                  | 1993                |
|   | 573                | -  | -                | -                  | -                  | -                   |
|   | 313 (nach dem TPD) | -  | -                | 2085               | 2064               | 2023                |
| 1.4 nm<br>Pt/DDA/ZnO                            | 313                | 2203   | -                | -                  | 2053               | 2025                |
|   | 353                | 2202   | -                | -                  | 2043               | 2012                |
|   | 393                | 2201   | -                | -                  | 2086               | 1986                |
|   | 433                | 2199   | -                | -                  | 2076               | 1976                |
|   | 573                | -  | -                | -                  | -                  | -                   |
|   | 313 (nach dem TPD) | -  | -                | 2080               | 2062               | 2028                |
| 3.7 nm<br>Pt/DDA/TiO <sub>2</sub>               | 313                | -  | -                | -                  | 2062               | 2038                |
|   | 353                | -  | -                | 2078               | 2058               | 2041                |
|   | 393                | -  | -                | 2077               | 2056               | 2039                |
|   | 433                | -  | -                | 2066               | 2064               | 2001                |
|   | 573                | -  | -                | 2007               | -                  | -                   |
|   | 313 (nach dem TPD) | -  | 2118             | 2090               | 2074               | 2049                |
| 1.4 nm<br>Pt/DDA/TiO <sub>2</sub>               | 313                | -  | -                | -                  | 2054               | 2035                |
|   | 353                | -  | -                | 2077               | 2050               | 2024                |
|   | 393                | -  | -                | -                  | 2072               | 2009                |
|   | 433                | -  | -                | -                  | 2072               | 2006                |
|   | 573                | -  | -                | 2072               | -                  | -                   |
|   | 313 (nach dem TPD) | -  | 2117             | 2081               | 2064               | 2043                |

## 9.9. Zusätzliche XPS-Daten von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO auf ZnO<sup>[70]</sup>

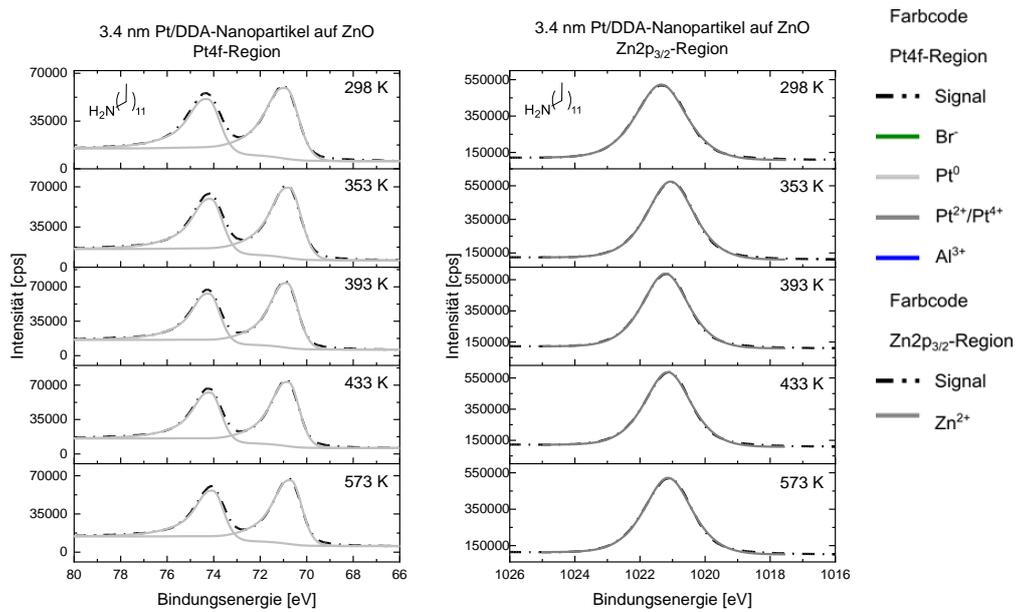


Abbildung 138: XPS-Daten von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO in der Pt4f-Region (links) und Zn2p<sub>3/2</sub>-Region (rechts). Die Daten wurden unter Verwendung einer monochromatischen Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans (Pt4f) bzw. 5 Scans (Zn2p), einer Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer argongestützten Ladungskompensation aufgenommen. Die Ladungskorrektur geschah an dem größten Signal des C1s-Spektrums bei 284.8 eV, das von der Kohlenwasserstoffkette des DDA stammt.

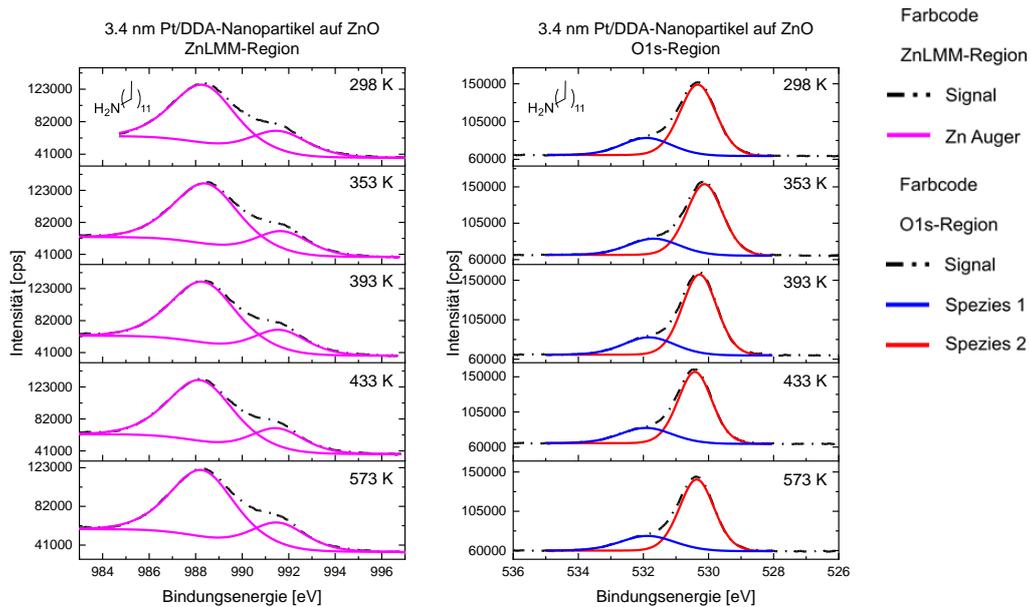


Abbildung 139: Weitere XPS-Daten von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO in der ZnLMM-Region (links) und O1s-Region (rechts). Auch diese Daten wurden unter Verwendung einer monochromatischen Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 5 Scans, einer Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer argongestützten Ladungskompensation aufgenommen. Die Ladungskorrektur geschah an dem größten Signal des C1s-Spektrums bei 284.8 eV, das von der Kohlenwasserstoffkette des DDA stammt.

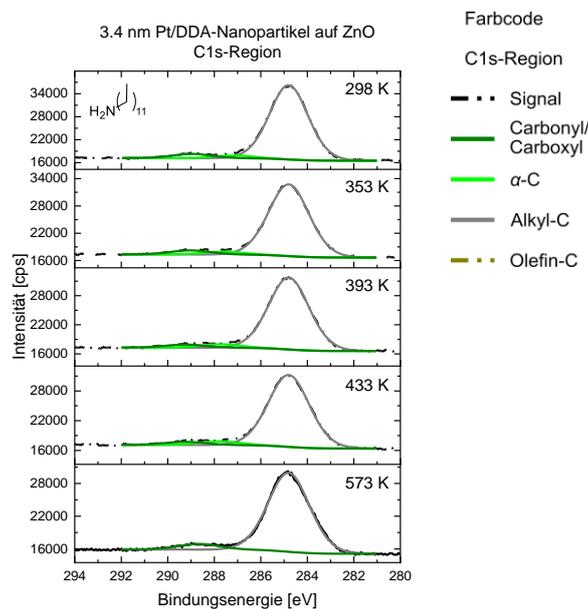


Abbildung 140: Weitere XPS-Daten von 3.4 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf ZnO in der C1s-Region. Auch hier wurden die Daten unter Verwendung einer monochromatischen Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans, einer Messzeit von 100 ms pro Messpunkt und einer argongestützten Ladungskompensation aufgenommen. Die Ladungskorrektur geschah an dem größten Signal des Spektrums bei 284.8 eV, das von der Kohlenwasserstoffkette des DDA stammt.

Tabelle 62: Übersicht über die Signalpositionen der XPS-Spektren von 3.4 nm Pt/DDA auf ZnO. Die Messparameter sind in Abbildung 138, Abbildung 139 und Abbildung 140 auffindbar.

| T [K] | Bindungsenergie [eV] |                   |               |               |             |                           | Zn2p <sub>3/2</sub> ; LMM Auger<br>(in kinetischer Energie) |
|-------|----------------------|-------------------|---------------|---------------|-------------|---------------------------|---|
|       | Pt4f <sub>7/2</sub>  | N1s<br>(Ammonium) | N1s<br>(Amin) | N1s<br>(Imin) | O1s<br>(OH) | O1s<br>(O <sup>2-</sup> ) |   |
| 298   | 70.9                 | 401.7             | 399.5         | 397.8         | 531.9       | 530.3                     | 1021.3, 988.4   |
| 353   | 70.7                 | -                 | 399.2         | 397.6         | 531.7       | 530.1                     | 1021.1, 988.6   |
| 393   | 70.8                 | -                 | 399.2         | 397.6         | 531.8       | 530.3                     | 1021.2, 988.4   |
| 433   | 70.8                 | -                 | 399.2         | 397.6         | 531.9       | 530.4                     | 1021.1, 988.3   |
| 573   | 70.7                 | -                 | 399.2         | 397.6         | 531.9       | 530.4                     | 1021.1, 988.4   |

## 9.10. Zusätzliche XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub><sup>[70]</sup>

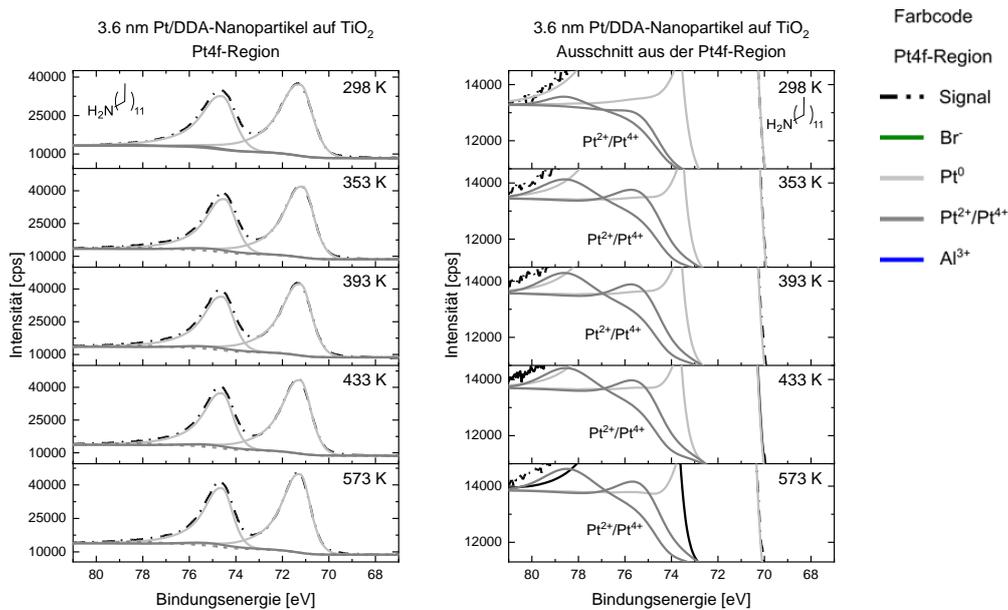


Abbildung 141: Zusätzliche XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> in der Pt4f-Region (links) und in einem vergrößerten Ausschnitt der Pt4f-Region (rechts). Die Messparameter lauten wie folgt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans, 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C1s-Bereichs mit 284.8 eV verwendet, das von der Alkylkette des DDA stammt. Zusätzlich zu den Pt<sup>0</sup>-Signalen wurde ein weiteres Duplett von oxidiertem Pt in die Spektren gelegt, um die Asymmetrie des Spektrums besser zu beschreiben. Diese Annahme ist allerdings nur eine Mutmaßung, da die Dupletts des oxidierten Platins nicht von signifikanter Intensität sind.

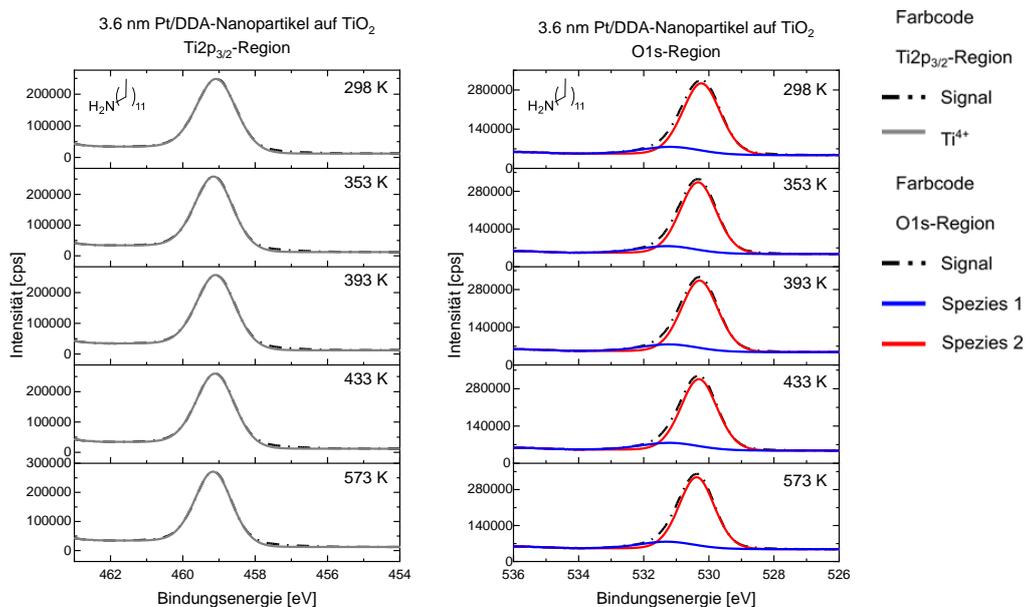


Abbildung 142: Weitere XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> in der Ti2p<sub>3/2</sub>-Region (links) und O1s-Region. Die Messparameter lauten wie folgt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 5 Scans, 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal des C1s-Bereichs mit 284.8 eV verwendet, das von der Alkylkette des DDA stammt.

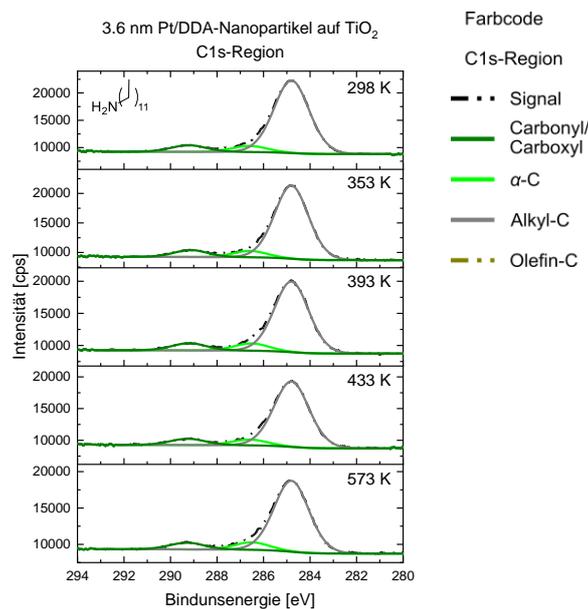


Abbildung 143: Weitere XPS-Daten von 3.6 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> in der C1s-Region. Die Messparameter lauten wie folgt: Monochromatische Aluminiumanode, 40 eV Passenergie, 10 Scans, 100 ms Messzeit pro Messpunkt und argongestützte Ladungskompensation. Zur Ladungskorrektur wurde das intensivste Signal mit 284.8 eV verwendet, das von der Alkylkette des DDA stammt.

Tabelle 63: Signalpositionen der XPS-Spektren von 3.6 nm Pt/DDA auf TiO<sub>2</sub>. Die Messparameter sind in Abbildung 141, Abbildung 142 und Abbildung 143 auffindbar.

| T [K] | Bindungsenergie [eV]                   |  |          |                                |                     |
|-------|--|--|----------|--------------------------------|---------------------|
|       | Pt4f <sub>7/2</sub> (Pt <sup>0</sup> ) | Pt4f <sub>7/2</sub> (Pt <sup>+IV</sup> ) | O1s (OH) | O1s (Volumen O <sup>2-</sup> ) | Ti2p <sub>3/2</sub> |
| 298   | 71.2                                   | 75.2                                     | 531.2    | 530.2                          | 459.1               |
| 353   | 71.1                                   | 75.1                                     | 531.3    | 530.3                          | 459.1               |
| 393   | 71.2                                   | 75.2                                     | 531.2    | 530.3                          | 459.1               |
| 433   | 71.2                                   | 75.1                                     | 531.2    | 530.3                          | 459.1               |
| 573   | 71.2                                   | 75.1                                     | 531.3    | 530.4                          | 459.1               |

## 9.11. TEM-Daten und DRIFTS-Analyse von 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub>

Für die Hydrierung von Ethylen mit Wasserstoff (Kapitel 5.3.6) wurden 3.3 nm Pt/OA-Nanopartikel auf TiO<sub>2</sub> eingesetzt. Um sicherzustellen, dass sich diese Nanopartikel in den Eigenschaften nicht signifikant von den Pt/DDA-Gegenstücken unterscheiden, sind in diesem Abschnitt die elektronenmikroskopische Größenanalyse (Abbildung 144) und das CO-DRIFTS/TPD dieses Materials aufgeführt (Abbildung 145).

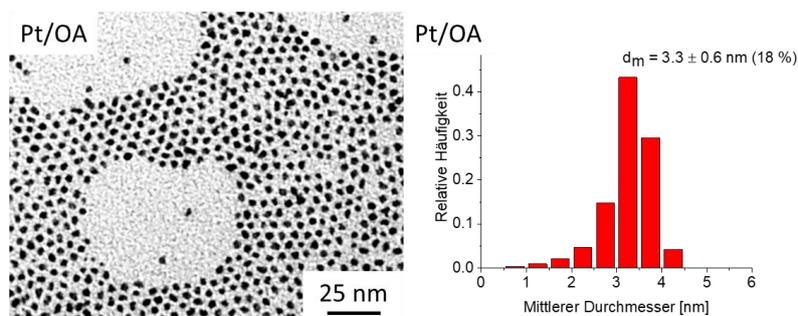


Abbildung 144: TEM-Aufnahme (Zeiss EM 900N) der Pt/OA-Nanopartikel vor Auftragung auf das TiO<sub>2</sub> bei einer Vergrößerung von 140000 (links) und Größenverteilung der Nanopartikel von 3128 analysierten Nanopartikeln (rechts).

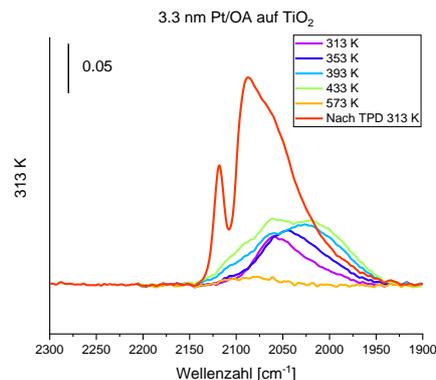


Abbildung 145: DRIFTS-Daten einer Heizserie (10 K/min) von 3.3 nm Pt/DDA-Nanopartikeln auf TiO<sub>2</sub> in der Region der CO-Streckschwingung von linear adsorbierten CO-Molekülen beim Heizen bis 573 K sowie nach dem TPD bei 313 K und erneuter CO-gesättigter Oberfläche. Die Nanopartikeloberfläche wurde vor der Messung mit CO gesättigt (10 % CO in Ar, Flussrate 100 sccm). Die Spektren wurden mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> über 32 Scans gemittelt. Diese Daten zeigen ähnliches Verhalten, wie die DDA bedeckten Nanopartikel, da auch hier die Wanderung von CO auf WC-Platinatome ab 393 K beobachtet werden kann. Nach dem TPD kann dann die Adsorption von CO überwiegend auf WC-, UC- und oxidierte Platinatome beobachtet werden.

## 10. Lebenslauf



### **Berufserfahrung**



Nov. 2017- **Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, Institut für Chemie**  
Dez. 2020 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Prof. Dr. Katharina Al-Shamery**

**Erforschung der Modifikation nanostrukturierter Materialien**

**Untersuchung der Oberflächenchemie von Aminen auf Platinoberflächen**

Nasschemische Erzeugung von kolloidalen Nanopartikeln und heterogenen Katalysatoren

**Regelmäßige Teilnahme an Konferenzen und Erhalt eines Posterpreises**

**Öffentlichkeitsarbeit**

Verwendete Methoden: Nanopartikelsynthese, TEM, XPS, PVD, EDX, TGA

Lehre in den Bereichen **Elektronenmikroskopie & Thermodynamik**



Aug.-Okt. **University of California, Riverside, USA, Department of Chemical and Environmental Engineering**  
2017

**Gastwissenschaftler, Prof. Dr. Phillip Christopher**

**Erforschung von Oberflächenadsorbaten auf Nanopartikeln mittels DRIFTS**



Mai-Jul. **Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, Institut für Chemie**  
2017 **Wissenschaftliche Hilfskraft, Prof. Dr. Katharina Al-Shamery**

Betreuung eines Praktikums im Bereich Thermodynamik



Aug.-Okt. **Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, Department of Bioseparation Engineering**  
2015

**Gastwissenschaftler, Prof. Dr. Apichat Boontawan**

Modellierung eines neuartigen Fermentationsreaktors im Labormaßstab mit Aspen Plus

Lehre in dem Bereich Thermodynamik für Prozesssimulation



Jan.-Sep. **Malteser Hilfsdienst gGmbH, Vechta**  
2011 **Zivildienstleistender im Fahrdienst für kranke und behinderte Menschen**



Jun.-Dez. **ELO-FROST GmbH & Co. KG, Vechta**  
2010 **Produktionsassistent mit Prozessverantwortung für Tiefkühllebensmittel**

### **Ausbildung**



Jun. 2017- **Carl von Ossietzky Universität**, Oldenburg, Institut für Chemie

vsl. Anfang Ausstehender Abschluss: **Promotion in der Fachrichtung Physikalische Chemie**

2021 Arbeitstitel der Doktorarbeit: „**Der Einfluss von Aminen auf die Eigenschaften von**

**geträgerten Platinkatalysatoren**“, Prof. Dr. Katharina Al-Shamery

*Nanopartikelsynthese und Modifikation*

*Beschichtung von dünnen Platinfilmen*

*Elementare und strukturelle Oberflächencharakterisierung*

*Verwendete Methoden: Nanopartikelsynthese, TEM, XPS, DRIFTS, PVD, EDX, TGA*



Okt. 2014- **Carl von Ossietzky Universität**, Oldenburg, Institut für Chemie

Mai 2017 Abschluss: **Master of Science** in Chemie

*Titel der Masterarbeit: „Die Wechselwirkung von kolloidalen Metallnanopartikeln mit oxidischen Trägermaterialien“, Prof. Dr. Katharina Al-Shamery, Physikalische Chemie, verwendete Methoden: Nanopartikelsynthese, TEM, XPS, DSC, EDX*

*Schwerpunkte des Studiums: Physikalische Chemie und Technische Chemie*



Okt. 2011- **Carl von Ossietzky Universität**, Oldenburg, Institut für Chemie

Sep. 2014 Abschluss: **Bachelor of Science** in Chemie

*Titel der Bachelorarbeit: „Simulation und Analyse der Thermodynamik von CH-Bindungsaktivierungen an Organotitankomplexen“, Prof. Dr. Thorsten Klüner, Theoretische Chemie, verwendete Methoden: DFT Simulationen*






Aug. 2003- **Gymnasium Antonianum**, Vechta

Jun. 2010 Abschluss: **Abitur**, Leistungskurse: Chemie, Biologie, Mathematik

*Ab 2001 Orientierungsstufe, Ludgerus-Schule Vechta*

*Ab 1997 Grundschule Langförden*

**Zusatzqualifikationen**

|   |                               |  |                        |   |
|---|-------------------------------|--|------------------------|---|
|    | <p>Technische Fähigkeiten</p> | <p><b>Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)</b><br/> <b>Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM, S-TEM, TEM)</b><br/> <b>Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)</b><br/> <b>Infrarotspektroskopie (DRIFTS, FT-IR)</b><br/> <b>Thermogravimetrie (TGA)</b><br/> <b>Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) &amp; Argonspattern</b><br/> <b>Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)</b><br/> <b>Massenspektrometrie/Restgasanalyse (MS, RGA)</b><br/> <b>Röntgenbeugung (XRD)</b><br/> <b>Rastertunnelmikroskopie (STM)</b><br/> <b>Synthese kolloidaler Nanopartikel</b><br/> <b>Glovebox</b><br/> <b>Arbeiten mit Ultrahochvakuumtechnik</b><br/> <b>Schlenktechnik</b></p> | <p>Erfahrungslevel</p> |   |
|  | <p>EDV</p>                    | <p><b>Office (Microsoft), Aspen Plus, Origin (OriginLab), Mendeley (Mendeley Ltd.), ImageJ/Fiji (Wayne Rasband), CasaXPS</b></p>   |                        |   |
|  | <p>Zertifikate</p>            | <p>Wirtschaft für Studierende der Naturwissenschaften<br/>         Sachkundenachweis (§5 ChemVerbotsV)<br/>         Workshop „Chemische Prozessentwicklung“<br/>         Workshop „Chemische Thermodynamik für die Prozesssimulation“<br/>         Workshop „Einführung in Aspen Plus“</p>   |                        |   |
|  | <p>Führerschein</p>           | <p>Klasse B</p>  |                        |  |
|  | <p>Sprachen</p>               | <p>Deutsch (Muttersprache)<br/>         Englisch<br/>         Latein</p>   |                        |  |

**Bisherige Forschungsthemen**

 Nanopartikelsynthese, Oberflächenbeschichtung und -modifikation, Katalysatorherstellung, Oberflächenanalytik, Adsorbatanalytik und Modellkatalyse, Elektronenmikroskopie, Reaktormodellierung in Aspen Plus, DFT Simulation von chemischen Reaktionen

### Auszeichnungen



**Posterpreis** auf der Tagung „Future Perspectives in Catalysis“, Klimahaus Bremerhaven (02–06 Sep. 2019)

---

### Publikationen

4. **Michael Siemer**, Gabriele Tomaschun, Thorsten Klüner, Phillip Christopher, Katharina Al-Shamery, “Insights into Spectator-Directed Catalysis: CO Adsorption on Amine-Capped Platinum Nanoparticles on Oxide Supports” *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020, 12, 24, 27765–27776. DOI: 10.1021/acsami.0c06086.
  3. Prince Thomas, **Michael Siemer**, Katharina Al-Shamery, Manoj Kumar Gundawar, Ginson P. Joseph, “Influence of  $MnCl_2$  on the properties of an amino acid complex single crystal-L-arginine perchlorate (LAPCI) for optical limiter applications” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2019, 30, 8407-8421. DOI: 10.1007/s10854-019-01158-7.
  2. **Michael Siemer**, Lars Mohrhusen, Maximilian Grebien, Katharina Al-Shamery, “Amine Capped Gold Colloids at Oxidic Supports: Their Electronic Interactions” *Zeitschrift für physikalische Chemie* 2018, 233, 1, 69-84. DOI: 10.1515/zpch-2018-0004.
  1. Artit Kongkaew, Jan Tönjes, **Michael Siemer**, Pailin Boontawan, Jürgen Rarey, Apichat Boontawan, “Extractive Fermentation of Ethanol from Sweet Sorghum using Vacuum Fractionation Technique: Optimization and Techno-Economic Assessment” *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 2018, 16, 6 1542-6580. DOI: 10.1515/ijcre-2017-0160.
-

**Konferenzen**

- 02–06 Sep. 2019 **Posterpreis** auf der Tagung „Future Perspectives in Catalysis“, Klimahaus Bremerhaven
- 30 Mai–01 Jun. 2019 Poster Präsentation auf der „Bunsentagung“ 2019, Friedrich-Schiller-Universität Jena
- 10–12 Mai 2018 Poster Präsentation auf der „Bunsentagung“ 2018, Leibniz Universität Hannover
- 29–30 Apr. 2018 Poster Präsentation auf der „Aus den Hexenküchen der Materialwissenschaften“ 2018, Goslar
- 25–27 Mai 2017 Poster Präsentation auf der „Bunsentagung“ 2017, TU Kaiserslautern
- 29–30 Apr. 2017 Poster Präsentation auf der „Aus den Hexenküchen der Materialwissenschaften“ 2017, Goslar
- 05–07 Mai 2016 Teilnahme an der „Bunsentagung“ 2016, Universität Rostock
- 26–27 Sep. 2015 Aussteller auf der „Northeastern Innovation Expo“ 2015, Nakhon Ratchasima, Thailand

## 11. Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.



---

Michael Siemer