

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an mehrschichtigen Nanopartikeln



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal

von

Ann-Christin Swertz

aus Wuppertal

Wuppertal 2017

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20170706-133711-5

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20170706-133711-5>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2013 bis Dezember 2016 am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Christian W. Lehmann und Herrn Prof. Dr. Ferdi Schüth angefertigt.

Referent Prof. Dr. Fabian Mohr
Korreferent Prof. Dr. Christian W. Lehmann
 Prof. Dr. Ferdi Schüth

Meinen Eltern
in tiefer Dankbarkeit.

Zusammenfassung

Die Elektronenmikroskopie ist eine leistungsfähige und häufig angewendete Analytikmethode für die Untersuchung von Nanomaterialien oder nanostrukturierten Katalysatoren. Mittels unterschiedlicher elektronenmikroskopischer Techniken können vielfältige Informationen über die Struktur, Morphologie und chemische Zusammensetzung der Materialien gewonnen werden. Insbesondere für die Entwicklung neuer Katalysatormaterialien sind diese Informationen entscheidend, da die Aktivität eines Katalysators in direktem Zusammenhang mit dessen Struktur steht. Neue Entwicklungen im Bereich der Elektronenmikroskopie, wie die Korrektur der sphärischen Aberration, ermöglichen die Charakterisierung von komplexen Nanomaterialien auch mit geringer Partikelgröße (≤ 5 nm).

In dieser Arbeit wird das Potential von elektronenmikroskopischen Untersuchungen für die Entwicklung neuer heterogener Katalysatoren anhand der Untersuchung von drei unterschiedlichen Materialien vorgestellt. Für die Analyse der Materialien wurden verschiedenste Techniken wie hochauflösende Abbildung, Elektronenbeugung und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) mit sehr hoher Ortsauflösung verwendet. Die untersuchten Materialien und erhaltenen Ergebnisse werden nachstehend kurz vorgestellt.

In Kohlenstoffhohlkugeln eingebettete, bimetallische Pt-Co-Nanopartikel zeigen eine hohe Aktivität für die Umwandlung von 5-Hydroxymethylfurfural in 2,5-Dimethylfuran. Dieses Molekül gilt als interessanter Kraftstoff, der in wenigen Syntheseschritten aus Biomasse gewonnen werden kann. Die Synthese der Platin-Cobalt-Nanopartikel folgt einer einfachen Strategie in drei Schritten: Im ersten Schritt werden in Polymerhohlkugeln eingebettete Platin-Nanopartikel (Pt@HPS) hergestellt. Anschließend werden Co^{2+} -Ionen durch Ionenaustausch in die Polymerhüllen eingebracht (Pt@HPS- Co^{2+}). Der letzte Syntheseschritt besteht aus der

Pyrolyse der Polymerkugeln und dem Legieren der Metalle, sodass bimetallische Nanopartikel, eingeschlossen in Kohlenstoffhohlkugeln, erhalten werden (PtCo@HCS). Die Zwischenprodukte und das Endprodukt dieser Synthese wurden mittels aberrationskorrigierter Elektronenmikroskopie und EDX-Elementverteilungsbildern charakterisiert. Durch diese Ergebnisse können die Reaktionsmechanismen während der einzelnen Syntheseschritte besser verstanden werden, damit die Strategie auch auf andere bi- oder multimetallische Nanopartikel erweitert werden kann. Zusätzlich wurde die Struktur der frisch-präparierten Katalysator-Partikel mit der von Partikeln verglichen, die für einige Reaktionszyklen verwendet worden waren. So können Rückschlüsse auf die Stabilität der PtCo@HCS unter den Reaktionsbedingungen gezogen werden.

Für metallische Nanopartikel, besonders Gold, sind viele verschiedene einkristalline und mehrfach verzwilligte Formen und Strukturen bekannt. In dieser Arbeit wurden kristalline Platin-, Gold- und Gold-Platin Core-Shell-Partikel in Hinblick auf ihre Form und Gitterdefekte untersucht. Hochauflösende TEM-Aufnahmen der Platin-Partikel zeigen überwiegend sphärische Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 3 nm. Für die Gold-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 11 nm konnte eine große Vielfalt unterschiedlicher Formen beobachtet werden. Um die beobachteten Formen und Strukturen besser zu verstehen, wurden Modelle der häufigsten einkristallinen und verzwilligten Formen von Gold konstruiert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Von einkristallinen Partikeln wurden zusätzlich Beugungsaufnahmen und Fourier-Transformationen ausgewertet, die eine kubisch-flächenzentrierte Struktur der Gold-Kristalle bestätigen. Die Au@Pt Core-Shell-Partikel zeigen ähnliche Formen, wie sie bei den Gold-Partikeln beobachtet wurden. Die mit Natriumcitrat reduzierten Core-Shell-Partikel haben ebenfalls eine kubisch-flächenzentrierte Struktur, was anhand der Auswertung von Fourier-Transformationen gezeigt werden konnte. Die bestimmten Gitterkonstanten liegen zwischen den Konstanten von Gold und Platin. Daher wird für diese Partikel eine ähnliche Kristallstruktur wie die von Platin- oder Goldpartikeln erwartet. Für die zweite Art der Core-Shell-Partikel, die mit Natriumborhydrid reduziert wurden, ließ sich auf diesem Wege keine Gitterkonstante bestimmen, die sich mit der kubisch-flächenzentrierte Struktur von Gold und Platin in Einklang bringen

lässt. Daher wurde vermutet, dass die Kristallstruktur dieser Partikel möglicherweise nicht kubisch-flächenzentriert sondern hexagonal dicht gepackt sein könnte. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde für Gold und Platin eine hexagonale Elementarzelle konstruiert und resultierende Netzebenenabstände berechnet. Der Vergleich der berechneten und der experimentellen Netzebenenabstände zeigt eine gute Übereinstimmung, sodass bei den untersuchten Partikeln entgegen der Erwartung von einer hexagonalen Struktur ausgegangen werden kann.

Platin-Nickel-Partikel in graphitischen Kohlenstoffhohlkugeln sind als sehr aktive Katalysatoren für die Reduktion von Sauerstoff in Brennstoffzellen bekannt. Die Untersuchung der durchschnittlich 3,5 nm kleinen Platin-Nickel-Partikel erfolgte mittels eines korrigierten Rastertransmissionselektronenmikroskops. Um die chemische Zusammensetzung von einzelnen Partikeln zu bestimmen, wurden EDX-Linienprofile mit sehr hoher Ortsauflösung ($\leq 0,2$ nm) gemessen. Nach der Synthese liegen die Partikel als Pt-Ni-Legierung vor, was anhand der homogenen Verteilung der beiden Elemente innerhalb des Partikels abgeleitet wurde. Durch die elektrochemische Degeneration, die eine Verwendung des Katalysators für 10.000 Zyklen in einer Brennstoffzelle simuliert, verändert sich die Struktur der Partikel. Es konnte gezeigt werden, dass die degenerierten Partikel aus einer platinreichen Hülle und einem bimetallischen Pt-Ni-Kern bestehen. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch theoretische EDX-Linienprofile bestätigt, die basierend auf Monte-Carlo-Simulationen für unterschiedliche Strukturen der Partikel berechnet wurden. Das berechnete Profil eines PtNi@Pt-Partikels (0,5 nm Pt-Hülle und 3 nm PtNi-Kern) zeigt dabei die größte Ähnlichkeit mit den experimentellen Profilen. So konnte gezeigt werden, dass während der elektrochemischen Degeneration wahrscheinlich Core-Shell-artige PtNi@Pt-Partikel gebildet werden.

Abstract

Electron microscopy is a powerful and often used analytical method for the characterisation of nanomaterials and nanostructured catalysts. Different techniques can provide information about the structure, morphology and chemical composition of the material. For the design of novel materials and catalysts it is essential to understand their structure, as structure and reactivity are closely related. New developments in electron microscopy, like aberration correction, allow the characterisation of complex catalyst nanoparticles even with a small particle size (≤ 5 nm).

In this work the application of electron microscopy methods for the investigation of three different catalyst systems is shown. The catalysts have been analysed by means of high-resolution imaging, electron diffraction and energy-dispersive X-ray analyses (EDX) with high spatial resolution. A brief summary of the obtained results for each of the three analysed systems is given below.

Bimetallic PtCo nanoparticles encapsulated in hollow carbon spheres show a remarkably high activity as catalyst for the conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran, an interesting liquid fuel derived from biomass. The synthesis of this catalyst follows a simple strategy with three major steps: Formation of platinum nanoparticles encapsulated in hollow polymer shells (Pt@HPS), introduction of cobalt ions to the polymer shells (Pt@HPS-Co²⁺), followed by carbonisation of the shells and alloying of the bimetallic particles (PtCo@HCS). The intermediates and products from this synthesis were characterised using aberration corrected (scanning) transmission electron microscopy and EDX elemental mapping. The results of these characterisations lead to a better understanding of the reaction mechanism of the formation of PtCo@HCS and help to generalise this synthesis method to other bi- or multimetallic nanoparticles. Furthermore with the comparison

of the structures of freshly prepared catalysts and samples used for a few catalytic cycles it is possible to obtain information about the stability of PtCo@HCS under reaction conditions.

Metallic nanoparticles, especially gold, are known to offer a wide range of different shapes of single-crystalline or multiply twinned particles. In this work metallic nanoparticles of Au, Pt and Au@Pt have been analysed regarding their shape and crystal defects using high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). HR-TEM images of the Pt-nanoparticles show spherical particles with an average diameter of 3 nm. For the Au-particles with an average diameter of 11 nm a great variety of different shapes could be observed. For the discussion of the observed shapes, models of common shapes of gold nanoparticles have been created. Selected area electron diffraction patterns (SAED) and Fast Fourier Transforms (FFT) were used to confirm the fcc-structure of single-crystalline particles. The Au@Pt core shell particles show similar shapes as observed for the Au particles. FFTs of single-crystalline Au@Pt particles synthesised with sodium citrate as reducing agent show an fcc-structure. The determined lattice constant for these crystals is in good agreement with the constants of platinum and gold crystals. However for single-crystalline Au@Pt particles reduced with sodium boron hydride no reasonable lattice constant for an fcc-structure could be determined. To explain this discrepancy a theoretical hcp-cell for Au and Pt was designed to compare calculated and measured lattice spacings. The measured lattice spacings from SAED patterns and FFTs are in good agreement with the theoretical spacings so that the structure of these Au@Pt particles is expected to be hcp rather than fcc.

Pt-Ni particles embedded in hollow graphitic spheres are known as highly active catalysts for the oxygen-reduction reaction in fuel cell applications. The analysis of these particles with an average size of 3.5 nm was performed using an aberration corrected ultrahigh-resolution scanning transmission electron microscope. EDX line scans with a high spatial resolution (≤ 0.2 nm) allow the characterisation of individual nanoparticles. Before electrochemical degradation the structure of these particles could be identified as alloy with a homogenous distribution of Pt and Ni throughout the particles. After electrochemical degradation the line profiles evidence the formation of a core-shell like structure with a Pt-Ni alloy core surrounded by a

0.5-1 nm thin Pt-rich shell. To confirm the experimental data, theoretical EDX line profiles of Pt-Ni particles with different structures were calculated based on Monte-Carlo simulations. The simulated line scans of PtNi@Pt particles (0.5 nm shell and 3 nm core) show profiles similar to the experimental profiles of particles after electrochemical degradation. This agreement supports the formation of core-shell particles during the degradation of the catalyst.

Danksagung

Meinen besonderen Dank gilt meinen beiden Betreuern Herrn Prof. Dr. Christian W. Lehmann und Herrn Prof. Dr. Ferdi Schüth für die Möglichkeit in ihren Arbeitsgruppen zu promovieren. Ich möchte mich nicht nur für die interessante Aufgabenstellung bedanken, sondern auch für die tolle Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen und die vielen Freiheiten zum eigenständigen Arbeiten.

Einen großen Dank möchte ich Herrn Norbert Pfänder aussprechen, da er sein Wissen und seine Erfahrung im Bereich der Mikroskopie mit mir geteilt hat, und mich so motiviert hat, dieses Gebiet immer weiter zu ergründen. Außerdem danke ich ihm für die vielen Diskussionen, die tatkräftige Unterstützung bei Problemen und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Dr. Guang-Hui Wang gilt ein großer Dank, da er mir seine Synthesestrategie für die PtCo@HCS gezeigt hat und immer ein offenes Ohr für neue Ideen und fachliche Diskussionen hatte. Ich danke ihm auch dafür, dass er auf meinen Wunsch „fehlende“ Proben synthetisiert und mir für meine Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Herrn Johannes Knossalla, Frau Şeyma Ortatatlı und Frau Priv.-Doz. Dr. Claudia Weidenthaler möchte ich dafür danken, dass sie mich nach ein paar hochauflösenden TEM-Aufnahmen der Gold- und Platin-Partikel gefragt haben, und so den Grundstein für eine umfangreichere Arbeit mit unerwartetem Ergebnis gelegt haben.

Ein großer Dank gilt auch Herrn Dr. Stefano Mezzavilla für die tolle Zusammenarbeit, die hilfreichen Diskussionen und vor allem für die interessanten Proben, die mir die Möglichkeit gaben die Grenzen unserer Geräte auszutesten.

Herrn Nicholas Duyckaerts möchte ich für die tolle Zusammenarbeit danken, auch wenn in dieser Arbeit kein Platz für die gemeinsamen Ergebnisse ist.

Ich möchte Herrn Dr. Marc Willinger und Herrn Prof. Dr. Robert Schlögl danken, dass sie mich während meiner Messreisen am Fritz-Haber-Institut willkommen geheißen haben, und mir die Berliner Mikroskope für die Messung meiner Proben zur Verfügung gestellt haben.

Ein Dank gilt auch Frau Dr. Katherine E. MacArthur für die hilfreichen Diskussionen über EDX und die Vergleichsmessungen der Pt-Ni-Partikel am „ChemiSTEM“ in Jülich.

Zudem danke ich Frau Silvia Palm, Herrn Hans-Josef Bongard, Herrn Bernd Spliethoff und Herrn David Klemm für den freundlichen Umgang und die nette Atmosphäre in der Gruppe, sowie für die Unterstützung, die anregenden Diskussionen und ganz besonders für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der EMRAY und Schüth-Gruppe für die tolle Zeit im und außerhalb des Instituts danken.

Abkürzungsverzeichnis

ABF	annulares Hellfeld (annular bright field)
ADF	annulares Dunkelfeld (annular dark field)
AEM	analytisches Elektronenmikroskop
AFM	Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)
BF	Hellfeld (bright field)
BSE	Rückstreuielektronen (backscattered electrons)
BtL	Biomass to Liquid
CBED	Feinstrahlbeugung (covergent beam electron diffraction)
CCD	charge-coupled device
CDF	zentriertes Dunkelfeld (centered dark field)
CFE	Kalter Feldemitter (Cold field emitter)
DA	2,4-Dihydroxybenzoesäure
DADF	Dunkelfeld mit verschobener Blende (displaced aperture dark field)
DF	Dunkelfeld (dark field)
DSTEM	dediziertes STEM
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy)
EFTEM	energiegefiltertes TEM (energy-filtered TEM)
ELNES	kantennahe Feinstruktur bei EELS (Energy Loss Near Edge Fine Structure)

EPMA	analytisches SEM (electron probe microanalyser)
EXELFS	kantenferne Feinstruktur bei EELS (Extended Energy Loss Fine Structure)
fcc	kubisch flächenzentriert (face-centered cubic)
FEG	Feldemissionskathode (field emission gun)
FFT	schnelle Fourier-Transformation (fast Fourier transform)
FWTM	full width at tenth maximum
HAADF	high-angle annular dark field
hcp	hexagonal dicht gepackt (hexagonal close-packed)
HCS	Kohlenstoffhohlkugeln (hollow carbon shells)
HGS	Graphitische Kohlenstoffhohlkugeln (hollow graphitic spheres)
HMT	Hexamethylentetramin
HPS	Polymerhohlkugeln (hollow polymer shells)
HR-TEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry)
IL	Identical Location
ORR	Oxygen reduction reaction
OTMS	Octadecyltrimethoxysilan
P123	Triblockcopolymer (PEO ₂₀ -PPO ₇₀ -EO ₂₀)
PEM-FC	Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (proton exchange membrane fuel cell)
PVA	Polyvinylalkohol
PVP	Polyvinylpyrrolidon
SAED	Feinbereichsbeugung (Selected area electron diffraction)
SDD	Silicium Drift Detektor
SE	Sekundärelektronen

SEM	Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
SO	Natriumoleat
STED	Stimulated Emission Depletion
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
STM	Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscope)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilicat
WD	Arbeitsabstand (working distance)
WDX	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (wavelength dispersive X-ray spectroscopy)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

Liste der verwendeten Symbole

α	Konvergenzwinkel
\AA	Längeneinheit $1 \text{\AA} = 0,1 \text{ nm}$
C_C	Koeffizient der chromatischen Aberration
C_S	Koeffizient der sphärischen Aberration
d_{hkl}	Netzebenenabstand
η	Rückstreukoeffizient
f	Brennweite
hkl	Millersche Indizes
(hkl)	Miller-Indizes einer Netzebenenschar
$\{hkl\}$	Miller-Indizes symmetrisch äquivalenter Kristallflächen
k_{AB}	k-Faktor nach Cliff-Lorimer
keV	Kiloelektronenvolt, Energieeinheit
L	Kameralänge
λ	Wellenlänge
m	Masse
n	Beugungsordnung

ρ	Dichte
t	Dicke der Probe
θ	Beugungswinkel
Z	Ordnungszahl

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	VII
Abstract	XI
Danksagung	XIV
Abkürzungsverzeichnis	XVII
Liste der verwendeten Symbole	XXI
Inhaltsverzeichnis	XXIII
Abbildungsverzeichnis	XXVII
Tabellenverzeichnis	XXXII
1 Einleitung	1
1.1 Heterogene Katalyse	1
1.2 Elektronenmikroskopie in der Katalyse	2
1.3 Anforderungen an die Analytikmethode	3
2 Elektronenmikroskopische Grundlagen	5
2.1 Allgemeines	5
2.1.1 Geschichte der Elektronenmikroskopie	5
2.1.2 Grundlagen	7
2.1.3 Verwendete Elektronenquellen	11
2.2 Rasterelektronenmikroskopie	14
2.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip eines SEM	14

2.2.2	Signalquellen	17
2.2.3	Auswahl der richtigen Bedingungen	21
2.3	Transmissionselektronenmikroskopie	25
2.3.1	Aufbau und Funktionsprinzip eines TEM	25
2.3.2	Abbildungsfehler	29
2.3.3	Kontrasterzeugung	33
2.3.4	Elektronenbeugung	39
2.4	Rastertransmissionselektronenmikroskopie	44
2.4.1	Funktionsweise eines STEM	44
2.4.2	Signalquellen	47
2.5	Analytische Elektronenmikroskopie	50
2.5.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	50
2.5.2	Elektronenenergieverlustspektroskopie	58
2.5.3	Vergleich der Methoden	60
2.6	Probenpräparation	62
3	Bimetallische Nanopartikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln	65
3.1	Einleitung	65
3.1.1	Verwendung von bimetalischen Platin-Cobalt Partikeln	65
3.1.2	Synthese der Nanopartikel	66
3.1.3	Ziel der Untersuchungen	68
3.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	69
3.2.1	Platin-Nanopartikel eingebettet in Polymerhohlkugeln	69
3.2.2	Ionenaustausch mit Cobalt-Ionen	71
3.2.3	Platin-Cobalt-Nanopartikel eingebettet in Kohlenstoffhohl- kugeln	78
3.2.4	PtCo in Kohlenstoffhohlkugeln nach der Verwendung in vier Katalysezyklen	94
3.3	Schlussfolgerung und Ausblick	98
4	Gold, Platin und Gold-Platin Core-Shell Nanopartikel	101
4.1	Einleitung	101
4.1.1	Struktur von metallischen Nanopartikeln	101

4.1.2	Synthese der Nanopartikel	102
4.1.3	Ziel der Untersuchungen	104
4.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	105
4.2.1	Platin-Nanopartikel	105
4.2.2	Gold-Nanopartikel	107
4.2.3	Gold-Platin Core-Shell-Partikel	125
4.3	Schlussfolgerung und Ausblick	152
5	Platin-Nickel-Partikel in graphitischen Kohlenstoffhohlkugeln	155
5.1	Einleitung	155
5.1.1	Verwendung von Pt-Ni-Nanopartikeln eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln	155
5.1.2	Synthese der eingebetteten Pt-Ni-Nanopartikel	156
5.1.3	Ziel der Untersuchungen	157
5.2	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	158
5.2.1	Pt-Ni-Nanopartikel eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln nach der Synthese	158
5.2.2	Pt-Ni-Nanopartikel eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln nach der elektrochemischen Degeneration	172
5.3	Schlussfolgerung und Ausblick	185
6	Zusammenfassung und Ausblick	187
7	Experimenteller Teil	191
7.1	PtCo-Partikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln	191
7.1.1	Hydrothermale Synthese von Pt-Partikeln in Polymerhohlkugeln	191
7.1.2	Ionenaustausch mit Cobalt-Ionen	192
7.1.3	Synthese von PtCo eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln	192
7.1.4	Charakterisierung	192
7.2	Gold, Platin und Gold-Platin Nanopartikel	193
7.2.1	Synthese von Au-Nanopartikeln	193
7.2.2	Synthese von Pt-Nanopartikeln	194
7.2.3	Synthese von Au-Pt Core-Shell-Partikeln	194

7.2.4	Charakterisierung	195
7.3	Pt-Ni Partikel eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln . .	196
7.3.1	Synthese von Pt-Ni in graphitischen Kohlenstoffhohlkugeln .	196
7.3.2	Elektrochemische Degeneration von Pt-Ni Partikeln in HGS	197
7.3.3	Charakterisierung	198
Literaturverzeichnis		201
A Zusatzmaterial		217
A.1	Bimetallische PtCo-Partikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln .	217
B Verweise zu Laborbucheinträgen		223
C Eidesstattliche Erklärung		227
D Publikationen und Konferenzbeiträge		229
E Lebenslauf		231

Abbildungsverzeichnis

2.1	Allgemeine Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Materie	7
2.2	Familie der Elektronenmikroskope	10
2.3	Emissionsstrom einer kalten FEG in Abhängigkeit der Gasadsorption	13
2.4	Elektronenstreuung bei dicken Proben	14
2.5	Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops	15
2.6	Entstehung von SE und BSE in einem SEM	17
2.7	SE-Ausbeute in Abhängigkeit der Probenoberfläche	19
2.8	Auswirkung von unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen auf die Auflösung von SE-Aufnahmen	21
2.9	Elektronenstreuung bei dünnen Proben	25
2.10	Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops	26
2.11	Linsenfehler im TEM	30
2.12	Hell- und Dunkelfeld Modus im TEM	36
2.13	Hell- und Dunkelfeld-TEM	38
2.14	Definition der Kameralänge in einem TEM	41
2.15	Abbildungs- und Beugungsmodus am TEM	42
2.16	Aufbau eines Rastertransmissionselektronenmikroskops	45
2.17	Elektronendetektoren in einem STEM	47
2.18	HR-STEM-Aufnahmen eines Gold-Platin-Partikels mit unterschied- lichen Detektoren	48
2.19	Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung	50
2.20	Interaktionsvolumen von Kupferproben im SEM und TEM	52
2.21	Interaktionsvolumen im SEM und TEM	54
2.22	Ein idealisiertes Energieverlustspektrum	59
3.1	Synthese von bimetallicen Nanopartikeln in Kohlenstoffhohlkugeln	66

3.2	TEM-Aufnahmen von Platin-Partikeln in Polymerhohlkugeln in der Übersicht	69
3.3	HR-TEM-Aufnahmen von Platin-Partikeln in Polymerhohlkugeln	70
3.4	EDX-Analyse von Platin-Partikeln in Polymerhohlkugeln	70
3.5	SEM-Aufnahmen der Polymerhohlkugeln nach dem Ionenaustausch	71
3.6	SEM-Aufnahmen der Polymerhohlkugeln nach dem Ionenaustausch	72
3.7	TEM-Aufnahmen von Platin-Partikeln in Polymerhohlkugeln nach dem Ionenaustausch mit Cobalt	73
3.8	HR-TEM-Aufnahmen von Platin-Partikeln in Polymerhohlkugeln nach dem Ionenaustausch mit Cobalt	74
3.9	HAADF-STEM-Aufnahmen von Platin-Partikeln in Polymerhohlkugeln nach dem Ionenaustausch mit Cobalt	75
3.10	EDX-Analyse von Platin-Partikeln in Polymerhohlkugeln nach dem Ionenaustausch mit Cobalt	76
3.11	HAADF-STEM-Aufnahmen von Platin-Partikeln in Polymerhohlkugeln nach dem Ionenaustausch mit Cobalt	77
3.12	SEM-Aufnahmen von PtCo eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln	78
3.13	SEM- und STEM-Aufnahmen von PtCo eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln	79
3.14	TEM-Aufnahmen von PtCo eingebettet in HCS	80
3.15	Mikrotomschnitte von PtCo in HCS	82
3.16	HAADF-STEM-Aufnahmen der Mikrotomschnitte	83
3.17	HAADF-STEM-Aufnahmen der kleinen Partikel am Rand der HCS	84
3.18	EDX-Analyse der PtCo in HCS	85
3.19	EDX-Analyse von PtCo in HCS	86
3.20	TEM-Aufnahmen und daraus berechnete FFTs von PtCo	88
3.21	EDX-Analyse der in Abwesenheit von Sauerstoff präparierten PtCo in HCS	91
3.22	EDX-Analyse der nicht-passivierten PtCo in HCS	92
3.23	TEM-Aufnahmen von PtCo in HCS nach 4 Katalysezyklen	94
3.24	STEM-Aufnahmen von PtCo in HCS nach 4 Katalysezyklen	95
3.25	TEM-Aufnahmen von PtCo in HCS nach 4 Katalysezyklen	96
3.26	EDX-Analyse von PtCo in HCS nach 4 Katalysezyklen	97

4.1	TEM-Aufnahmen von Platin Nanopartikeln	106
4.2	Partikelgrößenverteilung der Platin Nanopartikel	107
4.3	Formen von Gold Nanopartikeln	108
4.4	Netze der verschiedenen Partikelformen mit indizierten Flächen . .	109
4.5	Konstruktion eines Tetraeders aus einem Oktaeder	110
4.6	Oktaedrische Nanopartikel mit synthetischen TEM-Aufnahmen und korrespondierenden FFTs	112
4.7	Kuboktaedrische Partikel mit synthetischen TEM-Aufnahmen und korrespondierenden FFTs	113
4.8	Verschiedene Formen von abgestumpften Dekaedern	114
4.9	Abgestumpfte Dekaeder mit indizierten Flächen	115
4.10	Dekaedrische Nanopartikel mit synthetischen TEM-Aufnahmen und korrespondierenden FFTs	117
4.11	Ikosaedrische Nanopartikel mit synthetischen TEM-Aufnahmen und korrespondierenden FFTs	118
4.12	Partikelgrößenverteilung der Gold-Nanopartikel	119
4.13	TEM-Aufnahmen von Au-Partikeln	120
4.14	TEM-Aufnahmen von verzwilligten Au-Partikeln	121
4.15	TEM-Aufnahmen und FFTs von Au-Partikeln	123
4.16	TEM-Aufnahme und Beugungsbild eines Au-Partikels	124
4.17	TEM-Aufnahmen von Gold-Platin Core-Shell-Partikeln	126
4.18	TEM-Aufnahmen von verzwilligten Au-Pt Core-Shell-Partikeln . .	127
4.19	Partikelgrößenverteilung der mit Citrat reduzierten Gold-Platin Core- Shell-Partikel	128
4.20	TEM-Aufnahmen von Au-Pt Core-Shell-Partikeln	129
4.21	EDX-Elementverteilung der Au-Pt Core-Shell Partikel	130
4.22	EDX-Elementverteilung der Au-Pt Core-Shell Partikel	131
4.23	TEM-Aufnahme und berechnetes FFT eines mit Citrat reduzierten einkristallinen Gold-Platin Core-Shell-Partikels	133
4.24	TEM-Aufnahme und daraus berechnetes FFT eines einkristallinen Gold-Platin Core-Shell-Partikels	134
4.25	TEM-Aufnahme und FFT eines mit Citrat reduzierten Gold-Platin Core-Shell-Partikels	136

4.26	TEM-Aufnahmen von Au-Pt Core-Shell-Partikeln	137
4.27	TEM-Aufnahmen von Au-Pt Core-Shell-Partikeln	138
4.28	Partikelgrößenverteilung der mit Natriumborhydrid reduzierten Gold- Platin Core-Shell-Partikel	139
4.29	EDX-Elementverteilung der Au-Pt Core-Shell Partikel	140
4.30	EDX-Elementverteilung der Au-Pt Core-Shell Partikel	141
4.31	TEM- und SAED-Aufnahmen eines einkristallinen Au-Pt Core-Shell- Partikels	142
4.32	Konstruktion einer hexagonalen Zellen aus der bekannten fcc-Zelle für Gold und Platin	144
4.33	TEM- und SAED-Aufnahmen eines einkristallinen Au-Pt Core-Shell- Partikels	146
4.34	TEM- und SAED-Aufnahmen eines einkristallinen Au-Pt Core-Shell- Partikels	149
4.35	TEM- und SAED-Aufnahmen von hexagonal dicht gepackten Gold- Platin Core-Shell-Partikeln	151
5.1	Confined Space Alloying	156
5.2	TEM und SAED-Aufnahmen von PtNi in HGS	159
5.3	PtNi-Partikel in HGS vor und nach 60 minütiger Bestrahlung . . .	160
5.4	STEM-Aufnahmen der Oberfläche und des Volumens von PtNi in HGS	161
5.5	HR-STEM-Aufnahmen von PtNi in HGS	162
5.6	EDX-Analyse von Pt-Ni in HGS	164
5.7	EDX-Linienprofile von Pt-Ni Partikeln	165
5.8	EDX-Linienprofile von Pt-Ni Partikeln	166
5.9	Simuliertes EDX-Linienprofil eines 4 nm Pt ₃ Ni-Partikels	167
5.10	Quantifizierung des Platin- und Nickelgehaltes des Partikels aus Abbildung 5.8c	168
5.11	EDX-Analyse von Pt-Ni in HGS am ChemiSTEM	169
5.12	EDX-Analyse eines Pt-Ni-Partikels am ChemiSTEM	170
5.13	STEM Aufnahmen von PtNi in HGS	173
5.14	BF-STEM Aufnahmen von PtNi	174
5.15	EDX-Analyse von PtNi-Partikeln	175

5.16	EDX-Linienprofil eines degenerierten Pt-Ni Partikels	177
5.17	EDX-Linienprofil eines Pt-Ni Partikels nach der Degeneration . . .	177
5.18	EDX-Linienprofil eines Pt-Ni Partikels	178
5.19	Quantifizierung des Platin- und Nickelgehaltes des Partikels aus Abb. 5.17	178
5.20	Quantifizierung des Platin- und Nickelgehaltes des Partikels aus Abb. 5.18	179
5.21	Extrahiertes EDX-Spektrum aus der Partikelmitte eines Pt-Ni- Partikels und resultierende Quantifizierung	179
5.22	Simulationen von EDX-Linienprofilen von Pt-Ni-Partikeln unter- schiedlicher Struktur	180
5.23	EDX-Analyse von Pt-Ni in HGS am ChemiSTEM	182
5.24	EDX-Analyse eines Pt-Ni-Partikels am ChemiSTEM	183
A.1	TEM-Aufnahmen und daraus berechnete FFTs von PtCo	220
A.2	Phasendiagramm von Pt-Co	221

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der wichtigsten Eigenschaften der im Elektronenmikroskop verwendeten Kathoden	14
3.1	Kristallstrukturdaten für Pt-Co-Verbindungen	87
3.2	Analyse der berechneten FFTs von einzelnen PtCo-Partikeln	89
4.1	Gemessene Netzebenenabstände des Gold-Partikel aus Abbildung 4.16	124
4.2	Gemessene Netzebenenabstände des Gold-Platin Partikel aus Abbildung 4.23	132
4.3	Gemessene Netzebenenabstände des Gold-Platin Partikel aus Abbildung 4.24	134
4.4	Gemessene Netzebenenabstände des Gold-Platin Partikel aus Abbildung 4.25	135
4.5	Berechnete Kristallstrukturdaten für Gold und Platin in der hexagonal dichtesten Packung	145
4.6	Gemessene Netzebenenabstände des Gold-Platin Partikel aus Abbildung 4.33	147
4.7	Gemessene Netzebenenabstände im FFT des Gold-Platin Partikels aus Abbildung 4.33	148
4.8	Gemessene Netzebenenabstände des Gold-Platin Partikel aus Abbildung 4.34	150
A.1	Berechnete Netzebenenabstände für Pt ₃ Co ($Pm\bar{3}m$)	221
B.1	Laborbucheinträge der beschriebenen Synthesen	223
B.2	Probenbezeichnung und Laborbucheinträge für die untersuchten Proben	224

1. Einleitung

1.1. Heterogene Katalyse

Die Katalyse nimmt in der heutigen Zeit einen sehr großen Stellenwert in technischen Prozessen ein. Der Großteil der industriellen chemischen Prozesse, wie der Herstellung von Grundchemikalien, basiert auf Katalyseverfahren. Für technische Prozesse ist dabei die Verwendung von festen Katalysatoren besonders interessant, da diese leicht von den Produkten abgetrennt werden können. Für mehr als 85 % der in der chemischen Industrie genutzten Prozesse werden feste Katalysatormaterialien verwendet.^[1] Neben der industriellen Produktion von Chemikalien haben heterogene Katalysatoren auch eine wichtige Rolle im Feld der erneuerbaren Energien und somit im Klima- und Umweltschutz. Ohne Katalyseverfahren wären viele alltägliche Materialien des modernen Lebens, wie beispielsweise Kunststoffe, moderne Baumaterialien oder Pharmazeutika, nicht verfügbar oder sehr viel teurer.

Das Ziel der (heterogenen) Katalyse ist daher die Optimierung von chemischen Prozessen in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Ausbeute der gewünschten Produkte. Ein Ziel ist dabei die Produktivität und Energieeffizienz der Prozesse durch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit und geringere Reaktionstemperatur zu steigern. Ein anderes Ziel ist, die verwendeten Edukte möglichst selektiv und mit hoher Ausbeute in die gewünschten Produkte umzuwandeln. Mit der Entwicklung neuer (heterogener) Katalysatoren können somit ressourcenschonendere Prozesse etabliert und neue Reaktionen industriell nutzbar gemacht werden. Die heterogene Katalyse ist ein interdisziplinäres Feld, da sie viele verschiedene Bereiche der Wissenschaft, wie Chemie, (Oberflächen-) Physik und Materialwissenschaften verbindet. Leistungsfähige Analytikmethoden ermöglichen

es, den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität eines Katalysators zu untersuchen. Somit wird ein gezielteres Design von neuen Materialien ermöglicht.

1.2. Elektronenmikroskopie in der Katalyse

Für das gezielte Design von heterogenen Katalysatorsystemen ist ein Einblick in die mikroskopische und makroskopische Struktur der Katalysatoren wichtig. Häufig lässt sich die Deaktivierung eines Katalysators mit einer Veränderung der Struktur erklären, sodass Struktur und Eigenschaften des Katalysators in einer engen Verbindung stehen. Die Elektronenmikroskopie ist eine sehr leistungsfähige Analytikmethode um die lokale Struktur der Katalysatoren vom makroskopischen bis zum atomaren Maßstab zu untersuchen. So ist es mit dieser Analytikmethode möglich, die Struktur des Katalysators zu visualisieren, um so ein Bild über den Aufbau des Materials und Veränderungen nach katalytischen Reaktionen zu bekommen.^[2,3]

Mit elektronenmikroskopischen Methoden ist es leicht möglich, Veränderungen auf der Oberfläche oder im Volumen des Katalysatormaterials zu untersuchen. Bei Materialien mit metallischen Nanopartikeln kann der Partikeldurchmesser und die Größenverteilung sowie die Verteilung der Partikel über das Trägermaterial untersucht werden. Veränderungen durch katalytische Reaktionen, wie Agglomeration und vergrößerte Partikeldurchmesser, lassen sich leicht feststellen. Hochauflösende Mikroskope können die atomare Struktur von kristallinen Materialien sichtbar machen und Hinweise auf Gitterdefekte geben, die in direktem Zusammenhang mit der Aktivität des Katalysators stehen können. Mit spektroskopischen Methoden lässt sich gleichzeitig auch die chemische Zusammensetzung untersuchen. Auf diesem Wege können wichtige Informationen über den Aufbau der Materialien gewonnen werden.^[4,5]

Neuere Entwicklungen im Bereich der Elektronenmikroskopie erlauben die Beobachtung eines Katalysators während der katalytischen Reaktion entweder in einer speziellen geschlossenen Zelle oder im offenen System des Mikroskops. Diese

Untersuchungen sind besonders interessant um einen Einblick in die komplexen Prozesse zu bekommen, die während der katalytischen Reaktion stattfinden.

1.3. Anforderungen an die Analytikmethode

Die Anforderungen an die Elektronenmikroskopie als Analytikmethode für heterogene Katalysatoren sind sehr groß. So werden ultrahochauflösende Instrumente benötigt, um die (atomare) Struktur der Katalysatoren abzubilden. Zudem wird häufig die Untersuchung der Elementverteilung der einzelnen Komponenten auf atomarer Ebene und die Identifizierung von chemischen Bindungen gewünscht. Neben leistungsfähigen elementanalytischen Methoden sind hierbei auch (hochauflösende) Abbildungsmodi mit elementsensitivem Kontrast hilfreich. Um die dreidimensionale Struktur eines Materials zu analysieren, werden neben den klassischen Abbildungsmethoden auch tomographische Techniken benötigt. Für die Untersuchung von dynamischen Vorgängen, wie katalytischen Reaktionen innerhalb des Mikroskops, ist ein großer instrumenteller Aufwand nötig. Diese Experimente können entweder innerhalb spezieller Halter oder in einem dafür ausgerüsteten Mikroskop stattfinden. Für die Auswertung der gemessenen Daten sind viele Analyse- und Rekonstruktionsmethoden bekannt, die es ermöglichen vielfältige Informationen über die Struktur der Materialien zu erhalten. Die Interpretation der Daten erfordert nicht nur ein umfassendes Verständnis der elektronenmikroskopischen Methode, sondern auch ein chemisches Hintergrundwissen, das eine chemisch-sinnvolle Erklärung der Ergebnisse ermöglicht.

Bei den vielen Vorteilen, die elektronenmikroskopische Untersuchungen im Hinblick auf die Analyse von heterogenen Katalysatoren bieten, gibt es jedoch auch einige Schwierigkeiten, die bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden müssen. Die meisten elektronenmikroskopischen Untersuchungen finden im Vakuum mit einem energiereichen Elektronenstrahl statt. Je nach Material können Wechselwirkungen der Probe sowohl mit dem Vakuum als auch mit dem Elektronenstrahl Veränderungen des Materials hervorrufen. So kann es möglich sein, dass von einer Probe auf diesem Weg keine belastbaren Ergebnisse erhalten werden können. Auch

die Präparation der Materialien für die Elektronenmikroskopie kann die Struktur der Probe verändern. Die Wahl der richtigen Methode muss dementsprechend auf das Material und das Ziel der Analyse abgestimmt sein. Ein weiteres Problem der elektronenmikroskopischen Methoden ist, dass jeweils nur ein kleiner Teil der Probe untersucht wird. Damit ist es zwar möglich, die lokale Struktur mit sehr großer Auflösung zu analysieren, diese Ergebnisse müssen jedoch nicht unbedingt dem gesamten Material (Bulk) entsprechen. Dieses Problem kann und sollte durch Kombination mit komplementären Analysemethoden gelöst werden.^[6]

Trotz dieser Schwierigkeiten können über die vielfältigen Möglichkeiten einer elektronenmikroskopischen Untersuchung sehr detaillierte Informationen über die lokale Struktur von Nanomaterialien gewonnen und direkt abgebildet werden. Für eine umfassende Untersuchung eines neuen Materials sind elektronenmikroskopische Methoden als einzige Analytikmethode nicht ausreichend, da neben der lokalen Struktur auch immer die globale Struktur des Materials untersucht werden sollte.

2. Elektronenmikroskopische Grundlagen

2.1. Allgemeines

2.1.1. Geschichte der Elektronenmikroskopie

Mit bloßem Auge ist es nicht möglich Strukturen aufzulösen, die kleiner als 0,1 mm sind.^[7] Seit der Antike gibt es bereits Hilfsmittel, die die Auflösungsgrenze des Auges verringern. Mit der Entwicklung des Lichtmikroskops im 17. Jahrhundert konnte die Auflösung deutlich verbessert werden. Moderne Lichtmikroskope haben bedingt durch Beugung eine Auflösungsgrenze von etwa $0,2 \mu\text{m}$, was in etwa der halben Wellenlänge des verwendeten Lichts entspricht.^[8] Diese Grenze wird als Abbé-Limit bezeichnet. Um die Auflösung des Mikroskops zu verbessern, ist es nötig die Wellenlänge der verwendeten Strahlung zu reduzieren oder das Abbé-Limit gezielt zu umgehen. Letzteres ist beispielsweise bei der Stimulated Emission Depletion (STED)-Mikroskopie der Fall.^[9] Durch Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen, die gezielt mit Lasern ein- und ausgeschaltet werden können, kann die Auflösung dieses Fluoreszenzmikroskops auf 2,4 nm verbessert werden. Für diese Entwicklung wurde Stefan Hell 2014 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Für den anderen Weg, das Abbé-Limit zu verkleinern und so die Auflösung des Mikroskops zu verbessern, hat sich die Verwendung von Elektronenstrahlen anstelle von elektromagnetischer Strahlung als geeignet herausgestellt. Elektronen können mit wenig Aufwand erzeugt und beschleunigt werden, sodass leicht kleine de-Broglie-Wellenlängen erreicht werden können. Bei einer Energie von 100 keV beträgt die Wellenlänge von Elektronen $0,0037 \text{ nm}$ ^[10] und ist somit wesentlich kleiner als die Wellenlänge von (sichtbarem) Licht. 1931 entwickelten Ernst Ruska und Max Knoll

das erste „Übermikroskop“, das auf Elektronen als Strahlungsquelle basiert. Als Linsen wurden bei diesem Mikroskop Spulen verwendet, die die Elektronen durch ein elektromagnetisches Feld fokussieren. Bereits 1933 konnte Ruska die Auflösung von Lichtmikroskopen unterbieten. Das erste kommerzielle Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde 1939 mit einer Auflösung von 7 nm angeboten.^[11] Im Jahre 1937 wurde das Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope) (SEM) von Manfred von Ardenne entwickelt, das einen anderen Weg der Abbildung in der Elektronenmikroskopie ermöglicht.^[12] Der Gedanke Ardennes bei der Entwicklung des SEM war jedoch nicht ausschließlich die andere Form der Abbildung, sondern die Reduktion der Bildfehler der elektromagnetischen Linsen und somit die Verbesserung der Auflösung. Bis heute ist die Auflösung der Elektronenmikroskope nicht durch das Beugungslimit und somit der Wellenlänge der Elektronen begrenzt, sondern durch die Qualität der verwendeten Linsen. Seit den 1990er Jahren werden Bauteile entwickelt, die die vorliegenden Bildfehler teilweise korrigieren können und somit die Auflösung der Elektronenmikroskope stetig verbessern.^[13,14]

2.1.2. Grundlagen

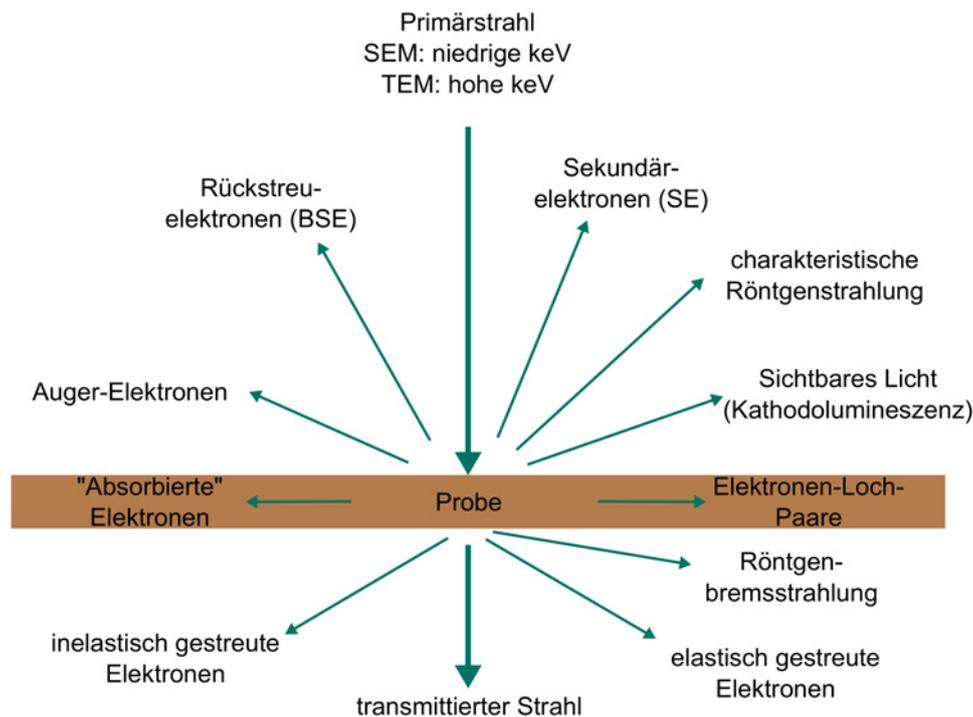


Abbildung 2.1.: Wechselwirkung eines höher energetischen Elektronenstrahls mit der Probe. Die meisten der entstehenden Signale können in einem Elektronenmikroskop detektiert werden und geben unterschiedliche Informationen über das Probenmaterial (in Anlehnung^[10]).

In einem Elektronenmikroskop trifft ein primärer Elektronenstrahl auf die Probe, in der verschiedene Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und den Atomen der Probe stattfinden. Abbildung 2.1 zeigt die unterschiedlichen Wechselwirkungen innerhalb der Probe zwischen einem hochenergetischen Elektronenstrahl und den Atomen des Probenmaterials.^[10] Die stattfindenden Prozesse können grob in elastische Streuung, inelastische Streuung und sekundäre Effekte eingeteilt werden.^[6] Als elastische Streuung werden die Wechselwirkungen bezeichnet, bei denen der primäre Elektronenstrahl keine oder weniger als 0,1 eV Energie verliert. Elastische Streuung ergibt sich aus Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Primärelektronen und Atomkernen oder Elektronen der Probe und ist vorwärts gerichtet. Im TEM kann zum Beispiel das Ergebnis der kohärenten elastischen Streuung als Beugungsbild aufgenommen werden.

Als inelastische Streuung werden generell Prozesse bezeichnet, bei denen die Primärelektronen Energie verlieren, die auf die Probe übertragen wird. Eine Folge der inelastischen Streuung ist die Anregung von Phononen in (kristallinen) Festkörpern. Bei dieser Anregung verlieren die Primärelektronen sehr wenig Energie (unter 1 eV) und die Probe wird leicht erwärmt. Die von Phononen gestreuten Elektronen werden häufig in sehr großen Winkeln (10°) gestreut,^[6] haben jedoch keine relevanten chemischen Informationen. In Beugungsbildern tragen diese Elektronen jedoch zur diffusen Untergrundintensität bei.^[10] Die Anregung von Plasmonen ist eine weitere Folge der inelastischen Streuung von Primärelektronen. Diese Anregung ist eine sehr häufige inelastische Wechselwirkung in Proben. Die Anregung von Plasmonen kann in jedem Material mit schwach gebundenen oder freien Elektronen auftreten, am häufigsten wird die Anregung bei Metallen beobachtet. Der Energieverlust der Primärelektronen beträgt 5-30 eV.^[6] In Energieverlustspektren sind die Plasmonen-Peaks sehr deutlich zu sehen, sie haben jedoch keinen hohen Informationsgehalt, da der Energieverlust bei der Anregung von Plasmonen nicht elementspezifisch ist. Eine wichtige Folge von inelastischen Wechselwirkungen ist die Anregung von Elektronen in kernnahen Schalen. Für diesen Prozess ist eine hohe Energie des Primärstrahls nötig. Die sekundären Effekte, die bei der Relaxation des Atoms stattfinden, enthalten wertvolle chemische Informationen. Die Anregung von kernnahen Elektronen findet selten statt, mit zunehmender Energie des Primärstrahls oder zunehmender Ordnungszahl sinkt zudem die Häufigkeit.^[6]

Unter dem Begriff sekundäre Effekte werden die Effekte zusammengefasst, die in Folge von Wechselwirkungen der Primärelektronen mit der Probe stattfinden und außerhalb der Probe messbar sind. Die für die Elektronenmikroskopie wichtigen sekundären Effekte sind die Entstehung von Elektronen oder elektromagnetischer Strahlung. Die für die Rasterelektronenmikroskopie wichtigen Sekundär- und Rückstreuelektronen werden in den Abschnitten 2.2.2.1 und 2.2.2.2 genauer erläutert. Die sekundären Effekte nach der Anregung von Atomen der Probe durch inelastische Stöße sind vor allem für spektroskopische Methoden interessant.^[15] Relaxiert ein Atom mit einer Vakanz in einer der äußeren Elektronenschalen, wird Energie in Form eines Photons frei. Dieser Prozess wird als Kathodolumineszenz

bezeichnet.^[16] Je nach Element ist die Wellenlänge des frei werdenden Lichtes im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Bereich.

Wenn die Vakanz in einer inneren Schale ist, gibt es zwei Möglichkeiten, wie das Atom relaxieren kann. Zum einen kann ein Elektron einer höheren Schale die Vakanz füllen und die frei werdende Energie wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Die Energie der Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das Element und kann zur chemischen Analyse verwendet werden.^[17] Die zweite Möglichkeit, wie das Atom relaxieren kann, ist durch Emission eines Auger-Elektrons.^[6] Bei diesem Prozess wird die Vakanz der inneren Schale ebenfalls durch ein Elektron einer höheren Schale gefüllt. Die frei werdende Energie wird auf ein anderes Elektron in einer höheren Schale des selben Atoms übertragen, das in Folge dessen mit einer bestimmten kinetischen Energie emittiert wird. Die kinetische Energie ist elementspezifisch und kann zur chemischen Analyse der Probe verwendet werden. Der Auger-Effekt und die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung stehen in Konkurrenz, da jeweils nur ein Prozess bei der Relaxation eines angeregten Atoms stattfinden kann. Für Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl überwiegt der Auger-Effekt, für schwerere Elemente überwiegt der Strahlungsübergang.

Die vorgestellten Prozesse finden innerhalb der Probe in einem bestimmten Volumen statt. Wie tief die Primärelektronen in die Probe eindringen können und wie groß das Anregungsvolumen ist, ist abhängig von der Energie der Primärelektronen, der Probendicke und der Dichte des Probenmaterials. Das Anregungsvolumen kann basierend auf Monte-Carlo-Simulationen berechnet werden.^[18-20] Der Zusammenhang zwischen der Größe des Anregungsvolumens und der Auflösung in der Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy) (EDX) wird in Abschnitt 2.5.1 erläutert.

Um die Signale, die aus den vorgestellten Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Materie resultieren, analytisch nutzen zu können, ist der Aufbau des Elektronenmikroskops entscheidend. Die Familie der Elektronenmikroskope, dargestellt in Abbildung 2.2, basiert auf den klassischen, rein abbildenden Geräten SEM und TEM.^[6] Alle dargestellten Geräte haben ein Vakuumsystem, eine Elektronenquelle, ein Beleuchtungssystem in Form einer oder mehrerer Kondensorenlinen und

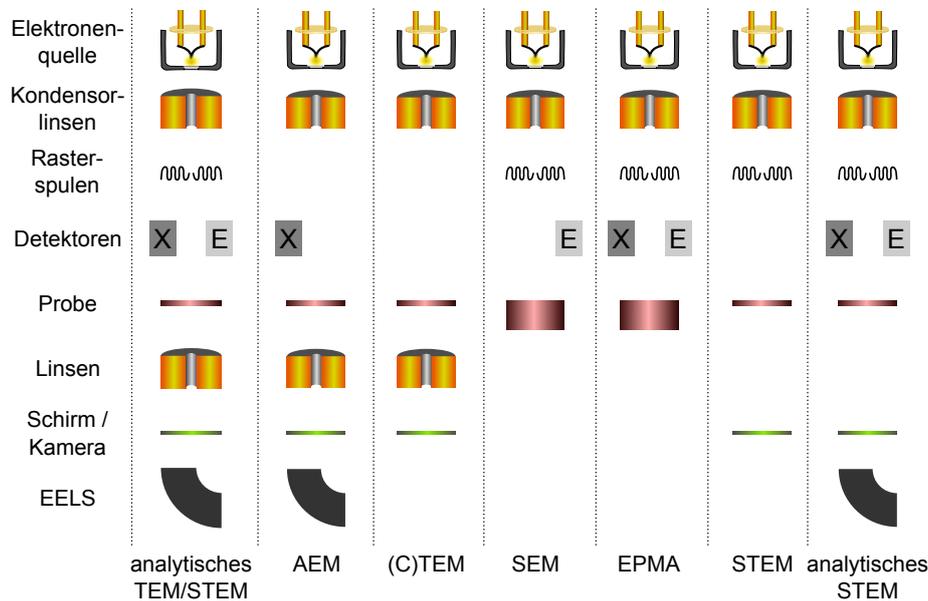


Abbildung 2.2.: Die Familie der Elektronenmikroskope. Ausgehend von den zwei Mikroskopsystemen (TEM und SEM) in der Mitte ergeben sich durch hinzufügen zusätzlicher Detektoren (X=EDX-, E=Elektronendetektor) und Linsen weitreichende analytische Möglichkeiten (in Anlehnung^[6]).

eine Form der Signaldetektion. Dieser Grundaufbau unterscheidet diese Mikroskope von anderen Mikroskopfamilien wie den Rastersondenmikroskopen (Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope) (AFM) oder Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscope) (STM)).

Der Aufbau der Geräte innerhalb der EM-Familie richtet sich nach den Anwendungsgebieten und der Dicke der zu untersuchenden Probe. Das in der Mitte von Abbildung 2.2 dargestellte SEM ist mit Rasterpulen und mindestens einem Elektronendetektor oberhalb der Probe ausgestattet und wird eingesetzt um die Oberflächenstrukturen von dicken Proben abzubilden. Wird zu diesem Aufbau ein oder mehrere Röntgendetektoren zugefügt, kann das Gerät zusätzlich zur chemischen Analyse der Probe eingesetzt werden, und wird als analytisches SEM (electron probe microanalyser) (EPMA) bezeichnet. Aus einem SEM wird ein Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM), wenn Detektoren unterhalb der dünnen Probe zu finden sind. Werden Röntgendetektoren bzw. Spektrometer für Elektronenenergieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy) (EELS) zu einem

konventionellen TEM oder STEM hinzugefügt, ergeben sich analytische Mikroskope. Ein analytisches Elektronenmikroskop (AEM) mit zusätzlichen Rasterpulen bzw. ein analytisches STEM mit Projektionslinsen ergibt ein kombiniertes analytisches TEM/STEM. Diese strikte Unterscheidung ist in der Praxis nicht nötig, da moderne Mikroskope fast immer mit analytischen Fähigkeiten ausgestattet sind. Dennoch ist die Unterscheidung der einzelnen Typen wichtig, um das richtige Gerät für die Untersuchung einer bestimmten Probe auszuwählen. Welche Vor- und Nachteile die einzelnen Mikroskoptypen und analytischen Methoden haben, wird im Folgenden genauer erläutert.

2.1.3. Verwendete Elektronenquellen

In Elektronenmikroskopen werden vier unterschiedliche Typen von Kathoden eingesetzt. Jede Kathode hat gewisse Vor- und Nachteile, sodass nicht jede Kathode für jeden Einsatzbereich sinnvoll ist.^[10] Bei der Art der Kathoden wird zwischen thermischen Emittlern und Feldemittlern unterschieden.

Die einfachste Kathode ist die Wolfram-Haarnadelkathode. Sie besteht aus einem gebogenen Wolframdraht, der erhitzt wird und an der Spitze Elektronen emittiert. Im Vergleich zu den anderen Kathodentypen ist die Wolfram-Haarnadelkathode sehr günstig und hat keine besonderen Ansprüche im Bezug auf das Vakuumsystem. Jedoch ist die Auflösung (in Bezug auf den Durchmesser des Elektronenstrahls) und die Lebensdauer der Kathode begrenzt. Eingesetzt werden kann eine Wolfram-Haarnadelkathode sowohl in SEMs als auch in TEMs (bis 100 kV).

Eine weitere thermische Kathode ist die LaB₆-Kathode. Statt eines Wolframdrahtes wird bei dieser Kathode ein Lanthanhexaborid-Einkristall als Emitter eingesetzt. Wie eine Wolfram-Kathode wird auch die LaB₆-Kathode erhitzt, damit Elektronen emittiert werden. Die Austrittsarbeit von Elektronen ist bei LaB₆ geringer als bei Wolfram, deswegen arbeitet eine LaB₆-Kathode bei geringeren Temperaturen. Zusätzlich ist die Lebensdauer und die Helligkeit einer LaB₆-Kathode deutlich größer und der Elektronenstrahl deutlich kohärenter als bei Wolfram. Die Nachteile von LaB₆ sind, dass die Kathoden deutlich teurer sind als W-Kathoden und auch ein

besseres (ölfreies) Vakuum benötigen. Der Kristall kann leicht durch unvorsichtiges Erwärmen oder Abkühlen und Übersättigung beschädigt werden. Die Kathode brennt im Gegensatz zu Wolfram nicht durch, sondern verliert Intensität und muss ausgetauscht werden, wenn der Strahl zu dunkel wird. LaB_6 -Kathoden werden in SEMs und TEMs eingesetzt.

Bei Feldemissionsquellen wird zwischen kalten und thermischen Emittern unterschieden. Beide haben jedoch einen sehr kleinen Strahldurchmesser, eine hohe Strahlstromdichte, hohe Kohärenz und große Helligkeit gemein. Zusätzlich sind diese Quellen deutlich monochromatischer als thermische Quellen. Trotz dieser Gemeinsamkeiten sind die beiden Arten von Feldemittern sehr unterschiedlich. Kalte Feldemitter (CFEs) bestehen aus einem Wolfram-Einkristall mit einer sehr feinen Spitze (Tip). Wenn ein Potential (Extraktionsspannung) angelegt wird, tunneln Elektronen aus der Spitze des Tips. Die Bezeichnung kalter Feldemitter kommt daher, dass der Tip im Betrieb nicht erwärmt wird, sondern bei Raumtemperatur bleibt. CFEs ergeben einen sehr kohärenten Strahl mit einer sehr kleinen Energiebreite. Schottky-Emitter (auch als thermische Feldemitter bezeichnet) bestehen aus einem Wolfram-Einkristall, der mit Zirkondioxid ummantelt ist. Wie beim CFE wird ein Potential angelegt, der Tip wird jedoch zusätzlich noch erhitzt. Die Emission der Elektronen erfolgt durch den Schottky-Effekt. Schottky-Emitter haben einen größeren Strahldurchmesser und eine größere Energiebreite als CFEs, sie haben jedoch einen stabileren Strahlstrom und weniger Rauschen. Der Grund dafür ist, dass an der Oberfläche des kalten Wolfram-Tips leicht Gasmoleküle adsorbieren, was einen Einfluss auf den Strahlstrom hat, wie in Abbildung 2.3 dargestellt.

Direkt nach dem Flashing, wenn alle Gasmoleküle von der Oberfläche des Tips entfernt wurden, ist die Emission am höchsten. Sobald sich Gasmoleküle an der Oberfläche absetzen, sinkt der Emissionsstrom und durch Adsorption, Desorption und Transferprozesse kommt es zu leichten Schwankungen der Emission (a bis b in Abb. 2.3). Sobald sich eine Monolage der Gasmoleküle an dem Tip gebildet hat ist der Strom für eine gewisse Zeit stabil (c in Abb. 2.3). Adsorbieren mehr Gasmoleküle an der Oberfläche des Tips, werden die Schwankungen in der Stärke des Emissionsstroms wieder größer und der Strom kann auch wieder ansteigen (d in Abb. 2.3). Wie schnell die einzelnen Prozesse stattfinden, hängt von dem

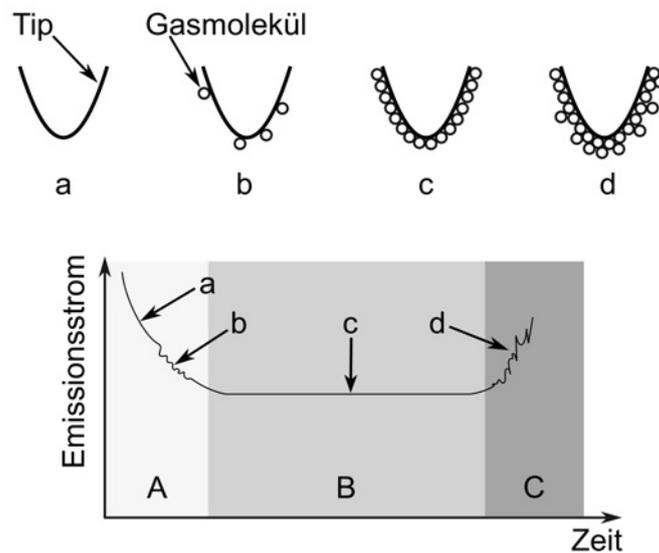


Abbildung 2.3.: Emissionsstrom einer kalten FEG in Abhängigkeit der Gasadsorption (in Anlehnung^[21]).

Vakuum im Mikroskop-Kopf und der Art der Gasmoleküle ab. Bei einem Vakuum von 10^{-5} Pa dauert es weniger als eine Minute, bis sich eine Monolage Gas am Tip adsorbiert hat, bei 10^{-8} Pa dauert es sieben Stunden.^[10]

Die wichtigsten Eigenschaften der vorgestellten Kathoden sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die beiden Arten von Feldemittern können sowohl in einem SEM,^[22] als auch in einem TEM eingesetzt werden. Der kalte Feldemitter hat dabei Vorteile für höchstauflösende SEM- und STEM-Abbildung und EDX-Analytik wegen des kleineren Strahldurchmessers und der hohen Energiedichte, sowie für EELS wegen der kleineren Energieverteilung. Für die meisten HR-TEM-Anwendungen ist ein Schottky-Emitter die bessere Wahl, da dieser Emitter auf Dauer stabiler und einfacher zu bedienen ist, da nicht ständig geflasht werden muss. Die geringfügig breitere Energieverteilung, der minimal größere Strahldurchmesser und die etwas geringere Helligkeit spielen kaum eine Rolle. Für TEM-Aufnahmen in einem

mittleren Vergrößerungsbereich hat eine LaB₆-Kathode die größten Vorteile, da der größere Strahldurchmesser die Beleuchtung einer größeren Fläche ermöglicht.

Tabelle 2.1.: Vergleich der wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Kathoden bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV.^[10]

	Wolfram	LaB ₆	Schottky	X-FEG ¹	CFE
Helligkeit (A/m ² ·sr)	10 ¹⁰	5·10 ¹¹	5·10 ¹²	≥ 7·10 ¹²	10 ¹³
Strahldurchmesser	50 μm	10 μm	15 nm	- ²	3 nm
Strahlstromdichte (A/m ²)	5	10 ²	10 ⁵	- ²	10 ⁶
Energiebreite (eV)	3	1,5	0,7	≤ 0,8	0,3
Vakuum (Pa)	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹
Betriebstemperatur (K)	2700	1700	1700	1700	300
Lebensdauer (h)	100	1000	>5000	>5000	>5000

¹ weiterentwickelter Schottky-Emitter von FEI, Herstellerangaben

² nicht bekannt

2.2. Rasterelektronenmikroskopie

2.2.1. Aufbau und Funktionsprinzip eines SEM

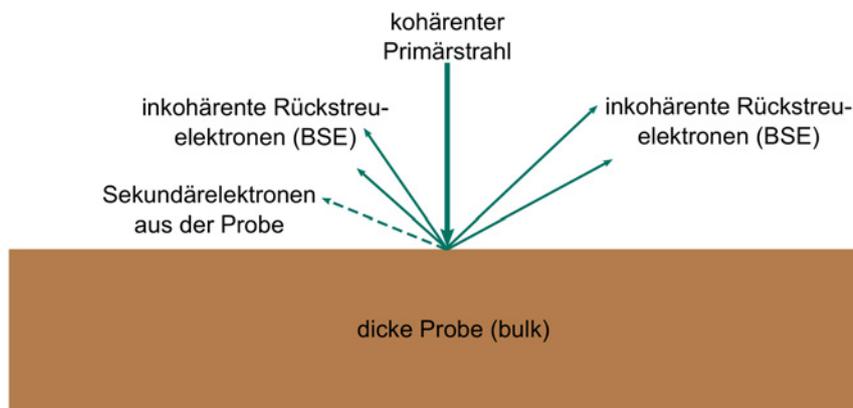


Abbildung 2.4.: Bei dicken (nicht transparenten) Proben können nur die Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Probe in der Nähe der Oberfläche detektiert werden (in Anlehnung^[10]).

Das Funktionsprinzip des SEM basiert darauf, dass ein fein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe rastert und Punkt für Punkt Signale detektiert, die zu einem Bild zusammengesetzt werden.^[16] Klassischerweise werden im SEM dicke, für Elektronen nicht transparente Proben untersucht. Bei diesen Proben können, wie Abbildung 2.4 zeigt, nur Signale detektiert werden, die aus Bereichen nahe der Probenoberfläche stammen. Die für Abbildungen am häufigsten detektierten Signale sind Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (backscattered electrons) (BSE).

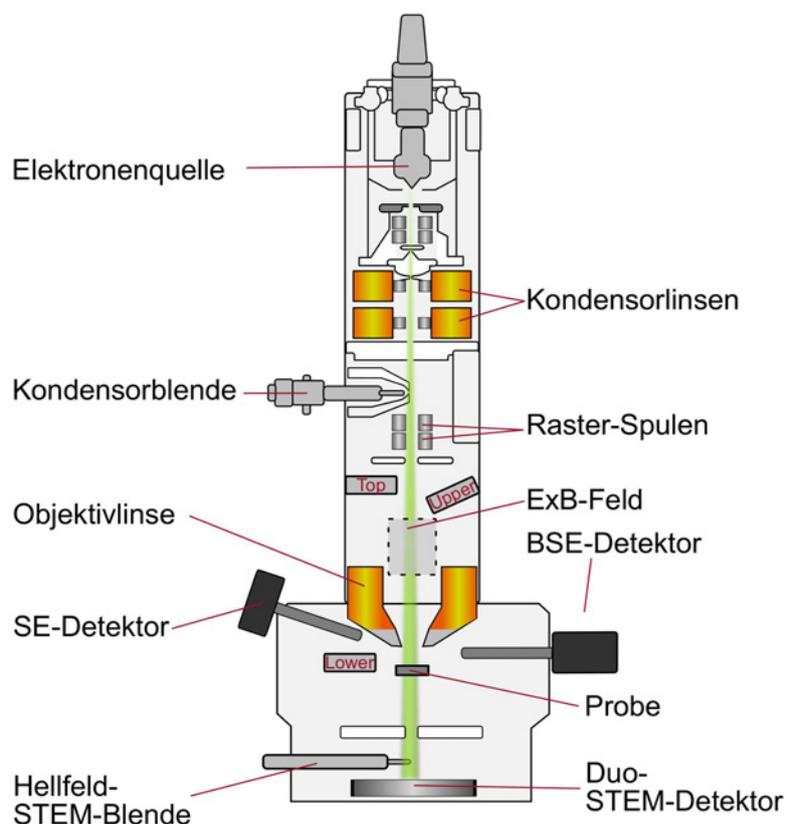


Abbildung 2.5.: Aufbau eines modernen Rasterelektronenmikroskops mit STEM-Einheit und verschiedenen Detektoren für Sekundär- und Rückstreuelektronen. Die dargestellte Objektivlinse entspricht dem „semi in-lens“-Typ (in Anlehnung^[23]).

Der schematische Aufbau eines SEM ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Im Kopf der Mikroskopsäule befindet sich die Elektronenquelle. In diesem Teil wird der Elektronenstrahl erzeugt und auf die gewünschte Energie zwischen 0,1-30 keV^[24]

beschleunigt. Die emittierten Elektronen werden im Kondensorsystem, bestehend aus zwei Kondensorlinsen und der Kondensorblende, fokussiert. So entsteht ein feiner Elektronenstrahl.

Unterhalb der Kondensorlinsen befinden sich die Ablenk- oder Rasterspulen, die den fein-fokussierten Elektronenstrahl über die Probe bewegen. Die Spulen bewegen den Elektronenstrahl in einer Reihe von Punkten entlang einer Linie. Anschließend wird der Strahl auf gleiche Weise entlang Linien unterhalb der ersten bewegt, bis der rechteckige Bereich vollständig abgerastert wurde. Für die Darstellung auf einem Bildschirm wird vom Scangenerator das gleiche Raster erzeugt. Die Vergrößerung in einem SEM wird definiert als das Verhältnis von der Breite des aufgenommenen Bildes zu der Breite des abgerasterten Bereiches auf der Probe. Wird ein 10 μm breiter Bereich der Probe in einer 10 cm breiten Aufnahme dargestellt, ergibt sich eine Vergrößerung von 10.000-fach. Für eine höhere Vergrößerung wird der Scanbereich verkleinert, indem die Rasterspulen weniger stark angeregt werden.

Die Objektivlinse unterhalb der Rasterspulen fokussiert den Elektronenstrahl in einem kleinen Punkt auf der Probe. Typischerweise hat der fokussierte Strahl einen Durchmesser von weniger als 10 nm und einen ausreichend großen Strahlstrom um gute Abbildungen zu erzeugen. Die Objektivlinse kann je nach Aufbau des Mikroskops eine unterschiedliche Form haben. Bei älteren SEMs und Mikroskopen mit großer Probenkammer befindet sich die Probe in einem größeren Abstand unterhalb des Polschuhs. Dieser „Out-of-lens“ Aufbau ermöglicht die Untersuchungen von größeren Proben, da bei größeren Arbeitsabständen gearbeitet werden kann. Der Nachteil dieses Aufbaus ist, dass die Objektivlinse eine große Brennweite f hat, die sich negativ auf die Auflösung des SEM auswirkt. Bei hochauflösenden SEMs sind so genannte „in-lens“ Objektivlinsen zu finden, bei denen sich die Probe in der Lücke zwischen dem oberen und unteren Polschuh der Linse befindet.^[23] Durch diesen Aufbau ist die Brennweite f der Objektivlinse sehr klein, wodurch die Effekte von Linsenfehlern wie der sphärischen Aberration verringert und die Auflösung verbessert werden kann. Die Auswirkungen von Linsenfehlern auf die Auflösung wird in Abschnitt 2.11 ausführlich diskutiert.

Zwischen Objektivlinse und Probe sind in der Probenkammer verschiedene Detektoren angebracht.^[16] Dazu gehören Elektronendetektoren für Sekundär- und Rückstreuelektronen, bei analytischen Geräten auch Röntgendetektoren für EDX oder Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (wavelength dispersive X-ray spectroscopy) (WDX). Die Bedeutung der unterschiedlichen Signale und die Funktionsweise der Detektoren wird in den folgenden Abschnitten genauer erläutert.

Einige SEMs sind zusätzlich mit STEM-Detektoren unterhalb der Probe ausgerüstet.^[23] In diesen Geräten kann somit zusätzlich zu den Untersuchungen der Probenoberfläche auch die innere Struktur der Probe untersucht werden. Die Auflösung liegt bei modernen SEMs im STEM-Modus bei $3,4 \text{ \AA}$.^[25]

2.2.2. Signalquellen

2.2.2.1. Sekundärelektronen

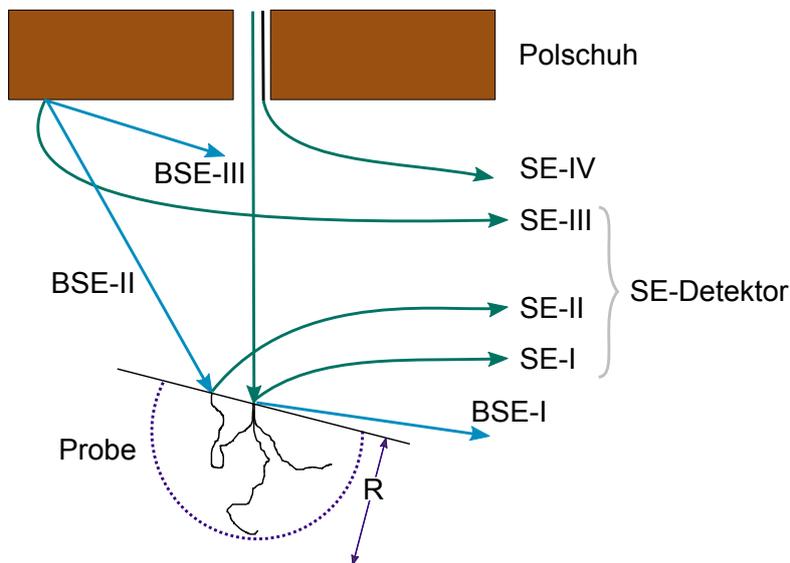


Abbildung 2.6.: Entstehung von SE und BSE in einem SEM. Sekundärelektronen können in einem SEM auf mehrere Arten erzeugt werden. Die gewünschten SE-I stammen direkt aus der Probe. Weitere SEs (SE-II bis SE-IV) werden durch Rückstreuelektronen und Teile des Mikroskops erzeugt (in Anlehnung^[10]).

SE entstehen, wenn der primäre Elektronenstrahl in die Probe eindringt und durch inelastische Stöße Energie auf die Valenzelektronen der Probe überträgt. Diese Elektronen haben eine Energie von weniger als 50 eV und können deswegen nur aus oberflächennahen Schichten austreten. Je nach Material beträgt die Austrittstiefe von Sekundärelektronen zwischen 5 nm und 50 nm. Es gibt neben dem gerade beschriebenen Weg jedoch auch noch andere Wege wie Sekundärelektronen gebildet werden können, wie in Abbildung 2.6 dargestellt. Die mit SE-I bezeichneten Elektronen sind die durch den Primärstrahl gebildeten Sekundärelektronen und das einzige gewünschte Signal. Die SE-II sind Sekundärelektronen, die durch Rückstreuelektronen gebildet werden und häufig in etwas Abstand zum Primärstrahl entstehen. Die SE-III werden auch von Rückstreuelektronen gebildet, sie stammen jedoch nicht von der Probe, sondern von Teilen des Mikroskops wie der Probenkammer oder dem Polschuh. Das Signal SE-IV stammt ebenfalls von Mikroskopteilen. Wenn nahe der Probe eine Blende vorhanden ist, können die dort entstehenden Sekundärelektronen ebenfalls vom SE-Detektor detektiert werden.

Da die gewünschten Sekundärelektronen aus einem kleinen Volumen an der Probenoberfläche stammen, sind SE-Aufnahmen die Methode der Wahl, um die Probenoberfläche abzubilden. Wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist, ist die Ausbeute der Sekundärelektronen vor allem abhängig von der Topographie der Probe. An Erhebungen bzw. Kanten auf der Probenoberfläche können mehr Sekundärelektronen austreten. Dieser Kanten-Effekt führt dazu, dass Kanten in SE-Aufnahmen häufig heller erscheinen als glatte Flächen.

Der gebräuchlichste Detektor für Sekundärelektronen ist der Everhart-Thornley-Detektor, der 1960 erfunden wurde.^[7] An dem Detektor liegt ein positives Potential an, das die Sekundärelektronen in Richtung des Detektors beschleunigt. Dort treffen sie auf einen Szintillator, wo durch Kathodolumineszenz Photonen erzeugt werden. Die Photonen werden in einen Photomultiplier geleitet, indem das optische Signal wieder in ein elektrisches Signal umgewandelt und verstärkt wird. Bei modernen Rasterelektronenmikroskopen gibt es auch noch weitere Detektoren zur selektiven Detektion von Sekundärelektronen. Das Funktionsprinzip der in der Abbildung 2.5 dargestellten Detektoren „Lower“, „Upper“ und „Top“ wird im folgenden Abschnitt in Zusammenhang mit der Detektion von Rückstreuelektronen erklärt.

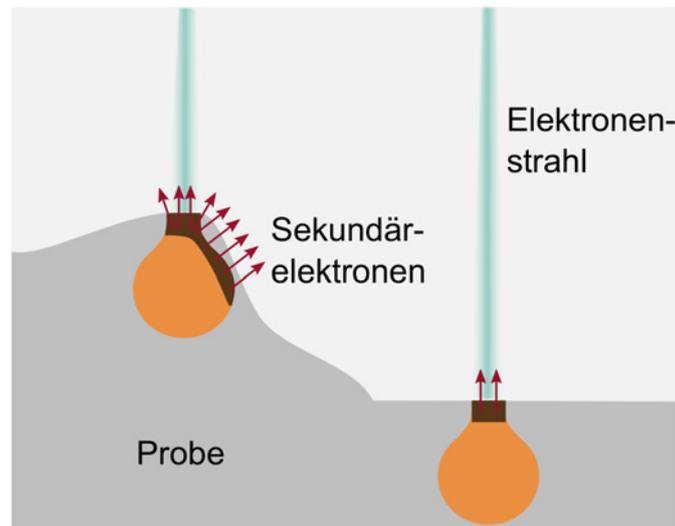


Abbildung 2.7.: Sekundärelektronenausbeute abhängig von unterschiedlicher Topographie der Probenoberfläche. Sekundärelektronen werden aus den schwarz skizzierten Bereichen emittiert. An Kanten werden mehr SEs emittiert, sodass diese in Aufnahmen heller erscheinen (in Anlehnung^[26]).

2.2.2.2. Rückstreuielektronen

Als Rückstreuielektronen (BSE) werden die Elektronen bezeichnet, die durch Wechselwirkung des Primärstrahls mit den Atomen der Probe ins Vakuum reflektiert werden. Unterschieden wird dabei zwischen elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen. Die elastisch gestreuten Elektronen haben in etwa die gleiche Energie wie die Elektronen des Primärstrahls und werden in großen Winkeln gestreut. Sie kommen vor allem aus den oberflächennahen Bereichen der Probe. Die inelastisch gestreuten Elektronen haben eine deutlich geringere Energie als die Elektronen des Primärstrahls und werden in kleineren Winkeln zurück gestreut. Diese Elektronen können auch aus größeren Probentiefen stammen. Im Inneren der Probe können inelastisch gestreute Elektronen Sekundärelektronen erzeugen, wie in Abbildung 2.6 dargestellt.

Die Bildung von Rückstreuielektronen ist abhängig von der Dichte der Probe und der elementaren Zusammensetzung (Atommasse) der Probe. Elemente mit höherer Ordnungszahl Z haben einen höheren Rückstreukoeffizient η , was bedeutet,

dass mehr BSE gebildet werden. BSE-Aufnahmen haben im Gegensatz zu SE-Aufnahmen einen hohen Materialkontrast. Der Rückstreuoeffizient ist jedoch nicht ausschließlich abhängig von der Atommasse des Probenmaterials, sondern auch vom Einfallswinkel des Elektronenstrahls. Durch Kippen der Probe können somit andere Kontrastverhältnisse in BSE-Aufnahmen erzeugt werden. Das bedeutet, dass auch topographische Informationen in den BSE-Signalen enthalten sind.

Zur Detektion von Rückstreuelektronen werden Yttrium-Aluminium-Granat (YAG)-Detektoren oder Halbleiterdetektoren eingesetzt.^[16] YAG-Detektoren können bei vielen Beschleunigungsspannungen und aufgrund der kurzen Ansprechzeit auch bei hohen Scanraten eingesetzt werden. Halbleiterdetektoren haben hingegen den Vorteil, dass sie in unterschiedliche Segmente eingeteilt und die in den Segmenten gemessenen Signale wahlweise addiert oder subtrahiert werden können. So besteht die Möglichkeit BSE-Aufnahmen mit unterschiedlichem Informationsgehalt zu erhalten. Werden die Signale aller Segmente addiert, enthält die Aufnahme Informationen über die Zusammensetzung der Probe mit hohem Materialkontrast. Für topographische Informationen wird der Detektor in zwei Hälften aufgeteilt, die voneinander subtrahiert werden. Wenn jeweils nur ein Segment von den drei anderen subtrahiert wird, entsteht eine Aufnahme mit Abschattung in Richtung des subtrahierten Segmentes. Durch diese Betriebsweise ist es möglich mit einem Detektor unterschiedliche Informationen einer Probe darzustellen.

Bei Mikroskopen mit einem ExB-Filter, ähnlich dem in Abbildung 2.5 gezeigten Aufbau, können die Detektoren „Lower“, „Upper“ und „Top“ eingesetzt werden, um selektiv einen bestimmten Teil der SE oder BSE zu detektieren und so den Informationsgehalt der Aufnahmen zu variieren. Der ExB-Filter wirkt dabei als Energiefilter, der nur Elektronen mit einer bestimmten Energie durchlässt und diese zusätzlich noch beschleunigen kann. So können SEs und BSEs getrennt und selektiv detektiert werden. Dieser „signal varying“ Mechanismus^[23] erlaubt es beispielsweise, BSE-Aufnahmen bei niedrigen Beschleunigungsspannungen zu erhalten, was mit herkömmlichen BSE-Detektoren nicht möglich ist.

2.2.3. Auswahl der richtigen Bedingungen

2.2.3.1. Wahl der Beschleunigungsspannung

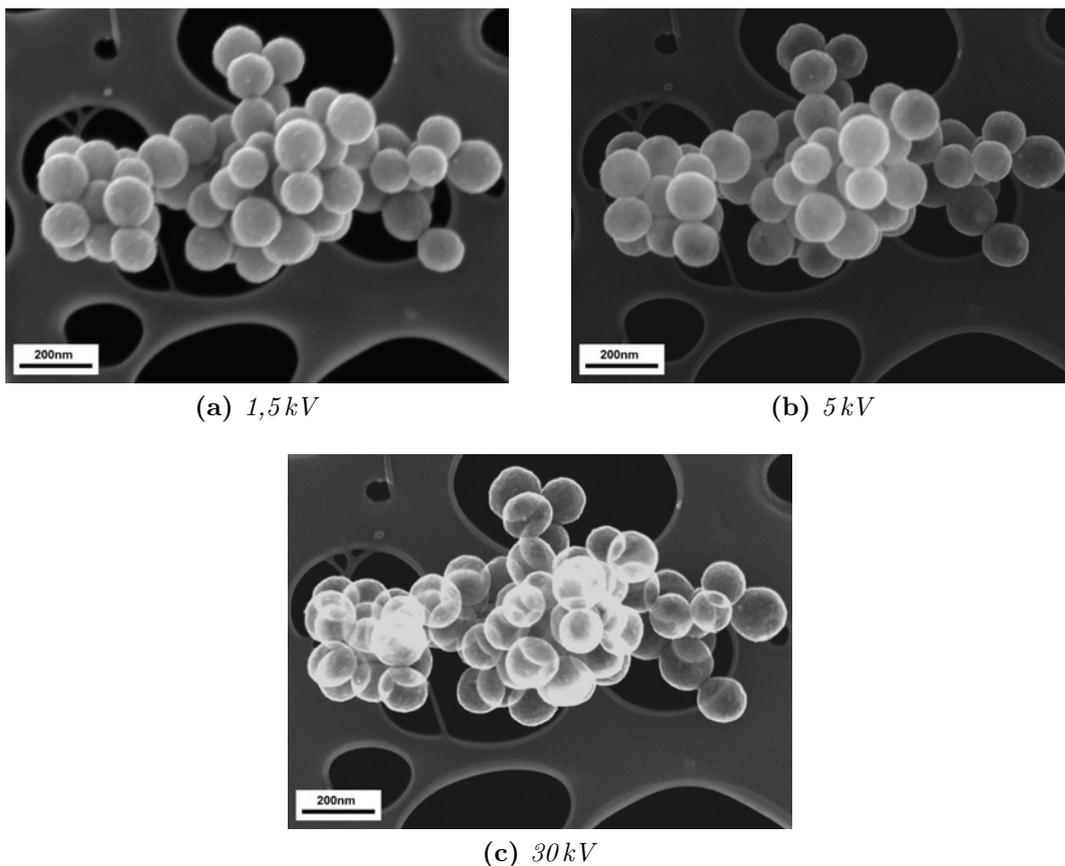


Abbildung 2.8.: *Auswirkung von unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen auf die Auflösung von SE-Aufnahmen (Material: PtCo@HCS).*

Die Beschleunigungsspannung hat einen großen Einfluss auf das Aussehen und den Informationsgehalt von SEM-Aufnahmen. Abbildung 2.8 zeigt drei SE-Aufnahmen von PtCo@HCS bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen. Deutlich zu erkennen ist eine höhere Auflösung bei höherer Spannung. Der Informationsgehalt verschiebt sich bei höheren Beschleunigungsspannungen jedoch von reinen Oberflächeninformationen zu Volumeninformationen. In der Aufnahme bei 30 kV sind transparente Kugeln zu erkennen, was bei den Aufnahmen bei niedrigerer Spannung

nicht der Fall ist. Zusätzlich sind Strahlungsschäden und Aufladungen der Probe bei höheren Beschleunigungsspannungen größer.

Die Wahl der richtigen Beschleunigungsspannung ist also ein entscheidendes Kriterium für die Qualität der SEM-Aufnahmen und sehr stark abhängig vom Probenmaterial und den gewünschten Informationen. So können bei einer Probe mit metallischen Nanopartikeln auf einem Substrat mit geringer Dichte (Kohlenstoff, Polymer) sehr gut SE-Aufnahmen der Partikel bei hoher Beschleunigungsspannung (16-30 kV) gemacht werden. Das gute Verhältnis von SE-I zu SE-II und SE-III (Abb. 2.6) ermöglicht höchste Auflösungen. Soll jedoch die Oberflächenstruktur des Substrates abgebildet werden, sollte eine niedrigere Beschleunigungsspannung gewählt werden.

2.2.3.2. Wahl des Arbeitsabstandes

Der Arbeitsabstand (working distance) (WD) ist ein weiterer Parameter, der Abbildungen in einem SEM beeinflusst. Eine Veränderung des Arbeitsabstandes verändert auch die Brennweite der Objektivlinse und der Divergenzwinkel des Elektronenstrahls. Wird der Arbeitsabstand vergrößert, vergrößert sich der Durchmesser des Elektronenstrahls. Dies führt zu einer Verringerung der Auflösung. Die Brennweite der Objektivlinse wird jedoch größer, was die Tiefenschärfe verbessert. Zusätzlich wird durch einen vergrößerten Arbeitsabstand auch der Rasterbereich erweitert, was in einer kleineren Vergrößerung resultiert. Für hochauflösende Aufnahmen sollte demnach ein kleiner Arbeitsabstand gewählt werden, für die Betrachtung von dickeren Proben ist die Wahl eines größeren Arbeitsabstandes mit höherer Tiefenschärfe vorteilhafter.

2.2.3.3. Vermeidung von Störungen in den Abbildungen

Es gibt einige Phänomene, die die Abbildung im SEM stören. Dazu zählen Aufladungen, Kontamination, Strahlschäden und äußere Einflüsse. Diese Störungen äußern sich in einer schlechteren Abbildungsqualität und sollten eliminiert werden.

Aufladungen entstehen bei der Beobachtung von nicht leitenden Proben, wenn absorbierte Elektronen nicht abgeleitet werden können. Das Potential der Probenoberfläche verändert sich, wodurch der Primärstrahl beeinflusst wird. In Abbildungen äußern sich Aufladungen beispielsweise durch helle Streifen, Verzerrungen oder ungleiche Helligkeitsverteilungen. Die verwendete Beschleunigungsspannung und Rastergeschwindigkeit haben einen großen Einfluss auf das Auftreten von Aufladungen. Bei Proben, die zu starken Aufladungen neigen, sollte deswegen eine niedrigere Spannung und eine schnellere Rastergeschwindigkeit gewählt werden. Um bei einer kürzeren Scandauer dennoch eine Aufnahme mit guter Qualität (hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis) zu erhalten, ist das Aufaddieren mehrerer Aufnahmen mit hoher Geschwindigkeit empfehlenswert. Durch diese Technik können auch weitere Bildstörungen herausgemittelt werden.^[27] Um Aufladungen zu reduzieren kann es ebenfalls hilfreich sein, die Probe leitfähig zu beschichten oder im Nieder Vakuum zu arbeiten, da das vorhandene ionisierte Restgas das Potential an der Probenoberfläche reduzieren kann. Bei der Beschichtung ist darauf zu achten, dass die gewünschten Informationen der Probe nicht durch die Beschichtung überdeckt werden.

Kontaminationen bilden sich unter anderem durch Kohlenwasserstoffe, die sich bedingt durch die Bestrahlung mit Elektronen an der Oberfläche der Probe sammeln und dort „festwachsen“. Die Kohlenwasserstoffe stammen meist aus der Probe selber, beispielsweise aus Lösungsmittelrückständen, können jedoch auch aus der Probenkammer oder Mikroskopsäule stammen. In SE-Abbildungen äußern sich Kontaminationen durch einen dunkler werdenden Scanbereich, da die Kontaminationsschicht die Emission von Sekundärelektronen unterdrückt. Um Kontaminationen zu minimieren, sollten die frisch-präparierten Proben immer gut getrocknet und gegebenenfalls im Plasmareiniger behandelt werden. Zusätzlich hilft es ein möglichst gutes Vakuum innerhalb des Mikroskops zu haben.

Unter Strahlschäden werden Veränderungen innerhalb der Probe, induziert durch die Beleuchtung mit dem Elektronenstrahl, verstanden.^[28] Generell werden drei Arten von Strahlschäden unterschieden, die strukturelle oder chemische Änderungen verursachen: Thermische Effekte, Radiolyse und Knock-on Schäden. Für Proben mit einer geringen Wärmeleitfähigkeit, wie Polymere oder biologische Proben, sind

thermische Effekte der Hauptgrund für Veränderungen. Die Probe kann dabei sowohl von dem Elektronenstrahl selber, als auch von Phononen erwärmt werden. Für Proben mit guter Wärmeleitfähigkeit ist diese Form der Strahlschäden vernachlässigbar. Die Radiolyse führt dazu, dass chemische Bindungen bestimmter Materialien gebrochen werden und die Probe so verändert wird. Häufig sind Wechselwirkungen zwischen dem Elektronenstrahl und den Elektronen der Probe, wie Ionisation, der Grund für Radiolyse. Knock-on Schäden entstehen hauptsächlich in kristallinen Materialien. Durch die einfallenden Elektronen können Atome versetzt oder aus dem Kristallgitter herausgelöst werden. Die Schäden sind abhängig von der Energie des Elektronenstrahls. Knock-on Schäden treten unterhalb einer materialabhängigen Energieschwelle nicht auf, die Radiolyse nimmt mit höherer Energie sogar ab. Neben den drei genannten Arten der Strahlschäden lassen sich auch weitere strahl-induzierte Effekte, wie Umkristallisieren oder Legieren bzw. Entmischen von bimetallic Partikeln, beobachten. Strahlschäden lassen sich im SEM und TEM nie komplett ausschließen, daher ist es wichtig zu wissen, wie sich das zu untersuchende Material unter diesen Bedingungen verhält.

Äußere Einflüsse, die einen negativen Einfluss auf die Abbildung im SEM haben, sind zum Beispiel Vibrationen, magnetische Felder oder Temperaturschwankungen. Durch eine sorgfältige Wahl des Standorts können diese Faktoren vernachlässigt werden. Insbesondere für hochauflösende Mikroskope ist ein vibrationsfreier Standort nötig. Vorhandene magnetische Felder können in gewissem Maße durch eine aktive Magnetfeldkompensation eingedämmt werden. In Abbildungen kann der Einfluss von Vibrationen und Magnetfeldern als schmale Streifen oder Verzerrungen beobachtet werden.

2.3. Transmissionselektronenmikroskopie

2.3.1. Aufbau und Funktionsprinzip eines TEM

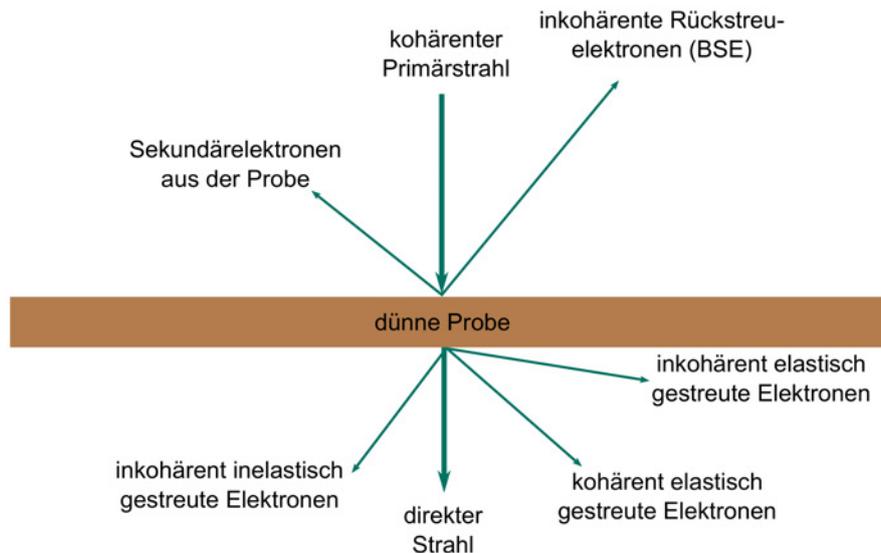


Abbildung 2.9.: Bei dünnen (transparenten) Proben werden die Elektronen in beide Richtungen, vorwärts und rückwärts bezogen auf die Richtung des Primärstrahls, gestreut. Die vorwärts gestreuten Elektronen stellen die Signalquelle im TEM dar (in Anlehnung^[10]).

Das Funktionsprinzip des TEM basiert darauf, dass eine dünne (elektronentransparente) Probe von einem breiten Elektronenstrahl durchleuchtet wird, und ein Bild der Probe auf einem Fluoreszenzschirm oder einer Kamera dargestellt wird.^[29] In Abbildung 2.9 sind die Wechselwirkungen vom primären Elektronenstrahl mit der Probe dargestellt. Im Gegensatz zum SEM werden im TEM vor allem die vorwärts gestreuten Elektronen, das heißt die in Richtung des Primärstrahls gestreut werden, als Signalquelle genutzt. Wie in Abbildung 2.9 zu sehen ist, entstehen bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe auch rückwärts gestreute Elektronen (BSE), die für TEM-Abbildungen jedoch keine große Bedeutung haben.^[10]

Der Aufbau eines TEM, dargestellt in Abbildung 2.10, unterscheidet sich deutlich vom Aufbau eines SEM und ähnelt eher dem Aufbau eines Lichtmikroskops. Die

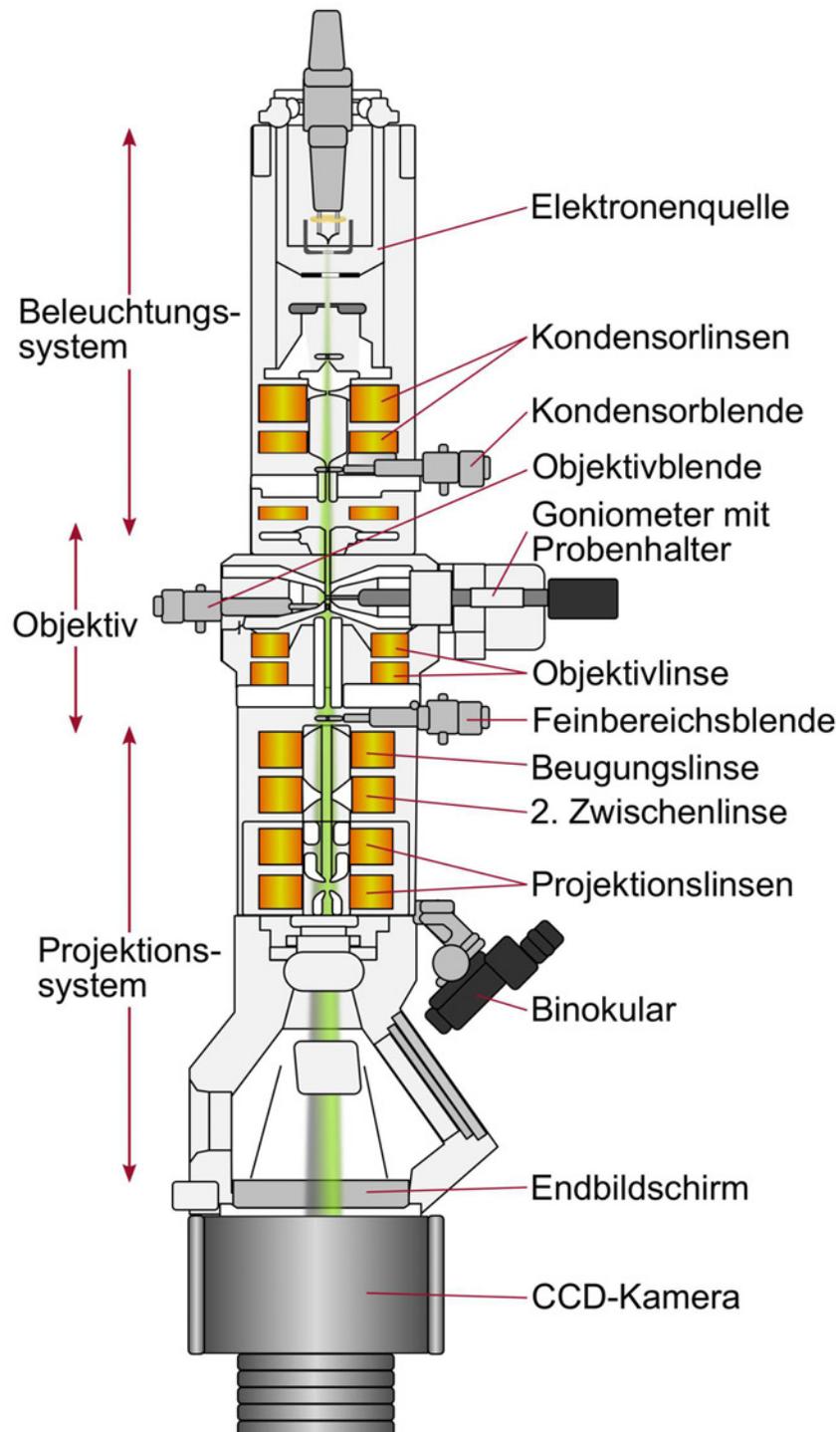


Abbildung 2.10.: Aufbau eines konventionellen Transmissionselektronenmikroskops.

TEM-Säule lässt sich in drei Bereiche einteilen, dem Kondensor- oder Beleuchtungssystem, dem Objektiv und dem Projektions- oder Abbildungssystem.^[30]

Das Kondensor- oder Beleuchtungssystem besteht aus der Elektronenquelle und den Kondensorenlinen und Blenden. Dieses System erzeugt die gewünschten Beleuchtungsbedingungen und die benötigte Elektronenstromdichte. Wie beim SEM werden die von der Kathode emittierten Elektronen zu einem Elektronenstrahl fokussiert und mit einer Spannung von 50 kV bis 1,2 MV beschleunigt. In der Elektronenquelle wird ein Abbild der Kathode erzeugt, welches als (gun) Crossover bezeichnet wird. Dieses Abbild dient als Objekt für die Linsen des Beleuchtungssystems. Um das Kathodenbild auf der Probe abzubilden, würde wegen des Abstandes zwischen Elektronenquelle und Probe eine schwach angeregte Linse mit langer Brennweite benötigt. Da eine schwache Linse einen großen Öffnungsfehler hat, wie in Abschnitt 2.3.2 erläutert wird, werden stattdessen Kondensorsysteme mit 2-4 Linsen kürzerer Brennweite verwendet. In dem in Abbildung 2.10 dargestellten Aufbau besteht das Kondensorsystem aus zwei Kondensorenlinen. Die Brennweite der ersten Kondensorenlinse beeinflusst die Größe der Abbildung des Crossover auf der Probe. Wird diese Linse stark angeregt, womit diese Linse eine kleine Brennweite bekommt, wird der Crossover stärker verkleinert und ein kleinerer Bereich auf der Probe beleuchtet. Die Anregung der ersten Kondensorenlinse wird durch die Einstellung der „Spot Size“ verändert. Die Brennweite der zweiten Kondensorenlinse beeinflusst die Strahlstromdichte auf der Probe und somit die Ausleuchtung beziehungsweise Helligkeit des Bildes. Mit dieser Linse kann die Art der Beleuchtung von paralleler zu konvergenter Beleuchtung gewechselt werden. Die Brennweite der zweiten Kondensorenlinse wird mithilfe der „Brightness“ oder „Intensity“ eingestellt. Die variable Kondensorenblende, die sich unterhalb der zweiten Kondensorenlinse befindet, beeinflusst den Konvergenzwinkel α des Elektronenstrahls. Dies ist sowohl für parallele Beleuchtung als auch für konvergente Beleuchtung wichtig. Für die parallele Beleuchtung (α klein) ist eine kleine Blendenöffnung vorteilhaft, für konvergente Beleuchtung (α groß) wird eine größere Blendenöffnung bevorzugt. Es ist jedoch zu beachten, dass mit einer kleineren Blende oder einer kleineren Spot Size die Strahlstromdichte auf der Probe geringer wird.^[10] Direkt unterhalb der Elektronenquelle kann zusätzlich ein Monochromator eingebaut werden, um die Energiebreite des Elektronenstrahls zu

verringern. Eine geringere Energiebreite ist besonders vorteilhaft für EELS, kann jedoch auch die Auflösung von TEM- und STEM-Aufnahmen verbessern.^[31]

Unterhalb des Kondensorsystems befindet sich das Goniometer mit Probenhalter. Mit dieser Probenbühne kann die Probe bewegt und gekippt werden. Auf dieser Höhe befindet sich die euzentrische Ebene des Mikroskops, auf die die Vergrößerung und die Kameralänge kalibriert sind. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Probe in ihrer Höhe (z Position) zu verändern, bis sie sich in der euzentrischen Höhe befindet. Das Herzstück des Mikroskops ist die Objektivlinse, die im Bereich um die Probe positioniert ist. Diese Linse fokussiert das Abbild der Probe und vergrößert es etwa 20-50-fach.^[32] Die Linsenfehler der Objektivlinse werden im Projektionssystem vergrößert und haben den größten Einfluss auf die Auflösung der TEM-Aufnahmen. In der Fokalebene der Objektivlinse befindet sich eine weitere variable Blende, die Objektivblende, manchmal auch Kontrastblende genannt, die wichtig für Hell- und Dunkelfeldabbildungen ist. Auf diesen Zusammenhang wird in den Abschnitten 2.3.3.1 und 2.3.3.2 genauer eingegangen.

Das Projektionssystem besteht aus zwei Zwischenlinsen und zwei Projektionslinsen, die das Bild der Probe vergrößern und auf dem Fluoreszenzschirm oder der Kamera abbilden. Die Einstellung der Vergrößerung verändert die Brennweiten der einzelnen Projektionslinsen, die Brennweite der Objektivlinse bleibt (nahezu) konstant. Im Beugungsmodus wird die erste Zwischenlinse für die Fokussierung des Beugungsbildes benötigt. Sie wird daher auch als Beugungslinse bezeichnet. Der Beugungsmodus im TEM wird in Abschnitt 2.3.4 genauer erläutert. Die variable Blende im Projektionssystem, die als Feinbereichsblende oder Selected-Area-Blende bezeichnet wird, wird für Feinbereichsbeugung (Selected area electron diffraction) (SAED) benötigt. Mit dieser Blende kann ein Bereich der Probe selektiert werden, von dem das Beugungsbild dargestellt wird. Die Blende befindet sich an der Stelle, an der das erste (leicht vergrößerte) Zwischenbild der Probe ist. So kann mit einer real größeren Blendenöffnung ein virtuell kleinerer Bereich der Probe selektiert werden. Zusätzlich hat diese Positionierung der Blende einen mechanischen Vorteil, da nicht an der Stelle, an der sich der Probenhalter befindet, eine Blende eingebaut werden kann.

Im unteren Teil der Mikroskopsäule befindet sich der Fluoreszenzschirm und die charge-coupled device (CCD) Kamera, mit denen das im Mikroskop erzeugte Bild der Probe beobachtet und aufgenommen werden kann.

2.3.2. Abbildungsfehler

Der limitierende Faktor für die Auflösung eines Elektronenmikroskops ist nicht die Wellenlänge der Elektronen sondern die Abbildungsfehler der Linsen, wie von Otto Scherzer 1936 beschrieben.^[33] Mit fehlerfreien Linsen wäre die Auflösung eines Elektronenmikroskops um eine Größenordnung besser als sie praktisch ist. Bei elektromagnetischen Linsen können die gleichen Abbildungsfehler auftreten wie bei Glaslinsen. Im Folgenden werden die für die Elektronenmikroskopie bedeutendsten Linsenfehler erläutert.

Astigmatismus^[10,35] Astigmatismus ist die Folge eines inhomogenen, nicht rotationssymmetrischen Magnetfeldes einer Linse. Ursachen für ein inhomogenes Magnetfeld gibt es zahlreiche, so zum Beispiel Fertigungsfehler von Polschuhen und Blenden oder Verunreinigungen an der Blendenöffnung, die sich aufladen und den Elektronenstrahl ablenken können. Astigmatismus äußert sich darin, dass die Linse in horizontaler und vertikaler Richtung nicht die gleiche Brennweite hat. Ein Kreis wird in Folge von Astigmatismus als Oval abgebildet, das im Über- und Unterfokus seine Richtung senkrecht zueinander verändert. Dieser Linsenfehler hat den größten Einfluss auf die Auflösung des Mikroskops, lässt sich jedoch auch sehr leicht korrigieren. Die Stigmatoren bestehen aus einem Oktupol, der Inhomogenitäten des Linsenmagnetfeldes ausgleicht. In einem TEM gibt es Stigmatoren im Beleuchtungs- und Projektionssystem.

Koma^[35] Koma entsteht, wenn der Elektronenstrahl gegenüber der optischen Achse verkippt ist. Die Brennpunkte für die einzelnen Strahlenbündel verschieben sich asymmetrisch in eine Richtung, wobei die Verschiebung für achsferne Strahlen am stärksten ist. In der Abbildung äußern sich Komafehler dadurch, dass ein

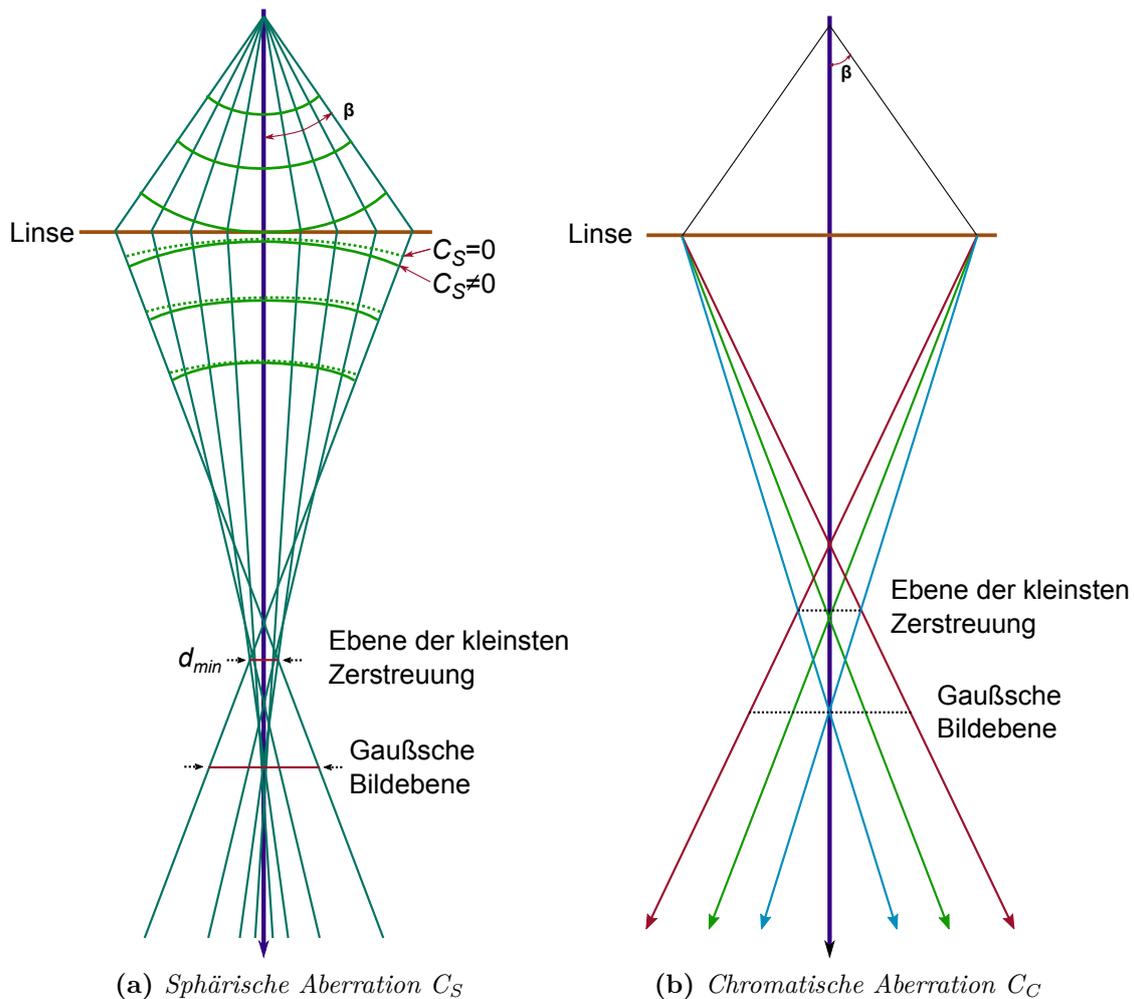


Abbildung 2.11.: Linsenfehler in einem TEM. Die sphärische Aberration (a) in einer Linse führt dazu, dass achsferne Strahlen stärker fokussiert werden als achsnahe Strahlen. Bei der chromatischen Aberration (b) werden Elektronen, die innerhalb der Probe Energie verlieren (rot) stärker fokussiert als Elektronen, die weniger Energie verlieren (in Anlehnung^[10,34]).

Punktobjekt nahe der optischen Achse als Punkt dargestellt wird, ein zweites Objekt entfernt von der optischen Achse asymmetrisch verzerrt ist. Durch Verwendung einer kleinen Blendenöffnung und eine sorgfältige Zentrierung des Strahls können Komafehler vermieden werden. Bei vielen Mikroskopen ist zusätzlich ein „coma-free alignment“ möglich.

Sphärische Aberration^[10,34] Die sphärische Aberration C_S einer Linse wird auch als Öffnungsfehler bezeichnet. Der Name bezieht sich darauf, dass vor allem die weit geöffneten Strahlenbündel, die durch die Randbereiche der Linse verlaufen, von diesem Fehler betroffen sind. Wie in Abbildung 2.11a gezeigt, werden die äußeren Strahlenbündel stärker fokussiert als die inneren. Ein Punktobjekt wird folglich in der Gaußschen Bildebene nicht als Punkt sondern als Scheibe, umrandet von Ringen mit abnehmender Intensität, dargestellt. In der Gaußschen Bildebene beträgt der Durchmesser der Scheibe $2C_S\beta^3$, der kleinste Durchmesser ist in der Ebene der kleinsten Zerstreuung mit $0,5C_S\beta^3$.

Die sphärische Aberration ist größer, je schwächer die Linsen und somit größer ihre Brennweite ist. In einem TEM limitiert die sphärische Aberration der Objektivlinse die Auflösung, da die folgenden Linsen den Fehler dieser Linse vergrößern. In einem STEM ist die sphärische Aberration der Kondensorenlinse entscheidend, damit ein möglichst feiner Elektronenstrahl erzeugt werden kann. An modernen Mikroskopen gibt es daher zwei Möglichkeiten einen Korrektor für die sphärische Aberration einzubauen. In einem dedizierten STEM oder in einem analytischen TEM, das hauptsächlich im STEM-Modus betrieben wird, ist der Korrektor im Beleuchtungssystem unterhalb der Kondensorenlinse eingebaut. In einem TEM, das hauptsächlich für hochauflösende Abbildungen genutzt wird, befindet sich der Korrektor zwischen Objektivlinse und Projektionssystem.

Das Funktionsprinzip eines C_S -Korrektors basiert darauf, mit einer Art konkaven Linsen die weit geöffneten Strahlenbündel weiter zu öffnen und sie in der Gaußschen Bildebene als Punkt zu fokussieren. Praktisch wird dies durch multiple Quadrupole und Oktupole oder durch Hexapole und Transferlinsen realisiert. Der erstgenannte Ansatz geht auf Arbeiten von Ondrej Krivanek^[36] zurück und findet vor allem

Anwendung in dedizierten STEMs (DSTEMs) von Nion. Der zweite Ansatz basiert auf der Arbeit von Harald Rose und Max Haider^[37,38] und kann als Korrektor sowohl im Kondensor- als auch im Projektionssystem von DSTEMs und hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen (HR-TEMs) verwendet werden.

Chromatische Aberration^[10,34] Die chromatische Aberration C_C einer Linse wird in Anlehnung an die Lichtoptik auch als Farbfehler bezeichnet. Bei Glaslinsen ist die Lage des Brennpunktes für einen fokussierten Lichtstrahl bedingt durch die Dispersion der Linse von der Farbe und somit von der Wellenlänge des Lichtes abhängig. Wie Lichtstrahlen sind auch Elektronenstrahlen nicht monochromatisch, sondern haben eine schmale Energieverteilung. Wie in Abbildung 2.11b dargestellt, werden energiereichere („blaue“) Elektronen weniger stark von dem elektromagnetischen Feld der Linse beeinflusst und folglich weniger stark fokussiert. Die langsameren und energieärmeren („roten“) Elektronen werden hingegen stärker fokussiert.

Die chromatische Aberration lässt sich reduzieren, indem mit einer hohen Beschleunigungsspannung und einer Elektronenquelle mit einer kleinen Energiebreite, wie einer Feldemissionskathode (field emission gun) (FEG), gearbeitet wird. Zusätzlich sollten die zu untersuchenden Proben möglichst dünn sein, damit der Energieverlust des Elektronenstrahls durch inelastische Streuung innerhalb der Probe reduziert wird. Eine weitere Möglichkeit den Farbfehler zu minimieren besteht darin, starke Linsen mit einer kurzen Brennweite zu verwenden, wie es bei „in-lens“ HR-SEMs der Fall ist.

Analog zur Korrektur von sphärischer Aberration ist es mit erheblichem Aufwand auch möglich die chromatische Aberration in einem TEM zu korrigieren. Nur sehr wenige Geräte weltweit verfügen über einen eingebauten C_C -Korrektor.^[39,40]

2.3.3. Kontrasterzeugung

2.3.3.1. Hellfeld

Die Signalquelle für TEM-Aufnahmen sind die vorwärts gestreuten Elektronen. Für die Kontrastentstehung in TEM-Aufnahmen werden die Elektronen als Wellen mit einer Phase und einer Amplitude betrachtet. Im Hellfeld (bright field) (BF) gibt es verschiedene Mechanismen, die Kontrast in den Aufnahmen entstehen lassen. Dabei wird vor allem zwischen der Kontrastentstehung im TEM (Amplitudenkontrast) und HR-TEM (Phasenkontrast) unterschieden. Generell ist der Kontrast bei kleineren Beschleunigungsspannungen größer, da mehr Elektronen gestreut werden, und der Streuwinkel größer ist. Der Kontrast einer TEM-Aufnahme kann mit der Verwendung einer (kleineren) Objektivblende vergrößert werden, jedoch nimmt die Gesamtintensität der Aufnahme bei Verwendung der Blende ab, und es kann zusätzlicher Astigmatismus entstehen.

Streuabsorptionskontrast^[10,41] Der Streuabsorptionskontrast, im Englischen als „Mass thickness contrast“ bezeichnet, ist die wichtigste Kontrastart für amorphe Proben. Für diese Form des Amplituden-Kontrastes spielen inkohärent elastisch gestreute Elektronen eine Rolle. Die Streuung von Elektronen ist abhängig von der Ordnungszahl Z , genauer gesagt der Masse m und Dichte ρ der beteiligten Elemente, sowie der Probendicke t . Schwerere Elemente haben eine stärkere Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl und dickere Probenbereiche absorbieren und streuen Elektronen stärker als dünne Bereiche. Dies führt dazu, dass eine Probe mit homogener Dichte an den Stellen dunkler erscheint, an denen schwerere Elemente vorliegen (Massenkontrast). Eine Probe, die aus ähnlich leichten Elementen besteht, erscheint an den Stellen dunkler, an denen die Probendicke größer ist (Dickenkontrast). Dennoch kann es vorkommen, dass dicke Bereiche mit leichten Elementen einen ähnlichen Kontrast wie dünne Bereiche mit schweren Elementen zeigen. Wie bereits erwähnt, kann der Kontrast von BF-Aufnahmen durch Verwendung der Objektivblende verstärkt werden. Der Grund dafür ist, dass nur schwach gestreute Elektronen die Blendenöffnung passieren, stärker gestreute Elektronen werden von

der Blende absorbiert. Folglich erscheinen die stärker streuenden Bereiche dunkler als ohne Verwendung der Blende.

Beugungscontrast^[10,41] Der Beugungscontrast ist eine zweite Form des Amplituden-Kontrastes, der bei Proben mit kristallinen Bereichen auftritt. Infolge von Beugung (elastischer Streuung) werden Elektronen stärker abgelenkt als in amorphen Bereichen. Die Ablenkung ist stärker, wenn die Orientierung des Kristallits der Bragg-Bedingung entspricht. Je stärker die Ablenkung der Elektronen ist, desto dunkler erscheinen die entsprechenden Bereiche in Bild. Somit ist es mithilfe des Beugungscontrastes möglich Kristallite unterschiedlicher Orientierung zu unterscheiden. Der Beugungscontrast ist im Gegensatz zum Streuabsorptionscontrast abhängig von der Orientierung, beim Kippen der Probe verändert sich dieser Contrast.

Phasencontrast^[32] Mit einem hochauflösenden TEM (HR-TEM) ist es möglich die Kristallstruktur einer kristallinen Probe abzubilden. Häufig werden im HR-TEM kristalline Objekte entlang sogenannter Zonenachsen abgebildet, in denen die Kristallstruktur eine hohe Symmetrie aufweist. In solchen Orientierungen bilden die Atome Säulen entlang der Einfallsrichtung des Elektronenstrahls. Die Contrastunterschiede in hochaufgelösten Bildern werden als Phasencontrast bezeichnet, da in diesen Bildern nicht die Änderung der Amplitude, wie beispielsweise durch Absorption, sondern die Änderung der Phase der Elektronenwelle entscheidend für die Contrastentstehung ist.

Die einfallenden Elektronen verhalten sich wie eine ebene Welle. Innerhalb des Kristalls kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Primärelektronen und den Atomen, insbesondere den positiv geladenen Atomkernen des Kristalls. Die Folge dieser Wechselwirkung ist eine Phasenverschiebung der austretenden Elektronen. Die Stärke der Phasenverschiebung der Austrittswelle ist abhängig von der Dicke der Probe und der Art der wechselwirkenden Atome.

Eine Phasenverschiebung der Austrittswelle kann mit den verwendeten Detektoren (Fluoreszenzschirm, Fotoplatte oder CCD-Kamera) nicht sichtbar gemacht werden,

da diese Detektoren nur empfindlich für Veränderungen der Amplitude sind. Um die Phasenverschiebung in einen sichtbaren Kontrast umzuwandeln, muss es zur Interferenz der angeregten, phasenverschobenen Wellen mit dem Nullstrahl kommen. Die Objektivlinse sorgt für die Interferenz des Primärstrahls mit den gestreuten Strahlen nahe der Bildebene, sodass der Detektor Kontrastunterschiede aufnehmen kann.

Phasenkontrastbilder sind im Gegensatz zu Amplitudenkontrast nicht so einfach zu interpretieren, da sie kein direktes Abbild der Probe darstellen. In Phasenkontrastbildern sind alle kristallographischen Informationen der Probe enthalten, es kann jedoch passieren, dass Bereiche des Bildes wie Atomsäulen aussehen, die es gar nicht sind. Eine exakte Interpretation von Phasenkontrastbildern ist deswegen oft nur mithilfe von Simulationen möglich, die die Phasenverschiebung, verursacht durch das optische System des Mikroskops, mitberücksichtigt. Zudem ist der Phasenkontrast abhängig von der Fokussierung der Objektivlinse, sodass leichte Fokusänderungen starke Änderungen des Kontrastes im Bild hervorrufen können. Bei der Abbildung eines Kristalls entlang einer Zonenachse ist es möglich, durch eine Fokusänderung den Kontrast der Atomsäulen umzukehren. Auch die Probendicke hat einen Effekt auf den Kontrast in Phasenkontrastbildern.

2.3.3.2. Dunkelfeld

Bei Hellfeld-Abbildungen blendet die Objektivblende stärker gestreute Elektronen aus, sodass nur wenig gestreute Elektronen für die Abbildung verwendet werden. Wird genau das Gegenteil gemacht, die wenig gestreuten Elektronen ausgeblendet, sodass das Bild von stärker gestreuten Elektronen gebildet wird, ergibt sich eine Abbildung im Dunkelfeld (dark field) (DF). Wie in Abbildung 2.12 dargestellt, gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten DF-Abbildungen zu erzeugen.^[10] Die eine Möglichkeit besteht darin, die Objektivblende zu verschieben und um einen Beugungsreflex zu zentrieren (2.12b), bei der anderen Möglichkeit bleibt die Objektivblende um die optische Achse zentriert und der Elektronenstrahl wird verkippt(2.12c).

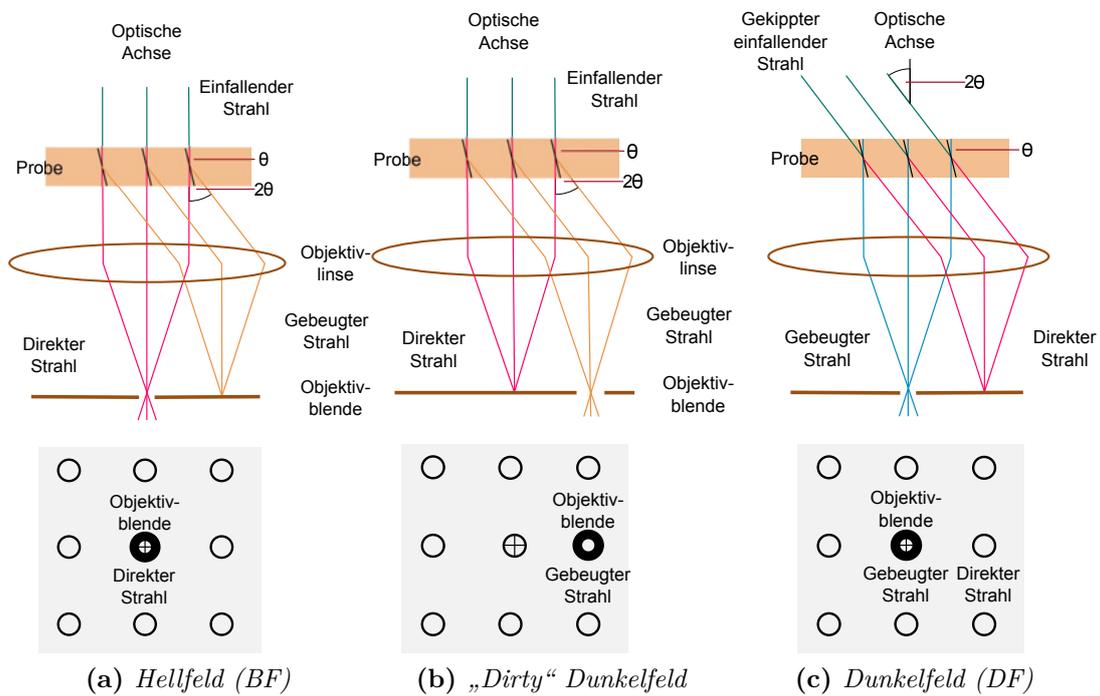


Abbildung 2.12.: Hell- und Dunkelfeld Modus im TEM. Im Hellfeld (a) ist der direkte Strahl parallel zur optischen Achse und die Objektivblende ist um diese Achse zentriert. Durch Verschieben der Objektivblende aus der Mitte kann ein Dunkelfeld-Bild eines Beugungsreflexes erzeugt werden (b). Die „korrektere“ Weise um ein DF-TEM Bild darzustellen wäre den Elektronenstrahl zu kippen, sodass der gewünschte Beugungsreflex in der optischen Achse liegt (c) (in Anlehnung^[10]).

Das Verschieben der Objektivblende um eine Dunkelfeld mit verschobener Blende (displaced aperture dark field) (DADF)-Abbildung zu erhalten, scheint die einfachere und schnellere Methode zu sein um eine Dunkelfeld-Abbildung zu erhalten. Diese auch als „dirty dark field“ bezeichnete Methode hat jedoch entscheidende Nachteile gegenüber der Methode der Strahlkipfung. Zum einen ist es schwierig, die Blende mit der benötigten Genauigkeit reproduzierbar um den gewünschten Reflex zu zentrieren. Zum Anderen werden bei dieser Methode achsferne Strahlen zur Abbildung genutzt, die stärker von Linsenfehlern beeinflusst werden.

Die zweite Möglichkeit eine DF-Abbildung zu erhalten, erfordert etwas mehr Vorbereitung als die DADF-Methode, ist im Vergleich jedoch auch genauer und reproduzierbarer. Bei dieser Methode wird der Elektronenstrahl im DF-Beugungsmodus mithilfe der Ablenkspulen für die Strahlkipfung („beam tilt“) so verkippt, dass sich ein Beugungsreflex an Stelle des Primärstrahls in der optischen Achse des Mikroskops befindet. Die Zentrierung der Objektivblende wird nicht verändert, daher wird diese Methode auch als zentriertes Dunkelfeld (centered dark field) (CDF) bezeichnet. Mit dieser Methode ist es einfach möglich auf Knopfdruck zwischen Hell- und Dunkelfeld zu wechseln. Zusätzlich bietet diese Methode die Möglichkeit nicht nur einen einzelnen Reflex für die DF-Abbildung zu nutzen, sondern den Strahl kegelförmig zu bewegen, sodass alle Reflexe innerhalb eines Ringes zur Abbildung beitragen (conical dark field). Auf diese Art können zum Beispiel unterschiedliche Phasen eines Gemisches unterschieden werden.

Im Vergleich zu BF-Abbildungen ist in DF-Abbildungen der Kontrast invertiert. Dunkle Bereiche des Hellfeldes erscheinen hell im Dunkelfeld. Für nicht-kristalline Proben ergibt sich mit dem invertierten Kontrast im DF nur wenig Informationsgewinn gegenüber dem BF. Es ist jedoch möglich, dicke Probenbereiche mit leichten Elementen von dünneren Bereichen mit schweren Elementen zu unterscheiden. Durch das unterschiedliche Streuverhalten von leichten und schweren Elementen ergibt sich ein Kontrastunterschied im Dunkelfeld, im Hellfeld kann aufgrund der Absorption der Kontrast nicht unterscheidbar sein.

Für kristalline Proben ist die Methode der Dunkelfeldabbildung wesentlich interessanter. Hier können selektiv Beugungsreflexe ausgewählt werden und so Kon-

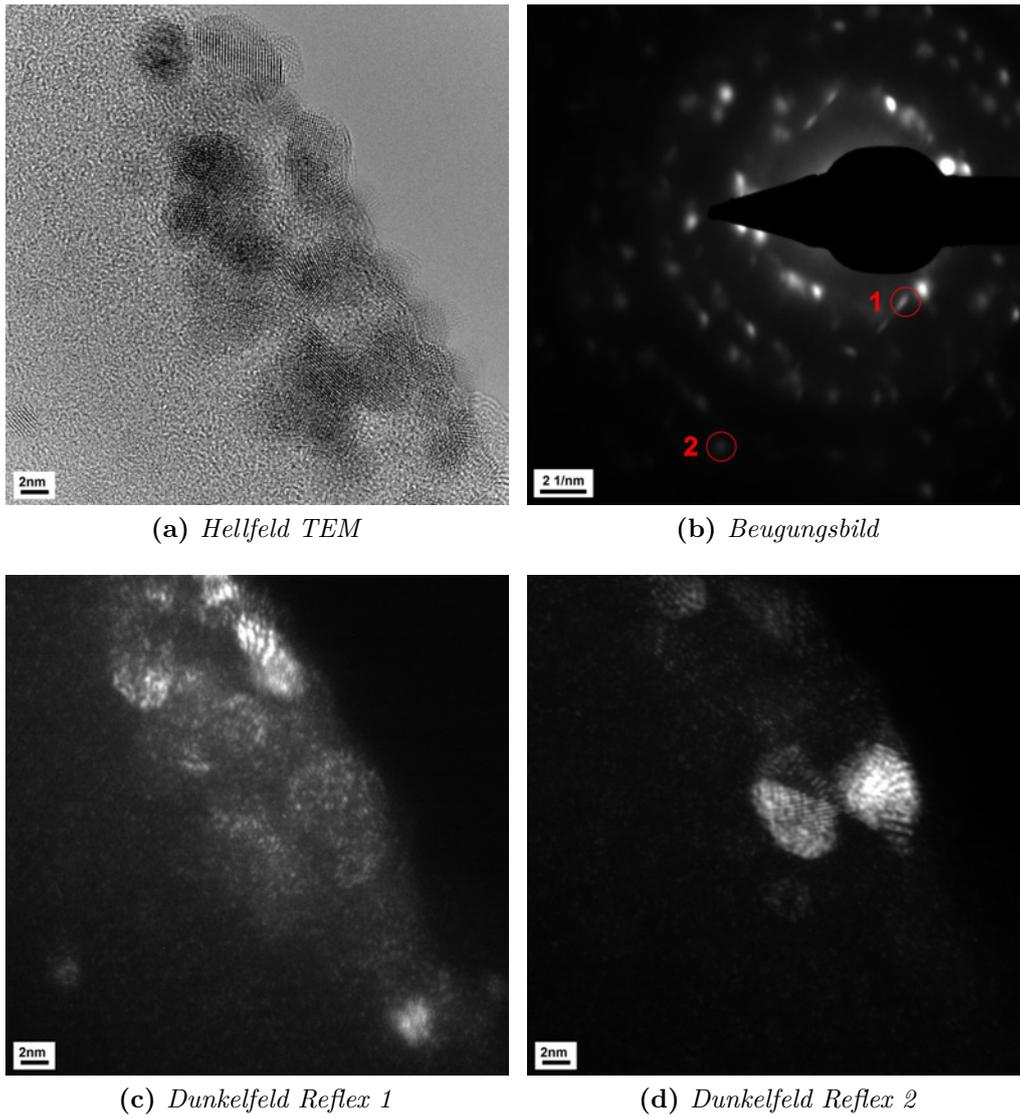


Abbildung 2.13.: Hell- und Dunkelfeld-Aufnahmen von PtCo@HCS.

trastunterschiede zwischen Kristalliten oder Körnern unterschiedlicher Orientierung geschaffen werden. Ein Beispiel für DF-Abbildungen von unterschiedlichen Beugungsreflexen ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass in den beiden DF-Aufnahmen unterschiedliche Helligkeitsverteilungen vorliegen. Die Kristallite, die zum ausgewählten Beugungsreflex beitragen, erscheinen folglich heller im DF-Bild. Wenn ein Bereich mit höherer Intensität für die Dunkelfeldabbildung ausgewählt wird, hat das resultierende Bild eine größere Helligkeit als das Bild eines Bereichs mit geringerer Intensität. Dies wird durch den Vergleich der beiden Dunkelfeldbilder aus Abbildung 2.13 deutlich. Das erste Bild (2.13c) wirkt deutlich heller als das zweite Bild, im Beugungsbild hat auch die Position des ersten Bildes eine höhere Intensität. Durch systematische Aufnahme von Dunkelfeldbildern können so verschiedene Orientierungen von Kristalliten oder Körnern sichtbar gemacht werden und Texturen von polykristallinen Proben charakterisiert werden.

2.3.4. Elektronenbeugung

2.3.4.1. Kurze Theorie der Elektronenbeugung

Die Beugung von Elektronen an einem Kristall basiert auf dem gleichen physikalischen Prinzip, wie die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen. Der wichtigste Unterschied zwischen der Beugung von Elektronen und Röntgenstrahlen ist, dass Elektronen geladene Teilchen sind, die stark mit der Materie wechselwirken. Zwischen Röntgenstrahlen und Materie findet kaum Wechselwirkung statt. Bei der Beugung von Elektronen kann es so zu mehrfacher Streuung kommen, sodass auch eigentlich „verbotene“ Reflexe in den Beugungsbildern beobachtet werden können. Dies kann die Auswertung der Beugungsbilder komplizierter machen. Bevor im nächsten Abschnitt genauer auf das Funktionsprinzip der Beugung im Elektronenmikroskop eingegangen wird, soll die Theorie der Beugung an Kristallen kurz dargelegt werden.

Wie Röntgenstrahlen werden auch Elektronenstrahlen durch ihren Wellencharakter an periodisch geordneten Strukturen wie Kristallen gebeugt. Damit Beugungsreflexe beobachtet werden können, muss es zu konstruktiver Interferenz der einfallenden

Strahlen kommen. Damit zwei Strahlen, die an unterschiedlichen Ebenen einer Netzebenenschar gebeugt werden, konstruktiv interferieren, muss der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entsprechen. Wenn die Braggsche Gleichung (Gl. 2.1) erfüllt ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz und es kann ein Beugungsreflex beobachtet werden:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Somit ist für jede Netzebene (hkl) mit Abstand d_{hkl} ein Winkel θ definiert, unter dem es zur Beugung (der Ordnung n) kommt. In der Praxis wird meist nur die Beugung der ersten Ordnung betrachtet, und für Beugung höherer Ordnung neue Netzebenen mit dem halben Netzebenenabstand definiert. Daher vereinfacht sich die Braggsche Gleichung zu:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.2)$$

Elektronenstrahlen haben verglichen mit Röntgenstrahlen eine relativ kleine Wellenlänge. Werden in Gleichung 2.2 typische Werte für die Wellenlänge ($\lambda=0,0037$ nm für 100 keV Elektronen) und den Netzebenenabstand eingesetzt ($d_{hkl}=0,4$ nm für Aluminium), ergibt sich ein Beugungswinkel von $\theta=0,26^\circ$. Für sehr kleine Winkel gilt:

$$\sin \theta \approx \theta \quad (2.3)$$

Das vereinfachte Braggsche Gesetz (Gleichung 2.2) lässt sich daher für Elektronen wie folgt weiter vereinfachen:

$$n\lambda = 2d\theta \quad (2.4)$$

Für die Praxis der Elektronenbeugung bedeutet dies, dass starke Beugungsreflexe nur von Netzebenen zu erwarten sind, die fast parallel zum Elektronenstrahl ausgerichtet sind.^[6] Da der Winkel θ so klein ist, haben Elektronenbeugungsbilder einfachere Geometrien als Röntgenbeugungsbilder, für die der Beugungswinkel sehr groß werden kann.

Eine weitere Beschreibung der Beugungsbedingungen basiert auf der Konstruktion der Ewald-Kugel. Diese Kugel hat einen Radius von der inversen Wellenlänge der verwendeten Strahlung, und schneidet das reziproke Gitter im Ursprung. Alle

reziproken Gitterpunkte, die die Kugel schneiden, können als Beugungsreflexe beobachtet werden. Für Elektronen ist die Ewald-Kugel nahezu planar, sodass auch Reflexe einer hohen Ordnung auftreten.^[42]

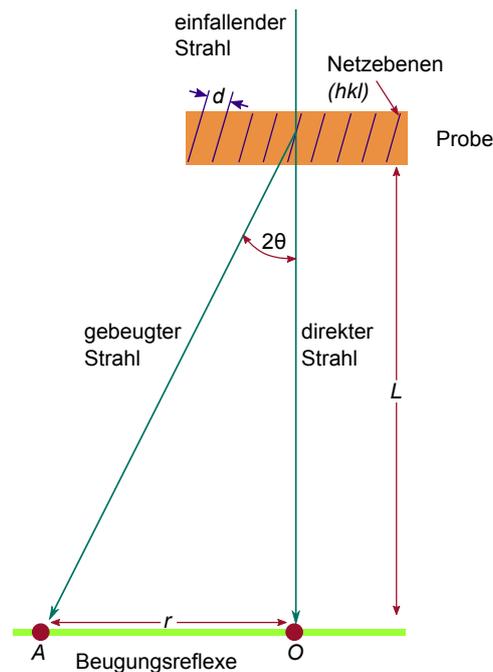


Abbildung 2.14.: Definition der Kameralänge in einem TEM. Die Kameralänge L ist ein Maß für die Vergrößerung eines Beugungsbildes (in Anlehnung^[10]).

Das Beugungsbild kann näherungsweise als skaliertes Schnitt durch das reziproke Gitter senkrecht zum Strahl gesehen werden. Die Vergrößerung ist dabei abhängig von der Kameralänge L , wie Abbildung 2.14 zeigt. Die Kameralänge wird in der Einheit mm angegeben, obwohl dieser Wert keiner realen Distanz entspricht.

Ein Elektronenstrahl, der in einen Kristall eindringt, kann den Kristall ohne Wechselwirkung wieder verlassen, und trifft im Punkt O auf die Kamera. Ein gebeugter Strahl trifft im Punkt A auf die Kamera, im Abstand von r zu O . Der Abstand zwischen Probe und Kamera wird als Kameralänge L bezeichnet. Für die kleinen Beugungswinkel der Elektronenbeugung lässt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{r}{L} = 2\theta \quad (2.5)$$

Eingesetzt in die für Elektronen vereinfachte Braggsche Gleichung (Gl. 2.4) ergibt sich:

$$\frac{r}{L} = \frac{\lambda}{d} \text{ oder } rd = L\lambda \quad (2.6)$$

Da sowohl die Kameralänge L als auch die Wellenlänge λ unabhängig von der Probe sind, werden diese Parameter häufig als Kamerakonstante bezeichnet. Mit Gleichung 2.6 lassen sich bei bekannter Kamerakonstante für die gemessenen Abstände der Beugungsreflexe die Netzebenenabstände berechnen.

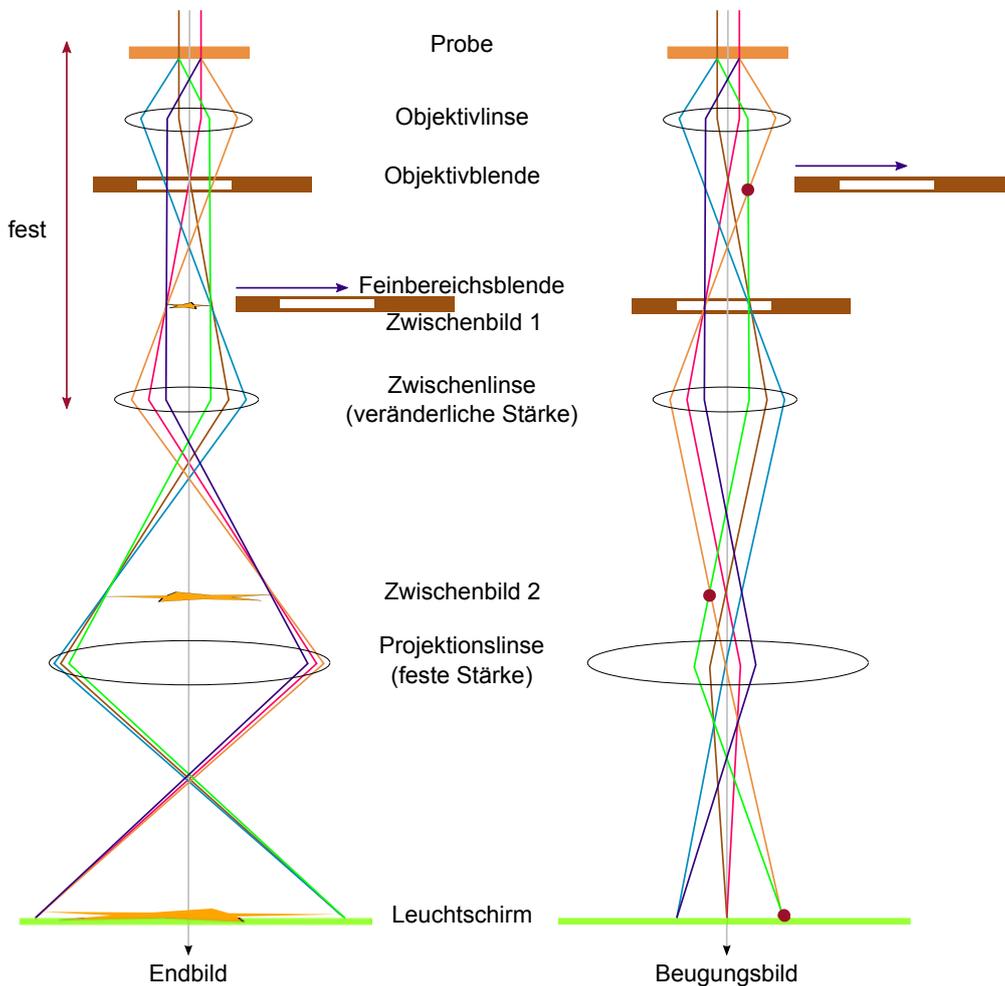


Abbildung 2.15.: Vereinfachte Darstellung der zwei Betriebsmodi eines TEMs: Abbildung und Beugung. Durch eine veränderte Anregung der Zwischenlinse und die Verwendung unterschiedlicher Blenden, kann entweder ein Bild des Objekts oder das Beugungsbild auf der Kamera abgebildet werden (in Anlehnung^[10]).

2.3.4.2. Funktionsprinzip der Beugung im Elektronenmikroskop

Mittels Elektronenbeugung können verschiedene Strukturinformationen über die Probe erhalten werden. So ist es einfach möglich zu unterscheiden, ob die Probe ein Einkristall oder polykristallin ist. Zudem können Gitterparameter und Symmetrien aus den Beugungsbildern bestimmt werden. Mit speziellen Beugungsmethoden ist auch die Strukturlösung analog zur Einkristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen möglich. Einige dieser Informationen lassen sich auch schon aus den (HR)-TEM-Aufnahmen ableiten, da anhand bestimmter Kontrastarten und Phänomene wie dem Moiré-Effekt auf Kristallinität der Probe geschlossen werden kann. Dennoch ist die Elektronenbeugung bei geeigneten Proben eine sinnvolle Ergänzung zu den Information die aus den Bildern gewonnen werden können.

Wie in Abbildung 2.15 gezeigt, lässt sich an einem TEM leicht zwischen Abbildungs- und Beugungsmodus wechseln. Im Beugungsmodus wird die erste Zwischenlinse, die auch als Beugungslinse bezeichnet wird, so angeregt, dass das Beugungsbild der Probe auf dem Leuchtschirm oder der Kamera abgebildet wird. Das Beugungsbild entsteht in der rückwärtigen Fokalebene der Objektivlinse. An dieser Stelle befindet sich die Objektivblende, die wie bereits beschrieben im Abbildungsmodus zur Kontrastverstärkung in Abbildungen genutzt werden kann. In der Ebene des ersten Zwischenbildes wird die Feinbereichsblende platziert, die einen kleinen Bereich der Probe auswählt, von dem das Beugungsbild dargestellt wird. Diese Methode wird als Feinbereichsbeugung SAED bezeichnet.

Der Nachteil dieser Beugungsmethode ist, dass minimal eine Fläche von 200 nm Durchmesser gebeugt werden kann, da Anzahl und Größe der Blenden limitiert sind. Um kleinere Bereiche zu beleuchten, ist es möglich mit einem konvergenten Strahl zu arbeiten, der auf die Probe fokussiert wird. Bei dieser Beugungsart, auch Feinstrahlbeugung (convergent beam electron diffraction) (CBED) genannt, werden im Beugungsbild die Reflexe nicht als Punkte sondern als kleine Scheiben dargestellt. In diesen Scheiben sind Muster enthalten, aus denen weitere Informationen über die Struktur der Probe gewonnen werden können. Das macht CBED zu einer sehr leistungsfähigen aber auch sehr kompliziert auszuwertenden Beugungsmethode. Der Kompromiss aus beiden Methoden besteht darin, mit einem feineren, jedoch nicht

ganz so konvergenten Strahl zu beugen. So kann ein kleiner Bereich der Probe beleuchtet werden, und die Reflexe im Beugungsbild ergeben winzige Scheiben. Diese Methode ist vor allem bei STEMs gebräuchlich und wird als Mikro- oder Nanobeugung bezeichnet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Elektronenbeugung eine hilfreiche Methode für die Strukturanalyse ist, wenn andere Methoden der Strukturanalyse nicht angewendet werden können. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn nur eine geringe Menge des zu untersuchenden Materials vorhanden ist, oder die Kristalle zu klein für andere Methoden sind. Zusätzlich kann mit der Elektronenbeugung ein Gemisch untersucht werden, bei dem die Bestandteile individuell bestimmt werden sollen. Die Nachteile dieser Methode sind, dass die Methode empfindlich gegenüber Störungen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geringer als bei vergleichbaren Analytikmethoden ist.^[42]

2.4. Rastertransmissionselektronenmikroskopie

2.4.1. Funktionsweise eines STEM

Das Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM) ist ein Instrument, in dem wie im SEM ein fein-fokussierter Elektronenstrahl über die Probe rastert und Signale detektiert werden. Die Signalquellen sind jedoch im Gegensatz zum SEM transmittierte Elektronen, sodass wie beim TEM vor allem dünne Proben untersucht werden. In Abschnitt 2.1.2 wurden die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Typen von Elektronenmikroskopen erläutert. Wie anhand der EM-Familie (Abb. 2.2) ersichtlich ist, gibt es grob eingeteilt drei unterschiedliche Typen von STEMs: TEMs die mit einer Rastereinheit und Detektoren ausgestattet sind,^[10] Niederspannungs-STEMs mit STEM-Detektoren in der SEM-Säule^[23] und dedizierte STEMs.^[12,34] In Abbildung 2.16 ist der Aufbau eines dedizierten STEM mit C_S -Korrektor dargestellt. Mit dedizierten STEMs und TEM-basierten STEMs, die mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und höher arbeiten, kann wie in einem HR-TEM atomare Auflösung erzielt werden. Bei Niederspannungs-STEMs ist die

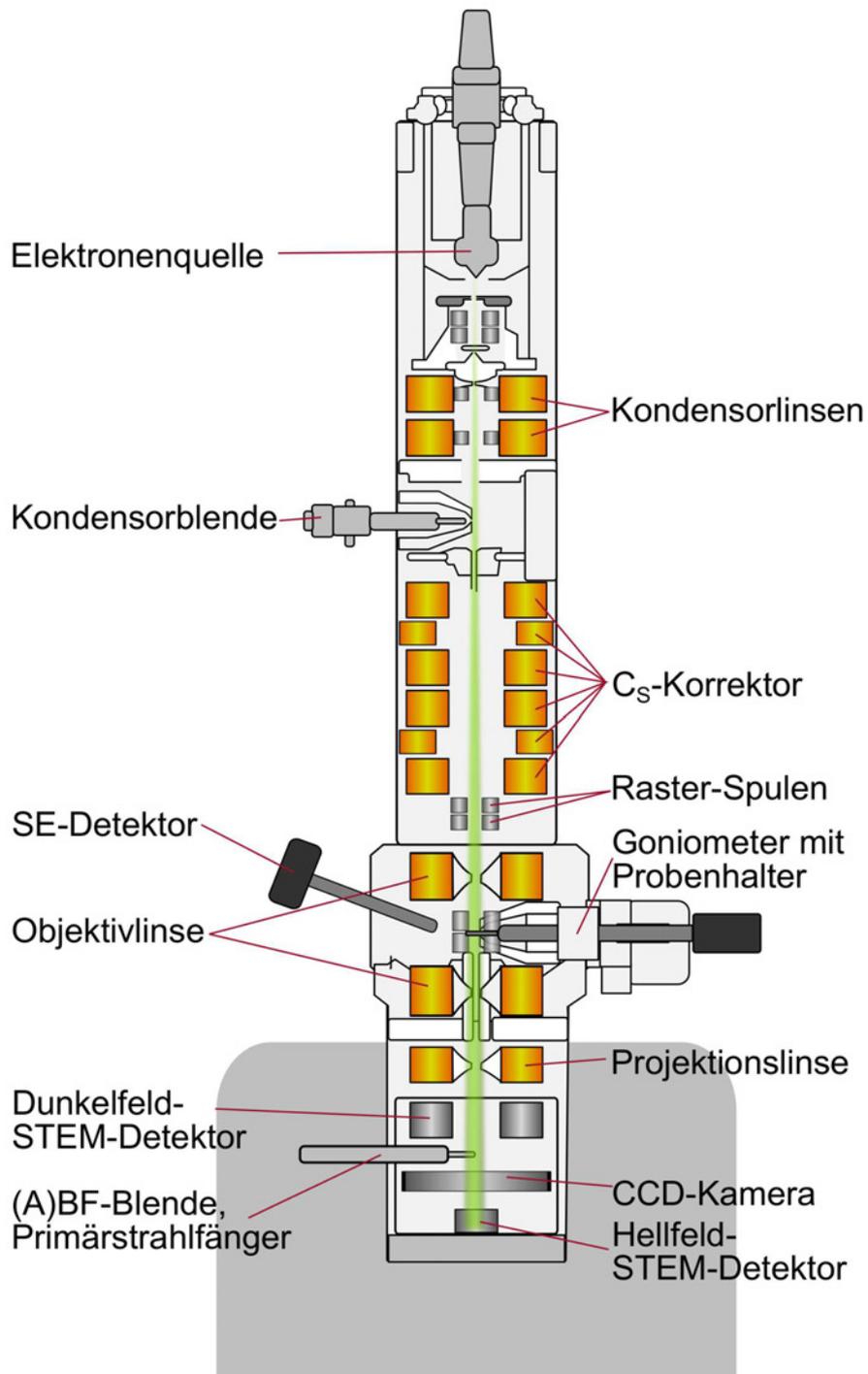


Abbildung 2.16.: Aufbau eines dedizierten Rastertransmissionselektronenmikroskops wie dem HD-2700 mit C_s -Korrektor

Auflösung deutlich geringer, da diese Geräte mit maximal 30 kV arbeiten. Sie haben jedoch den Vorteil, dass die Streuung von Elektronen bei geringeren Spannungen größer ist, und so auch Proben mit geringer Dichte besseren Kontrast zeigen.

Der große Vorteil eines STEM ist der vielfältige Einsatz für analytische Messungen. Durch die Verwendung von verschiedenen Detektoren ist es möglich, mit einem STEM gleichzeitig mehrere Bilder mit unterschiedlichem Informationsgehalt von einer Probe aufzunehmen. Diese Möglichkeiten bietet ein klassisches TEM nicht. Zudem ist ein STEM besser zur Analyse von dickeren Proben geeignet. Beim TEM wird die chromatische Aberration bei dickeren Proben größer, und somit die Auflösung geringer. Beim STEM ist die Auflösung jedoch ausschließlich vom Strahldurchmesser abhängig, der nicht von der Dicke der Probe beeinflusst wird. Weiterhin sind im STEM keine Linsen unterhalb der Probe für die Abbildung verantwortlich, sodass die Abbildung nicht von Linsenfehlern des Abbildungssystems limitiert wird.

Für strahlempfindliche Proben ist ein STEM besser geeignet als ein TEM. Das STEM arbeitet zwar mit einem feinen, energiereichen Strahl, dieser verweilt jedoch vergleichsweise kurz an einem Punkt der Probe. Auf diese Weise wird die empfindliche Probe deutlich weniger belastet als bei der Dauerbeleuchtung im TEM. Zusätzlich kann die beleuchtete Fläche beim STEM besser gewählt werden als beim TEM. Die Strahlendosis, der die Probe während einer Aufnahme ausgesetzt ist, ist für beide Methoden vergleichbar.^[34]

Für STEM-Aufnahmen können verschiedene Detektoren verwendet werden. Die wichtigsten Detektoren für ein STEM und ihre Anordnung um die Probe sind in Abbildung 2.17 dargestellt. Die oberhalb der Probe befindlichen SE- und BSE-Detektoren sind bereits im Zusammenhang mit dem SEM beschrieben worden (Abschnitte 2.2.2.1 und 2.2.2.2). Für TEM-basierte STEMs haben diese Detektoren jedoch kaum eine Bedeutung, BSE-Detektoren werden außerhalb von SEMs so gut wie nie eingesetzt. Im Folgenden werden die für ein STEM typischen Hell- und Dunkelfeld-Detektoren beschrieben. Die unterschiedlichen Detektoren am STEM bieten die Möglichkeit selektiv eine bestimmte Art von Elektronen zu detektieren. So kann beeinflusst werden, welche Informationen in den Abbildungen dargestellt

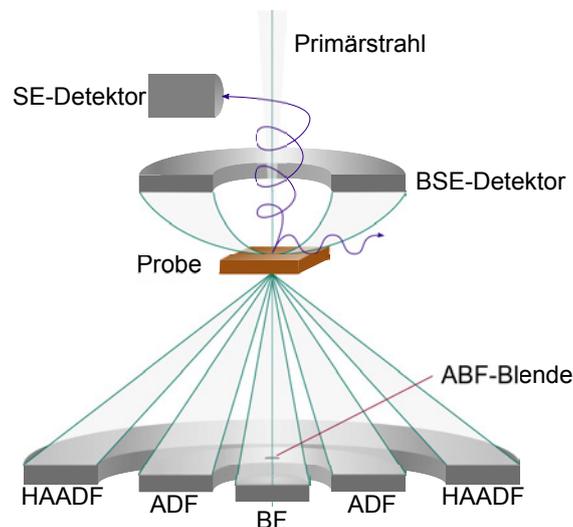


Abbildung 2.17.: Detektoren in einem STEM. Der BF-Detektor misst Elektronen mit einem Streuwinkel von ≤ 10 mrad, der HAADF-Detektor Elektronen in einem Winkel von ≥ 50 mrad und der ADF-Detektor in dem Bereich dazwischen (10-50 mrad). SE-Detektoren werden selten eingesetzt, BSE-Detektoren an TEMs/S-TEMs so gut wie nie (in Anlehnung^[10]).

werden sollen. Dies ist in Abbildung 2.18 anhand eines Gold-Platin-Nanopartikels dargestellt. Wie leicht zu erkennen ist, ist es mit einem HR-STEM möglich, SE-Aufnahmen mit atomarer Auflösung zu machen.^[43] Die am häufigsten verwendete Abbildungsart im STEM ist high-angle annular dark field (HAADF).

2.4.2. Signalquellen

2.4.2.1. BF-STEM

Hellfeld-STEM-Aufnahmen werden, wie Abbildung 2.17 zeigt, mit einem kleinen Detektor gemacht, der in der optischen Achse zentriert ist. Diese Aufnahmen haben einen vergleichbaren Informationsgehalt wie BF-TEM-Aufnahmen. Im direkten Vergleich sind STEM-Aufnahmen häufig kontrastreicher, aber auch verrauschter als TEM-Aufnahmen. Für den Kontrast in BF-STEM-Aufnahmen gelten die gleichen physikalischen Grundlagen wie für den Streuabsorptions- und Phasenkontrast in BF-TEM-Aufnahmen. Eine Besonderheit der Hellfeld-Abbildungen im STEM ist das

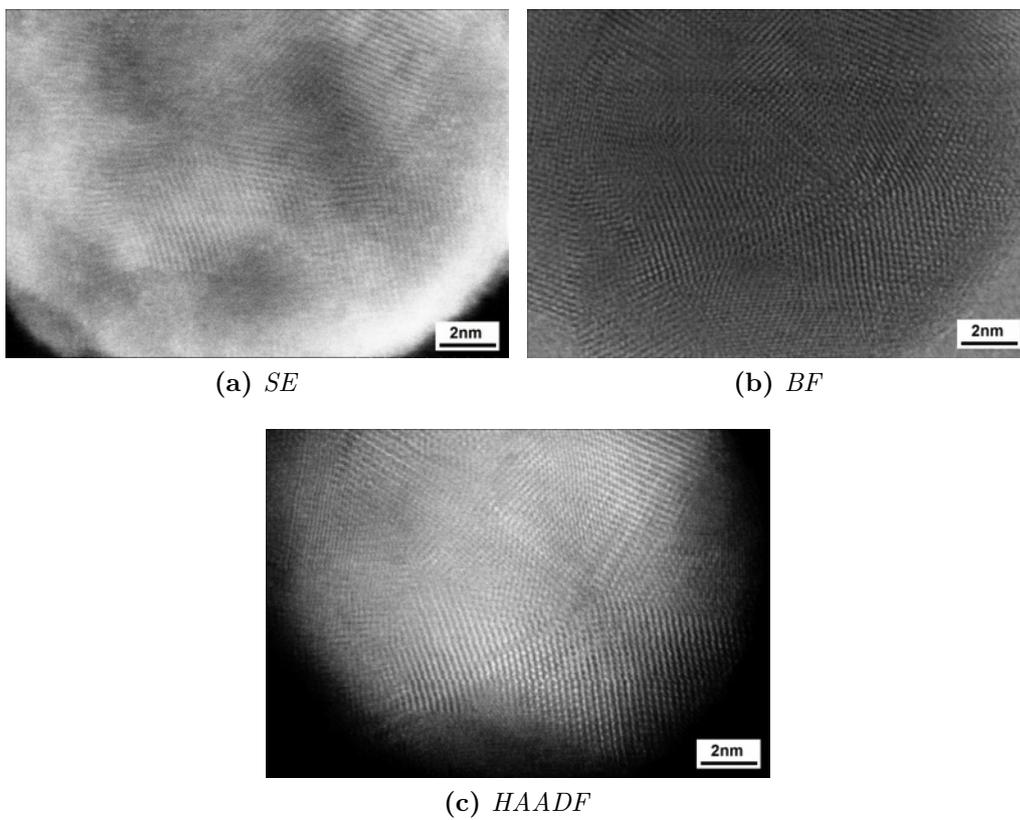


Abbildung 2.18.: *HR-STEM-Aufnahmen eines Gold-Platin-Partikels mit unterschiedlichen Detektoren.*

annulares Hellfeld (annular bright field) (ABF). Bei dieser Methode wird entweder ein ringförmiger Detektor mit kleiner Öffnung oder eine kleine Blende verwendet, sodass nur in kleinen Winkeln gestreute Elektronen detektiert werden. Durch diese Technik lassen sich leichte, schwach streuende Elemente besser abbilden.

2.4.2.2. DF-STEM

Für Dunkelfeld-Aufnahmen werden im STEM ringförmige Detektoren verwendet, wie in Abbildung 2.17 dargestellt. Je nach Größe des Detektors beziehungsweise der Kameralänge, also „Abstand“ des Detektors zur Probe, können Elektronen mit verschiedenen Streuwinkeln detektiert werden. Der dargestellte Detektor für annulares Dunkelfeld (annular dark field) (ADF) kann Elektronen mit einem Streuwinkel von 10-50 mrad detektieren, die vor allem kristallographische Information enthalten (Beugungscontrast).^[10] Elektronen, die in einem größeren Winkel gestreut werden, können mithilfe des HAADF-Detektors erfasst werden. HAADF-Aufnahmen zeigen einen deutlichen Elementkontrast (Z -Kontrast), da die so detektierten Elektronen durch Rutherford Streuung entstanden sind, die proportional zur Ordnungszahl ist (Z^2). Der Kontrast in HAADF-Aufnahmen ist zusätzlich noch abhängig von der Probendicke. Bei relativ dicken Proben kann es deswegen bei der Interpretation der Aufnahmen zu Schwierigkeiten kommen, da multiple Streuung innerhalb der Probe zu verändertem Kontrast führen kann.

DF-STEM-Aufnahmen sind im Gegensatz zu DF-TEM-Aufnahmen kontrastreicher und weniger verrauscht, da durch die größere Detektorfläche mehr Elektronen für die Bildentstehung genutzt werden.^[10] Die große Detektorfläche der (HA)ADF-Detektoren führt dazu, dass die Phaseninformationen der detektierten Elektronen verloren gehen, da bei der Detektion über viele Elektronen unterschiedlicher Phase gemittelt wird.

Neben diesen beiden Dunkelfeld-Arten gibt es im STEM auch die Möglichkeit mit dem Hellfeld-Detektor ein Dunkelfeld-Bild aufzunehmen. Dazu wird der BF-STEM-Detektor so verschoben, dass ein gebeugter Strahl detektiert wird und nicht der Primärstrahl. Diese Methode wird auch als „Selected Diffraction Darkfield“

bezeichnet und entspricht der CDF-Dunkelfeldabbildung am TEM (siehe Abschnitt 2.3.3.2).

2.5. Analytische Elektronenmikroskopie

2.5.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

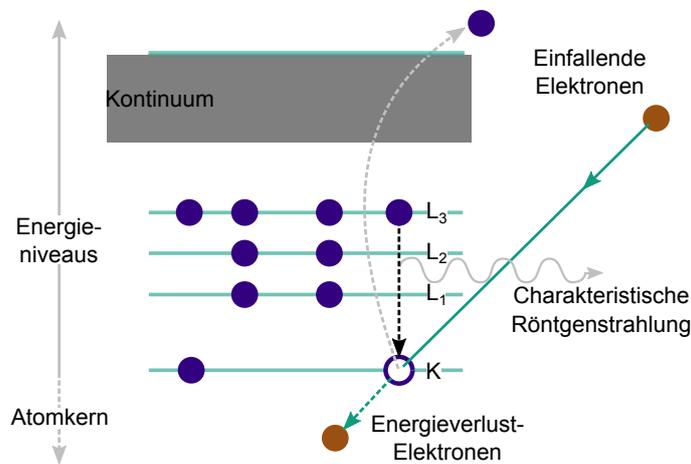


Abbildung 2.19.: Durch inelastische Stöße können mit energiereichen Elektronen kernnahe Elektronen aus dem Atom entfernt werden. Das entstandene Loch wird durch ein Elektron einer höheren Schale gefüllt, und dabei wird Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgegeben (in Anlehnung^[10]).

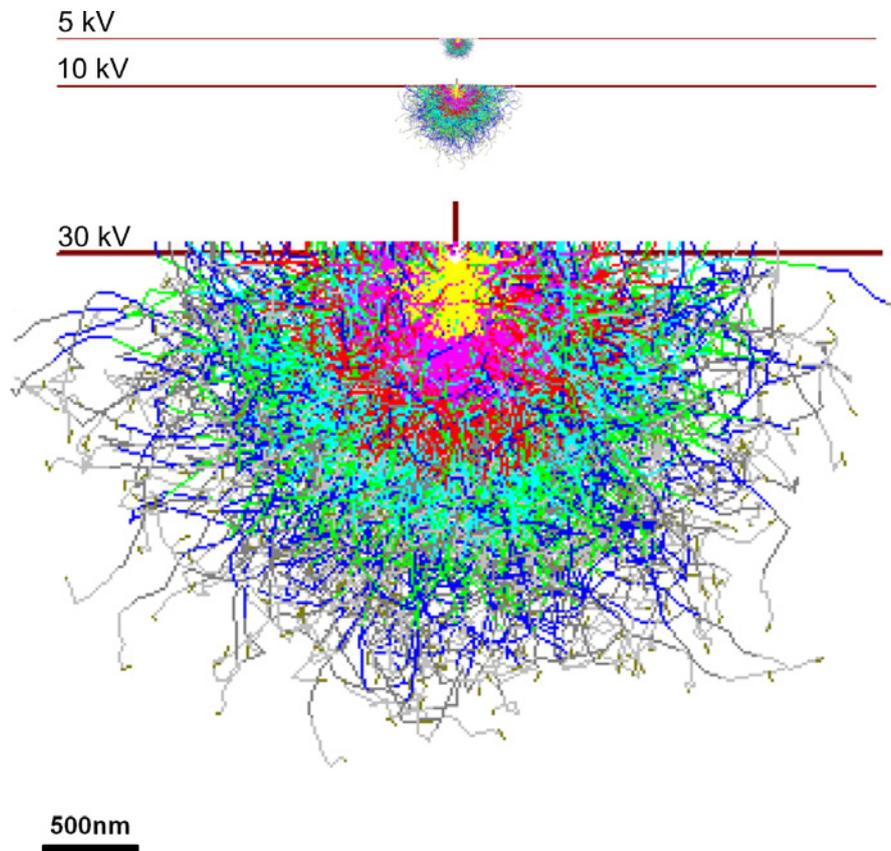
Wenn ein Elektronenstrahl mit einer Energie von mehreren keV auf eine Probe trifft, können verschiedene Wechselwirkungen stattfinden. Obwohl einige dieser Signale wie BSE oder die im HAADF detektierten Elektronen Informationen über die Zusammensetzung der Probe beinhalten, werden für die Mikroanalyse vor allem im SEM die charakteristischen Röntgenstrahlen als Signalquelle verwendet. Für die qualitative Analyse ist dabei besonders die Wellenlänge oder Energie der Strahlen interessant. Für die quantitative Analyse ist entscheidend, wie groß die Emission der Strahlung einer bestimmten Energie pro Sekunde ist.

In Abbildung 2.19 ist die Entstehung der charakteristischen Röntgenstrahlung detailliert dargestellt. Die Abstände der jeweiligen Energieniveaus ist elements-

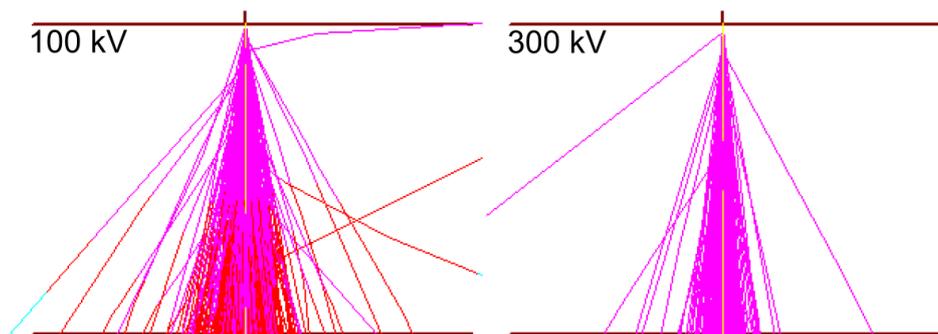
pezifisch, genau wie die Energie beziehungsweise die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung. Die Röntgenstrahlen werden anhand der stattfindenden Übergänge benannt. In Abbildung 2.19 wird eine Vakanz in der K-Schale von einem Elektron der L-Schale gefüllt. Die emittierte Strahlung dieses Übergangs wird als K_α bezeichnet. Würde ein Elektron der M-Schale diese Vakanz der K-Schale füllen, würde die Strahlung als K_β bezeichnet. Analog dazu würde eine Leerstelle in der L-Schale, die von einem Elektron der M-Schale gefüllt wird, als L_α bezeichnet. Die K-Linien sind die energiereichsten, und deswegen ist es nicht möglich von jedem Element in jedem Mikroskop die K-Linien anzuregen. Die effizienteste Anregung findet statt, wenn die Energie der Primärelektronen der dreifachen Energie der Röntgenstrahlung entspricht.^[6] Für schwerere Elemente als Zinn werden zur Anregung der K-Linien Elektronen mit einer Energie von mindestens 25 kV benötigt, zur effizientesten Anregung sogar 75 kV. Dennoch kann auch mit einem SEM mit einer niedrigen Beschleunigungsspannung eine EDX-Analyse durchgeführt werden, da es für alle Elemente eine intensive Linie (K, L oder M) gibt, die eine geringere Energie als 10 keV hat.

Die Auflösung der EDX-Analyse ist abhängig vom Anregungsvolumen der Primärelektronen, da auch Röntgenstrahlen aus dem gesamten angeregten Volumen emittiert werden und somit auch aus tieferen Schichten der Probe detektiert werden können. In Abbildung 2.20 sind die Anregungsvolumina für Kupferproben bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen berechnet mit Monte-Carlo-Simulationen dargestellt.^[18] Es ist deutlich zu sehen, dass für Bulk-Proben, wie sie im SEM untersucht werden, die Ortsauflösung mit höherer Beschleunigungsspannung geringer wird, da das Anregungsvolumen größer ist. Für dünne Proben wird die Ortsauflösung im EDX bei höherer Beschleunigungsspannung größer. Die Farben in den Simulationen stehen für die veränderten Energien der Elektronen. In den dickeren Proben ist ein deutlicher Energieverlust zu erkennen, während die Energie der Elektronen in den dünnen Folien nahezu konstant bleibt.

Das Anregungsvolumen ist im SEM am kleinsten für niedrige Beschleunigungsspannungen und schwere Elemente in der Probe. Das minimale Volumen im SEM wird, wie in Abbildung 2.21 gezeigt, die $1 \mu\text{m}^3$ ^[10] kaum unterschreiten. Für das TEM oder STEM ist das Volumen aufgrund der dünneren Proben, höheren Span-



(a) Kupfer Bulkmaterial



(b) Kupferfolie 100 nm

Abbildung 2.20.: Monte-Carlo-Simulationen von Kupferproben unter SEM-Bedingungen (a) und TEM-Bedingungen (b). Im SEM ist die Interaktionstiefe bei Bulk-Proben bei höheren Beschleunigungsspannungen größer und die Ortsauflösung für EDX deutlich geringer. Im TEM ist die EDX-Ortsauflösung bei höherer Beschleunigungsspannung größer (simuliert mit der Software von David C. Joy^[18]).

nungen und kleineren Strahldurchmessern deutlich geringer. Wie in Abbildung 2.21 gezeigt, beträgt das Anregungsvolumen einer 10 nm dünnen Probe bei einem Strahldurchmesser von 1 nm ungefähr $10^{-8} \mu\text{m}^3$. Bei C_S -strahlkorrigierten (S)TEMs können leicht Strahldurchmesser von $\leq 0,2 \text{ nm}$ erreicht und das Anregungsvolumen entsprechend verringert werden. So können Analysen mit sehr hoher Ortsauflösung durchgeführt werden, wie beispielsweise die Aufnahme atomar aufgelöster Elementverteilungsbilder. Die höhere Ortsauflösung geht jedoch auf Kosten der Signalintensität, da entsprechend nur sehr wenig Material angeregt wird. Um dennoch eine gute Intensität und ein vernünftiges Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu bekommen, muss die Messzeit entsprechend hoch und die Detektorfläche, genauer gesagt der Raumwinkel des Detektors ausreichend groß sein. Mit dem Raumwinkel (solid angle im Englischen) wird die Effizienz der Detektion von Röntgenstrahlung angegeben. Die Emission von Röntgenstrahlen findet ohne Vorzugsrichtung statt, sodass sie in einem sphärischen Bereich um die Probe detektiert werden können. Der Raumwinkel des Detektors gibt an, welchen Anteil dieser Kugel vom Detektor erfasst werden kann. Die Größe dieses Winkels ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie der Detektorfläche und dem Abstand zwischen Probe und Detektor.^[44] Im TEM werden Detektoren mit deutlich größeren Raumwinkeln als beim SEM benötigt, da die Signalintensität der Röntgenstrahlung von dünnen Proben gering ist.

Die bei der Wechselwirkung von Primärstrahl und Probe entstehenden Röntgenstrahlen können auf zwei unterschiedliche Weisen detektiert werden. Eine Möglichkeit ist, die Wellenlänge der Röntgenstrahlung zu bestimmen.^[45] Dazu wird ein Kristall bekannter Gitterkonstante verwendet, an dem die Röntgenstrahlen gebeugt werden. Durch Messung des Bragg-Winkels kann die Wellenlänge der Röntgenstrahlen bestimmt werden. Dieses wellenlängendispersives Spektrometer wird aus Platzgründen jedoch fast ausschließlich beim SEM eingesetzt.

Zur Bestimmung der Energie der Röntgenstrahlen wird ein Halbleiterdetektor verwendet. Die einfallenden Röntgenstrahlen können die Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband des Halbleiters anregen. Je nach Energie der Röntgenquanten werden unterschiedlich viele Elektronen angeregt. Durch ein elektrisches Feld, das am Halbleiter angelegt wird, werden die angeregten Elektronen als kurzzeitiger

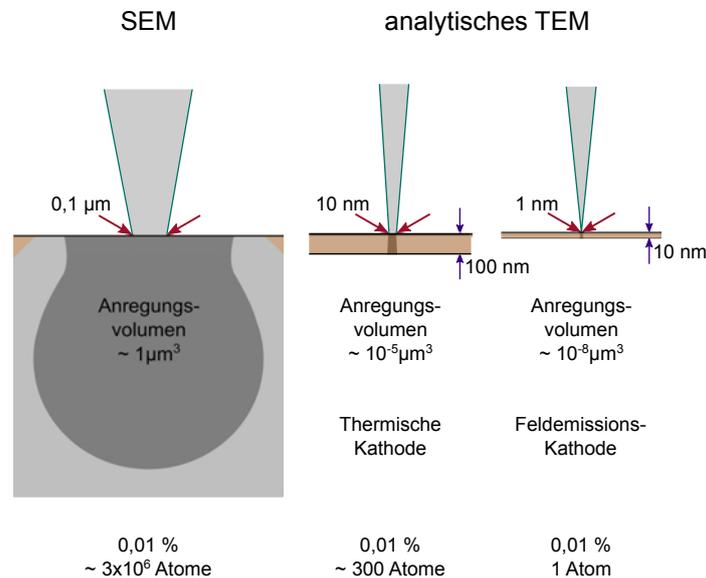


Abbildung 2.21.: *Interaktionsvolumen zwischen Elektronenstrahl und Probe im SEM und TEM mit thermischer Kathode und Feldemitter. Mit einem kalten Feldemitter wird die beste Ortsauflösung erreicht. Hierbei ist die Signalausbeute jedoch am geringsten. Der angegebene Wert von 0,01 % entspricht dem Anteil des angeregten Volumens, der minimal detektierbar ist (in Anlehnung^[10]).*

Stromfluss messbar. Die Stärke dieses Stroms ist abhängig von der Anzahl der angeregten Elektronen und somit von der Energie der Röntgenstrahlung. Dieser Detektor wird als energiedispersives Röntgenspektrometer bezeichnet. Klassischerweise ist der Halbleiter für diese Detektoren Lithium-dotiertes Silicium, auch Si(Li) genannt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.^[41] Die Dotierung mit Lithium bewirkt, dass Ladungen, die durch eventuelle Verunreinigung des Kristalls entstehen, kompensiert werden. So werden die Elektronen ausschließlich durch die einfallenden Röntgenstrahlen angeregt. Die Kühlung des Kristalls bewirkt, dass das Valenzband des Halbleiterkristalls vollständig besetzt und das Leitungsband unbesetzt ist. Bei einer höheren Temperatur des Detektors wäre das Leitungsband teilweise besetzt, was den Untergrund der Messung erhöhen würde. Moderne EDX-Detektoren bestehen nicht mehr aus einem Si(Li)-Kristall als Detektorfläche, sondern einen Silicium-Kristall der mit ringförmigen Elektroden durchzogen ist. Dieser Silicium Drift Detektor (SDD) hat den Vorteil, dass größere Detektorflächen realisiert werden können. Zudem kann dieser Detektor schneller ausgelesen

werden und kann somit größere Röntgenintensitäten besser verarbeiten als ein Si(Li)-Detektor.^[41]

Im Elektronenmikroskop gibt es drei unterschiedliche Arten, wie röntgenspektroskopische Analysen durchgeführt werden können. Die schnellste und einfachste Art ist die Punktanalyse, bei der von einer Probenstelle ein Spektrum aufgenommen wird. Dieses Spektrum zeigt Peaks charakteristischer Röntgenstrahlung, die den einzelnen Elementen zugeordnet werden können und einen Untergrund aus Bremsstrahlung. Besonders im SEM ist die Bremsstrahlung bei niedrigen Energien deutlich im Spektrum zu erkennen. Die charakteristischen Peaks der Elemente können quantifiziert werden, sodass die chemische Zusammensetzung der Probe bestimmt werden kann.^[46] Im SEM können mit entsprechenden Detektoren sowohl EDX als auch WDX-Spektren aufgenommen werden. Für TEM und STEM ist EDX die Methode mit größerer Bedeutung. Für TEMs ohne STEM-Einheit ist die EDX-Punktanalyse die einzige röntgenspektroskopische Analysemethode.

Die quantitative Auswertung von EDX-Spektren ist eine gängige Methode um die chemische Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Eine Möglichkeit zur Quantifizierung ist die Standardvergleichsanalyse, bei der die quantitative Auswertung der Messwerte durch Vergleich mit geeigneten Standards erfolgt. Diese Methode funktioniert gut, wenn geeignete Standards vorhanden sind, die der zu untersuchenden Probe ähneln. Zusätzlich sollte die Probe poliert sein, da der Standardvergleich nur bei glatten Probenoberflächen zuverlässige Ergebnisse liefert. Die meisten Proben haben jedoch eine unebene Oberfläche oder eine uneinheitlich Schichtdicke, bei denen der Standardvergleich stark fehlerbehaftete Ergebnisse liefert.^[47] Zusätzlich ist es durch Standardvergleichsanalyse nicht möglich unbekannte Proben zu bestimmen. Aus diesen Gründen werden standardfreie Quantifizierungsmethoden benötigt. Eine Methode der standardfreien Quantifizierung basiert auf dem PUzaf-Modell.^[46] Bei diesem Modell erfolgt die Auswertung der charakteristischen Peaks (P) in Bezug auf den gleichzeitig gemessenen Bremsstrahlungshintergrund (U). Da Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung der gleichen Energie gleichermaßen von der Probe absorbiert werden, können so die Effekte von unebenen Oberflächen oder Einschlüssen korrigiert werden. Bei der Korrektur werden vor allem die Ordnungszahl Z (und darin enthalten der Rückstreuoeffizient), die Absorption

A innerhalb der Probe und die Verluste durch Fluoreszenz F berücksichtigt. Auf diesem Weg ist es möglich auch von unbekanntem Proben mit unregelmäßiger Oberfläche die absolute Konzentration der vorhandenen Elemente mit einem Fehler von $\leq 5\%$ zu bestimmen.

Für dünne Proben, wie sie üblicherweise im (S)TEM untersucht werden, ist eine Korrektur der Probendicke und damit der Absorption innerhalb der Probe nicht so entscheidend, wie im SEM. Daher wird meist eine Verhältnis-Methode eingesetzt, bei der das Verhältnis der gemessenen Intensitäten (I) zweier Elemente als proportional zu deren Konzentrationsverhältnis angesehen wird, wie in der folgenden Gleichung angegeben.

$$\frac{c_A}{c_B} = k_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (2.7)$$

Die Proportionalitätskonstante k_{AB} der Cliff-Lorimer-Methode beinhaltet Parameter wie die Effizienz des Detektors, Fluoreszenzausbeuten und die Ionisationsquerschnitte der beteiligten Atomsorten. Die k -Faktoren können experimentell bestimmt^[48] oder berechnet^[49] werden.

Damit eine quantitative Auswertung der gemessenen Spektren unabhängig von der gewählten Quantifizierungsmethode zuverlässige Ergebnisse liefert, ist zuerst eine sorgfältige qualitative Auswertung der Spektren nötig. Dazu gehört neben der Auswahl der in der Probe vorkommenden Elemente und einer Peakentfaltung bei überlagerten Linien auch die Identifizierung von Artefakten wie Summen- und Escape-Peaks. Summen-Peaks entstehen, wenn zwei Röntgenphotonen zur gleichen Zeit auf den Detektor treffen. Dieser kann die Photonen zeitlich nicht auflösen, sodass deren Energie addiert und in einem Peak im Spektrum dargestellt wird. Durch kürzere Auslesezeiten des Detektors oder eine „Pile-Up“-Korrektur kann dieser Effekt unterdrückt werden. Escape-Peaks entstehen, wenn im Detektorkristall durch Photoionisation ein Si K_α -Photon entsteht und diesen verlässt. So wird bei der einfallenden Strahlung ein Energieverlust detektiert, der als Escape-Peak mit Energiedifferenz von 1,75 keV zum eigentlichen Peak im Spektrum sichtbar wird. Erst wenn alle im Spektrum vorkommenden Peaks identifiziert wurden, ist eine genaue Bestimmung des Untergrundes möglich. Dies ist wichtig, da der Untergrund

bei der PUzaf-Methode als Referenz dient und bei falscher Untergrundbestimmung auch abweichende Quantifizierungsergebnisse zu erwarten sind.

In SEMs und STEMs gibt es zusätzlich zur Punktanalyse die Möglichkeit Linienprofile oder Elementverteilungsbilder aufzunehmen. Mit diesen Methoden ist es möglich die Verteilung der zu untersuchenden Elemente entlang einer Linie oder einer Fläche zu untersuchen. Die Ortsauflösung dieser Techniken hängt, wie in den Abbildungen 2.20 und 2.21 dargestellt, von der Größe des Anregungsvolumens innerhalb der Probe ab. Bei Bulk-Proben, die im SEM ein Anregungsvolumen von etwa $1 \mu\text{m}^3$ haben, ist es daher nicht möglich, ein hochaufgelöstes Elementverteilungsbild oder Linienprofil zu erhalten. Neben der geringen Ortsauflösung gibt es im SEM zusätzlich das Problem, dass die Topographie der Probe einen Einfluss auf die Detektion von Röntgenstrahlung haben kann. Bei sehr unebenen Proben ist es möglich, dass einige Bereiche abgeschattet werden, sodass eine nicht ganz korrekte Elementverteilung gemessen wird. Daher sollten auch im SEM möglichst flache Proben untersucht werden. Für Proben im STEM oder TEM sind die Probleme mit geringer Ortsauflösung und Topographieeffekten nicht so stark ausgeprägt. Das größte Problem bei der Analyse ist hierbei die geringe Signalintensität. Um diesem Problem entgegenzuwirken, kann eine längere Analysedauer gewählt werden, was jedoch voraussetzt, dass die Probe und der Elektronenstrahl über längere Zeit stabil bleiben. Da dies häufig nicht der Fall ist, muss eine geringere Signalintensität akzeptiert werden. Linienprofile und Elementverteilungsbilder können analog zu Spektren quantitativ ausgewertet werden. So ist es möglich, überlagerte Peaks zu entfalten und eine richtige Elementverteilung darzustellen. Um die geringe Signalintensität im (S)TEM oder die geringe Ortsauflösung im SEM zu umgehen, kann anstelle eines Elementverteilungsbildes im EDX auch eine Abbildungsmethode mit hohem Materialkontrast (BSE, HAADF) verwendet werden um heterogene Bereiche der Probe sichtbar zu machen. In diesen Bereichen können anschließend gezielt EDX-Punktanalysen durchgeführt werden, um die elementaren Zusammensetzungen der einzelnen Bereiche zu bestimmen.

Generell ist die Röntgenspektroskopie (vor allem EDX) eine leistungsfähige und vielseitig einsetzbare Analytikmethode. Es können unterschiedlich dicke Proben untersucht werden, und es ist möglich, bei niedrigen Beschleunigungsspannungen

analytische Messungen durchzuführen. Die Methode ist sehr sensitiv für schwerere Elemente ($Z \leq 30$), kann jedoch auch für leichtere Elemente ($Z \leq 5$) eingesetzt werden. Die Nachweisgrenze für EDX liegt etwa bei 0,1 wt%, für WDX ist sie eine Größenordnung kleiner. Der Einsatzbereich von WDX ist jedoch aufgrund der Bauweise des Spektrometers begrenzt.

2.5.2. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Für die Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit Materie wurden mehrere Prozesse beschrieben, bei denen es zum Energieverlust der Primärelektronen kommt. Ein Energieverlust von mehr als 1 eV ist leicht zu messen und bildet damit die Grundlage für EELS.^[6] Zur Messung des Energieverlusts wird ein magnetisches Prisma verwendet, das die einfallenden Elektronen in einem Winkel von etwa 90° ablenkt. Energiereichere Elektronen werden dabei weniger stark abgelenkt, sodass der einfallende Elektronenstrahl in unterschiedliche Energien aufgeteilt wird. Bei einem Spektrometer mit einem Detektor wird durch einen Spalt eine Energie herausgefiltert, die auf den Detektor trifft. Um ein Spektrum aufzunehmen, müssen in diesem Aufbau die gewünschten Energien nacheinander detektiert werden. Dies wird realisiert, indem die Magnetfeldstärke des Prismas verändert wird, sodass unterschiedliche Energien durch den festen Spalt auf den Detektor treffen. Einige Spektrometer haben flächensensitive Detektoren, mit denen es möglich ist, das gesamte Spektrum gleichzeitig aufzunehmen.

Ein typisches Energieverlustspektrum hat drei charakteristische Bereiche, wie in Abbildung 2.22 dargestellt.^[50] Der erste Peak des Spektrums entspricht den Elektronen, die keine inelastischen Wechselwirkungen mit der Probe haben und so kaum bis keine Energie verlieren. Sie haben nahezu die gleiche Energie, wie die Elektronen, die unterhalb der Kathode mit der angelegten Beschleunigungsspannung beschleunigt werden. Aus diesem Grund wird dieser Peak als Nullverlust- oder Zero-Loss Peak bezeichnet. Der Bereich des Spektrums bis zu einer Energie von etwa ≤ 50 eV entspricht Elektronen, die bei der Anregung von Plasmonen nur wenig Energie verloren haben. Je nach Dicke der Probe können in diesem low loss Bereich des Spektrums ein oder mehrere Plasmonen-Peaks auftreten.^[50] Der Bereich von

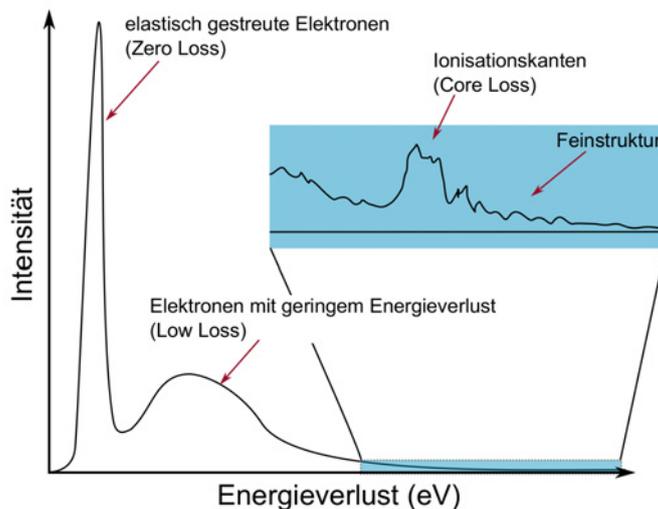


Abbildung 2.22.: Ein idealisiertes Energieverlustspektrum. Die charakteristischen Bereiche des Spektrum (Zero Loss, Low Loss, Core Loss) sind eingezeichnet. Der analytisch interessante Bereich zwischen 100 und 2000 eV ist hervorgehoben und zur besseren Anschaulichkeit vergrößert dargestellt.

100 bis 2000 eV ist der analytisch interessanteste, da hier die Ionisationskanten der meisten Elemente liegen. Die Energie der Ionisationskante ist elementspezifisch und kann wie die charakteristischen Röntgenstrahlen zur Identifizierung der elementaren Zusammensetzung einer Probe verwendet werden. Aus den Ionisationskanten können zusätzlich Informationen über chemische Bindungen erhalten werden. Durch eine Bindung wird das Elektronenniveau der gebundenen Atome verändert, sodass die Ionisationsenergie der Atome leicht verändert ist. Dadurch wird der Energieverlust des Primärstrahls verändert und im Spektrum können leicht verschobene Ionisationskanten beobachtet werden.

Aus der Feinstruktur hinter einer Ionisationskante können weitere Informationen über die elektronische Feinstruktur der Atome gewonnen werden.^[50] Dabei werden zwei Methoden unterschieden: kantennahe Feinstruktur bei EELS (Energy Loss Near Edge Fine Structure) (ELNES) und kantenferne Feinstruktur bei EELS (Extended Energy Loss Fine Structure) (EXELFS). Bei ELNES wird die Feinstruktur in einem Bereich von ≤ 50 eV untersucht, bei EXELFS > 50 eV. Aus der kantennahen Feinstruktur lassen sich vor allem Rückschlüsse über die Besetzung

der Atomzustände ziehen. Bei der Analyse der kantenfernen Feinstruktur lassen sich Informationen über die Abstände der nächsten Nachbarn gewinnen.

Bei EELS-Analysen ist es wie bei EDX-Analysen möglich Spektren, Linienprofile und Elementverteilungsbilder aufzunehmen. Für Elementverteilungsbilder im EDX wird ein STEM benötigt, im EELS ist es jedoch auch möglich diese Bilder mit einem TEM aufzunehmen. Für diese Technik wird eine bestimmte Energie aus dem Elektronenstrahl herausgefiltert, die zur Bildentstehung beiträgt. So ist es möglich mit der Kamera des EEL-Spektrometers Bilder aufzunehmen, die nur Elektronen einer bestimmten Ionisationskante enthalten und somit die Verteilung des entsprechenden Elements zeigen.^[51] Diese Methode wird als energiegefiltertes TEM (energy-filtered TEM) (EFTEM) bezeichnet. Neben der Energiekante bestimmter Elemente ist es auch möglich, den Zero-Loss Peak herauszufiltern und so sämtliche Beiträge von inelastisch gestreuten Elektronen im Bild zu vermeiden.

Insgesamt ist EELS eine sehr umfangreiche Analytikmethode am (S)TEM, mit der neben der chemischen Zusammensetzung auch weitergehende Informationen über die Probe gewonnen werden können. Die Methode ist besonders für leichtere Elemente geeignet, bei schwereren Elementen kann es Probleme geben, eine geeignete Ionisationskante für die Analyse zu finden.

2.5.3. Vergleich der Methoden

Mit den beiden vorgestellten Methoden EDX und EELS ist es möglich, chemische Informationen wie die Zusammensetzung der Probe zu erhalten. Obwohl beide Methoden ähnliche Informationen liefern können, ist es abhängig von der Probe, welche Methode die geeignetere ist. Für Proben mit schwereren Elementen ($Z \geq 30$) ist EDX die Methode der Wahl, da die Röntgenemission für Elemente mit höherer Ordnungszahl größer ist. EELS ist besser geeignet für Elemente mit niedrigerer Ordnungszahl, ideal sind die Elemente von Kohlenstoff ($Z = 6$) bis Zink ($Z = 30$). Mit EELS ist es auch möglich, sehr leichte Elemente wie Helium und Lithium zu analysieren, was mit EDX nicht möglich ist, da diese Technik erst bei Elementen ab Bor genutzt werden kann.

Die Spektren der EDX-Analysen sind relativ leicht zu interpretieren und zu quantifizieren. Elektronenenergieverlust-Spektren sind deutlich komplizierter zu interpretieren und zu quantifizieren. Die Kanten der einzelnen Elemente haben unterschiedliches Aussehen und sind manchmal erst nach der Subtraktion des (hohen) Untergrundes zu erkennen. Für die Auswertung der EELS-Analysen ist viel Hintergrundwissen nötig, die Spektren enthalten jedoch auch wesentlich mehr Informationen. Röntgenspektren enthalten hauptsächlich Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe, während in Energieverlust-Spektren zusätzliche Informationen enthalten sind, wie chemische Bindung, elektronische Zustände der Atome oder Oxidationsstufen von Metallen. Mit EELS ist es beispielsweise möglich zu unterscheiden, ob Kohlenstoff graphitisch, amorph oder als Diamant vorliegt. Diese Unterscheidung ist mit EDX nicht möglich.

Für EELS ist es entscheidend, dass die untersuchten Proben dünn sind, da der Untergrund für dickere Proben wegen Mehrfachstreuung höher wird. Daher ist eine sorgfältige Probenpräparation nötig. EDX-Analysen sind sowohl für dünne als auch dicke Proben möglich, weshalb diese Methode auch am SEM eingesetzt wird.

Da bei EELS der Energieverlust der Primärelektronen gemessen wird, ist eine Kathode mit geringer Energiebreite nötig. Idealerweise wird ein Mikroskop mit kaltem Feldemitter und Monochromator für EELS verwendet. EDX ist mit allen Mikroskopen möglich, unabhängig von der eingebauten Kathode. Ein kalter Feldemitter ist jedoch auch für EDX-Analysen vorteilhaft, da der geringe Strahldurchmesser, insbesondere in Verbindung mit einem C_s -Korrektor, eine sehr hohe Ortsauflösung ermöglicht. Der hohe Strahlstrom erlaubt die Analyse von dünnen Proben und hochaufgelösten Strukturen in kurzer Zeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass EDX eine vielseitig einsetzbare Analytikmethode ist, die wenig Ansprüche an die Probendicke und das Mikroskop stellt. Zusätzlich ist EDX deutlich sensitiver für schwerere Elemente. Die Detektion der Röntgenstrahlung ist relativ ineffizient, da der Detektor nur einen kleinen Teil der entstehenden Strahlung aufnehmen kann. Insbesondere für sehr dünne Proben ist daher eine große Detektorfläche und lange Messzeit, beziehungsweise ein C_s -korrigiertes STEM idealerweise mit kaltem Feldemitter nötig. Mit diesem Aufbau

sind auch Analysen mit sehr hoher Ortsauflösung möglich. EELS ist besonders für hochauflösende Elektronenmikroskopie die Methode der Wahl, da die Energie- und Ortsauflösung im Vergleich zu EDX besser ist. Zusätzlich ist die Detektion der Elektronen mit einer Effizienz von nahezu 100 % möglich, und es gibt keine Interferenz mit der Probe, da das Spektrometer weit von dieser entfernt ist. Für leichte Elemente ist EELS sensitiver, die Analyse von schwereren Elementen ist nicht immer möglich und vergleichsweise schwierig. Aus EELS-Analysen lassen sich vielfältigere Informationen über die Probe gewinnen, die Auswertung ist jedoch kompliziert und erfordert viel Hintergrundwissen.

2.6. Probenpräparation

Die Probenpräparation ist ein wichtiger Schritt bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Proben. Die Präparation richtet sich dabei vor allem nach dem zu untersuchenden Material und den gewünschten Informationen.^[52,53] Insbesondere für hochauflösende TEM- oder STEM-Untersuchungen sind die Ansprüche an die Präparationsmethode sehr groß. Für solche Untersuchungen sollten die Proben möglichst dünn sein aber dennoch repräsentativ für das gesamte Probenmaterial. Die Proben müssen dünn sein, damit sie elektronentransparent sind und eine hohe Auflösung erreicht werden kann. Bei dickeren Proben sind die Strahlverbreiterung durch multiple Streuung im Inneren der Probe und der Einfluss der chromatischen Aberration deutlich größer, was die Auflösung verringert. Zu dünn darf die Probe jedoch auch nicht sein, da sie stabil und repräsentativ für das Bulkmaterial sein soll. Zusätzlich haben dickeren Proben den Vorteil, dass die Signalausbeute von schwachen Streueffekten und das generelle Signal-zu-Rausch-Verhältnis größer ist. Bei zu dünnen Proben können zudem Kontaminationen der Oberfläche das Signal dominieren. Für hochauflösende Abbildungen sollte die Probendicke im Bereich von 30-50 nm^[34] sein.

Es gibt sehr viele unterschiedliche Präparationsmethoden, die jeweils an die Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien und den Hintergrund der Analyse

angepasst sind. Beispielsweise können durch mechanisches oder (elektro-)chemisches Polieren und Ionendünnen elektronentransparente Proben hergestellt werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Probe zu schneiden oder entlang einer kristallographischen Ebene zu spalten. Eine sehr verbreitete Methode die Proben zu schneiden ist die Ultramikrotomie.^[26] Bei dieser Technik wird die Probe, die in ein Epoxid-Harz eingebettet ist, an einer Glas- oder Diamantklinge vorbeigeführt, sodass dünne Scheibchen entstehen, die auf ein Trägernetzchen gebracht werden können. Die Dicke der Scheibchen kann über den Vorschub der Probe sehr gut eingestellt werden, sodass gut Proben mit einer Dicke von 30-50 nm erhalten werden können. Problematisch ist an dieser Methode neben den möglichen Defekten durch die mechanische Belastung beim Schneiden, dass die Schnitte auf einer Wasseroberfläche gesammelt werden, bevor sie auf das Netzchen gebracht werden. Für wasserempfindliche Proben ist diese Methode somit eher ungeeignet. Zudem kann es Probleme beim Einbetten der Proben in das Harz geben, falls einige Bestandteile der Probe mit dem Harz reagieren, und das Harz nicht aushärtet. Bei Proben mit mikro- oder mesoporösen Strukturen ist es möglich, dass das Harz aufgrund seiner Viskosität nur schwer in die Poren eindringt und die Probe beim Schneiden nicht ausreichend stabilisiert wird. Für Polymere und andere Proben, die hauptsächlich aus leichten Elementen bestehen, ist der Kontrast in der Abbildung im Mikroskop gering, da die Probe nur schwer vom umgebenden Harz unterschieden werden kann.

Für viele Proben kann es ausreichen, das Probenmaterial als Pulver oder Suspension auf das Trägernetzchen aufzubringen. Auf diese Weise wird die Probe keinen Belastungen durch die Präparationsmethoden ausgesetzt, die Dicke der Proben lässt sich auf diesem Weg jedoch nicht beeinflussen.

Neben den hier kurz erläuterten Methoden gibt es noch unzählige weitere Präparationsmethoden. Die Präparationsmethoden, die für die in dieser Arbeit vorgestellten Materialien verwendet wurden, werden an späterer Stelle genauer beschrieben.

3. Bimetallische Nanopartikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln

3.1. Einleitung

3.1.1. Verwendung von bimetallicen Platin-Cobalt Partikeln

Im Rahmen der Energiewende soll die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen verringert und es sollen neue regenerative Energiequellen gefunden werden. Ein interessanter Ansatz ist in diesem Zusammenhang die Herstellung von synthetischen Kraftstoffen aus Biomasse (Biomass to Liquid (BtL)-Kraftstoffe). Als Ausgangsmaterialien werden dabei häufig „Abfallprodukte“ wie Holzreste oder Sägemehl verwendet, die nicht in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion stehen. 2,5-Dimethylfuran ist solch ein auf Biomasse basierender Kraftstoff mit guten Verbrennungseigenschaften.^[54,55] Vorstufe dieses Kraftstoffs ist 5-Hydroxymethylfurfural, welches in hohen Ausbeuten direkt aus Cellulose gewonnen werden kann.^[56] Bei diesem Verfahren werden Holzreste mit einer starken Säure imprägniert und in einer Kugelmühle mechanokatalytisch wasserlöslich gemacht. Diese wasserlöslichen Oligosaccharide können anschließend zu Furfuralen depolymerisiert und dehydratisiert werden. Der Kraftstoff 2,5-Dimethylfuran kann durch Hydrogenolyse von 5-Hydroxymethylfurfural gewonnen werden. Für die Hydrogenolyse wird ein Katalysator benötigt, der selektiv C=O-Bindungen in Gegenwart von C=C-Bindungen hydriert, um so Mehrfachhydrierungen und die Ringöffnung des Furan-Rings zu vermeiden. Bimetallische PtCo-Partikel sind bekannt als Katalysatoren, die selektiv C=O-Bindungen hydrieren.^[57-59] Eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln stellen

PtCo-Partikel ein interessantes Katalysatormaterial speziell für die Umwandlung von 5-Hydroxymethylfurfural in 2,5-Dimethylfuran dar.^[60]

3.1.2. Synthese der Nanopartikel

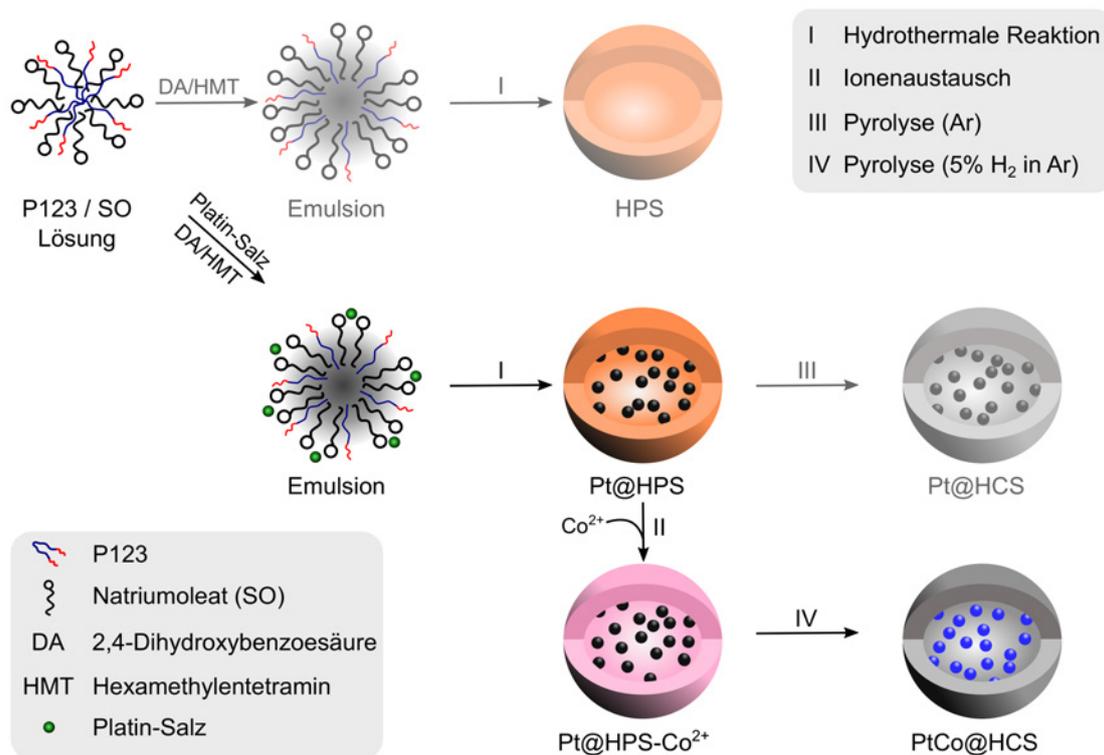


Abbildung 3.1.: Die Synthese von PtCo@HCS. Die Synthese umfasst drei Schritte und stellt einen vielseitigen Prozess dar. Neben PtCo@HCS können mit der gleichen Strategie auch Pt@HCS und einheitliche Polymerhohlkugeln hergestellt werden. (Abbildung in Anlehnung an^[60])

Die Synthese der in Kohlenstoffhohlkugeln eingeschlossenen PtCo-Nanopartikel wurde von Guang-Hui Wang et al.^[60] entwickelt und folgt drei einfachen Schritten: Im ersten Schritt werden Platin-Nanopartikel in Polymerhohlkugeln (hollow polymer shells) (HPS) hergestellt (Pt@HPS). Im zweiten Syntheseschritt werden diese mit einer Cobalt-Salz-Lösung versetzt, woraufhin sich die Cobalt-Kationen in der Polymerhülle anlagern (Pt@HPS- Co^{2+}). Anschließend erfolgt ein Pyrolyseschritt, bei dem die Metalle legieren und aus den Polymerhüllen Kohlenstoffhohlkugeln

(hollow carbon shells) (HCS) entstehen (PtCo@HCS). Dieser Syntheseweg ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Herstellung von Pt@HPS basiert auf einer sogenannten soft-templating Methode, bei der die Form und Größe der Polymerhohlkugeln durch Mizellen in wässriger Lösung bestimmt werden. In diesem Fall werden das Triblockcopolymer (PEO₂₀-PPO₇₀-EO₂₀) (P123) und Natriumoleat (SO) als Tenside eingesetzt, die in wässriger Lösung gemischte Mizellen ausbilden.^[61-63] Durch Zugabe der Polymervorstufen 2,4-Dihydroxybenzoesäure (DA) und Hexamethylentetramin (HMT) ergibt sich eine Emulsion. Die Polymerisation von DA und Formaldehyd (gebildet aus HMT) findet während der hydrothermalen Reaktion durch Säure-Base-Wechselwirkung^[64] an der Oberfläche der Emulsionströpfchen statt. Der Durchmesser der Polymerhohlkugeln und deren Wandstärke ist abhängig von der Konzentration der Polymervorstufen, der Reaktionstemperatur und der verwendeten Menge an HMT. Durch Variation dieser Parameter können Kugeln mit Durchmessern von 100-300 nm und einer Wandstärke von 20-60 nm hergestellt werden.^[60]

Um Platin-Nanopartikel in die Polymerkugeln einzubauen, wird zu der Emulsion eine wässrige Platin-Salz-Lösung gegeben. Die Platin-Kationen lagern sich zunächst an der Oberfläche der Emulsionströpfchen an. Die verwendeten Tenside (P123 und SO) sind bekannt dafür, dass sie starke Wechselwirkungen mit Edelmetallen (wie Platin) eingehen und deren Ionen auch reduzieren können.^[65-69] Auch das während der Reaktion gebildete Formaldehyd wirkt als Reduktionsmittel für Edelmetall-Kationen.^[70,71] Somit können in einem Reaktionsschritt simultan die Polymerkugeln gebildet und die Platin-Ionen reduziert werden.

Zur Herstellung der bimetallicen PtCo Partikel werden die gewaschenen Pt@HPS mit einer wässrigen Lösung des Übergangsmetalls versetzt. Das Polymer wirkt dabei als Ionenaustauscher, die Carboxylgruppen des Polymers agieren dabei als Bindungsstellen für die Co²⁺-Ionen. In diesem Syntheseschritt werden die Cobalt-Ionen noch nicht reduziert, dies geschieht erst in der anschließenden Pyrolyse. Während der Pyrolyse bei 500 °C in H₂/Ar werden die Co²⁺-Ionen an der Oberfläche der Platinpartikel abgeschieden, sodass bimetalliche Partikel entstehen. Die Polymerkugeln werden gleichzeitig in Kohlenstoffkugeln umgewandelt. Bevor die

PtCo@HCS an der Luft behandelt werden können, werden die Kugeln direkt im Anschluss an die Pyrolyse mit O₂ in N₂ oder Ar behandelt. Dieser Schritt passiviert reaktive Komponenten und das Material wird luftstabil. Sollte diese vorsichtige Oxidation nicht durchgeführt werden, könnten sich die Kugeln bei Luftkontakt entzünden.

Die vorgestellte Synthesestrategie eignet sich nicht nur zur einfachen Herstellung von PtCo@HCS, es können wie in Abbildung 3.1 ersichtlich, drei unterschiedliche Materialien hergestellt werden: Einheitliche Polymerhohlkugeln, Platin-Partikel eingebaut in Kohlenstoffhohlkugeln und die bereits erwähnten Kohlenstoffhohlkugeln mit bimetallicen PtCo-Partikeln. Durch Variation der eingesetzten Metalle kann zudem eine große Vielfalt unterschiedlicher Materialien hergestellt werden. Zusätzlich können im ersten oder zweiten Syntheseschritt auch zwei statt einer Metallsalz-Lösung eingesetzt und so multimetallische Nanopartikel (z.B. PtPd-Cu@HCS) hergestellt werden.

3.1.3. Ziel der Untersuchungen

Ziel dieser Untersuchungen war die Analyse der Reaktionsprodukte der drei Syntheseschritte Pt@HPS, Pt@HPS-Co²⁺ und PtCo@HCS mit Hilfe elektronenmikroskopischer Methoden. Neben hochauflösenden Abbildungen war vor allem die chemische Analyse anhand von EDX-Elementverteilungsbildern interessant. Durch Vergleich der Reaktionsprodukte sollten die während der Synthese stattfindenden Prozesse beobachtet und verstanden werden. Zusätzlich wurde PtCo@HCS vor und nach der Katalyse untersucht und die Veränderungen durch die katalytischen Reaktionen beobachtet, um so Informationen über die Stabilität des Katalysators unter Reaktionsbedingungen zu erhalten.

3.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

3.2.1. Platin-Nanopartikel eingebettet in Polymerhohlkugeln

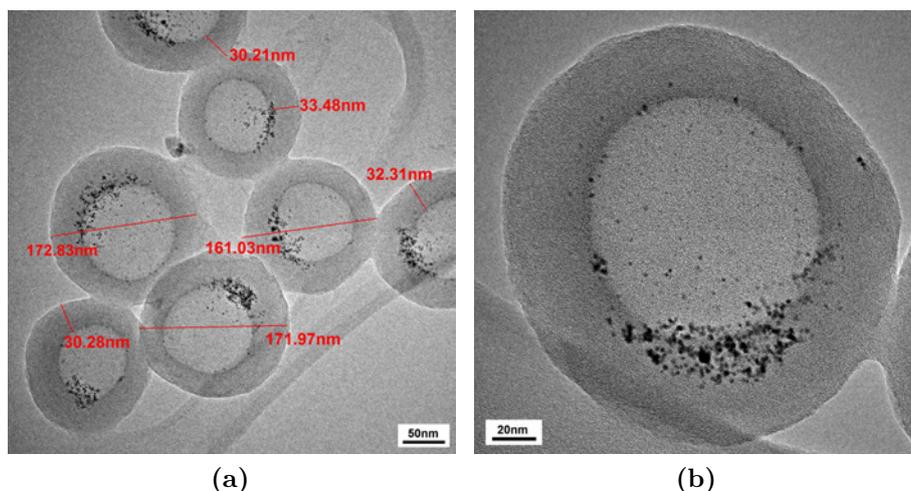


Abbildung 3.2.: TEM-Aufnahmen von Pt@HPS in der Übersicht. Es sind relativ einheitliche hohle Polymerkugeln mit einem Durchmesser von etwa 170 nm und einer Wandstärke von etwa 30 nm zu sehen. In Aufnahme (a) sind beispielhafte Messungen der Kugeldurchmesser und Wandstärken aufgeführt.

Die Pt@HPS wurden mit Hilfe unterschiedlicher elektronenmikroskopischer Methoden analysiert. TEM-Aufnahmen der Kugeln zeigen relativ einheitliche Hohlkugeln mit einem Durchmesser von etwa 170 nm und einer Wandstärke von etwa 30 nm, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist. Die Wandstärke ist jedoch nicht gleichmäßig, sondern scheint in den Bereichen, in denen Metallpartikel zu finden sind, dicker zu sein. Dies ist besonders gut in der Abbildung 3.2b zu erkennen.

In höherer Vergrößerung können viele Partikel beobachtet werden, die häufig an einer Seite im Inneren der Kugeln agglomerieren. Diese Partikel sind kristallin, was daran zu erkennen ist, dass in höheren Vergrößerungen die Netzebenen der Partikel sichtbar sind, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Größe der Nanopartikel beträgt etwa 2 nm.

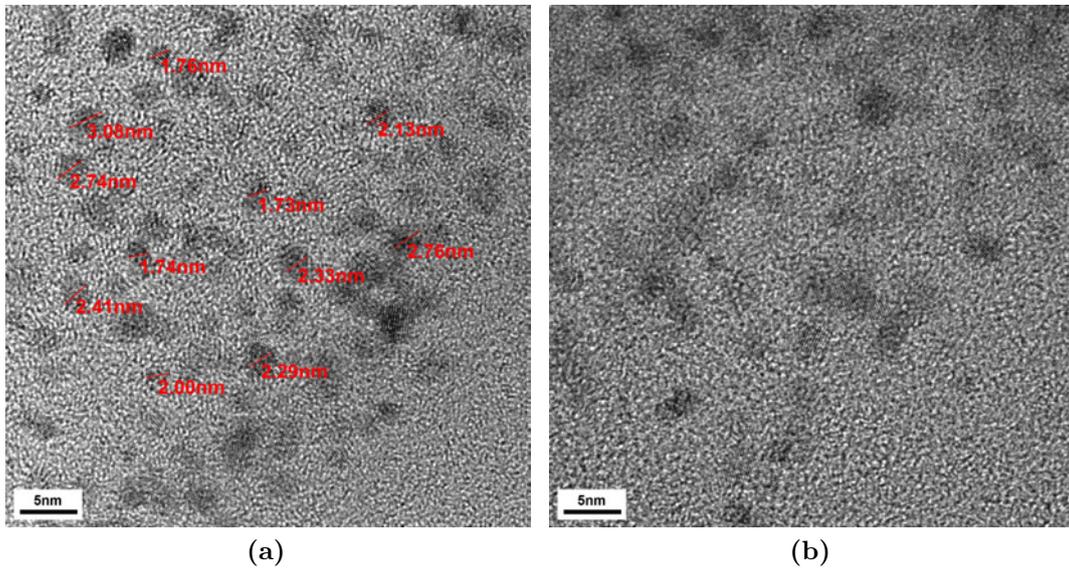


Abbildung 3.3.: HR-TEM Aufnahmen von Pt@HPS. Die Aufnahmen zeigen die kristallinen Nanopartikel im Inneren der Polymerkugeln. In Aufnahme (a) sind beispielhaft einige Partikel ausgemessen.

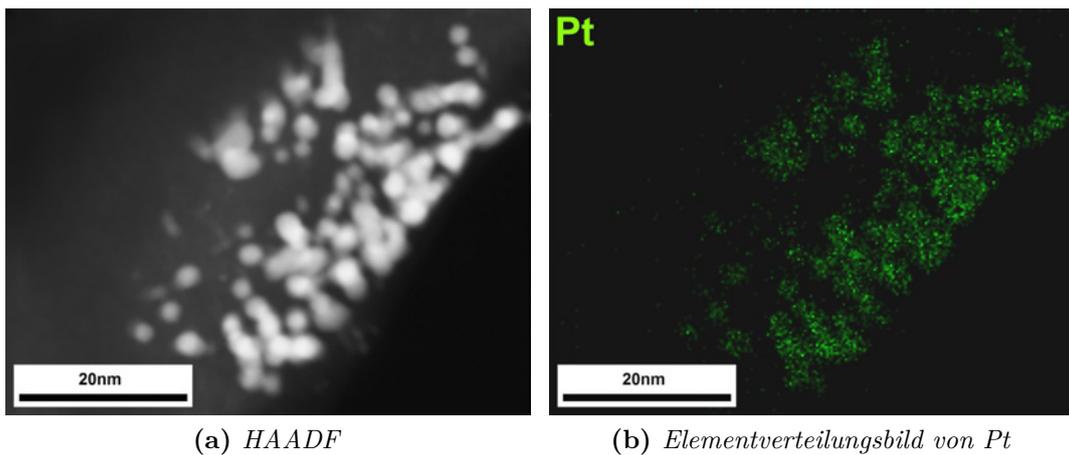


Abbildung 3.4.: EDX-Analyse von Pt@HPS. Außerhalb der Partikel kann kein Platin beobachtet werden.

Eine EDX-Analyse der Kugeln ergibt, dass das Platin ausschließlich in den Nanopartikeln gefunden werden kann. Es wurde kein fein verteiltes Platin beobachtet. In Abbildung 3.4 ist ein exemplarisches Pt-Elementverteilungsbild dargestellt. In diesem Elementverteilungsbild ist deutlich zu erkennen, dass ein Platin-Signal nur an den Stellen beobachtet werden kann, an denen in der HAADF-Aufnahme metallische Partikel zu erkennen sind. Aus dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass während der hydrothermalen Reaktion die eingesetzten Platin-Ionen vollständig zu Pt-Partikeln reduziert wurden.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass in diesem Syntheseschritt wie erwartet gleichzeitig die Bildung einheitlicher Polymerhohlkugeln und die Reduktion der Platin-Ionen stattfindet. Als Ergänzung zu den bisher erfolgten Charakterisierung der Pt@HPS,^[60] konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten Platin-Ionen vollständig zu kristallinen Platin-Nanopartikeln reduziert werden. Die ermittelten Partikelgrößen, Durchmesser der Polymerkugeln und deren Wandstärken stimmen im wesentlichen mit den bereits bekannten Werten überein.

3.2.2. Ionenaustausch mit Cobalt-Ionen

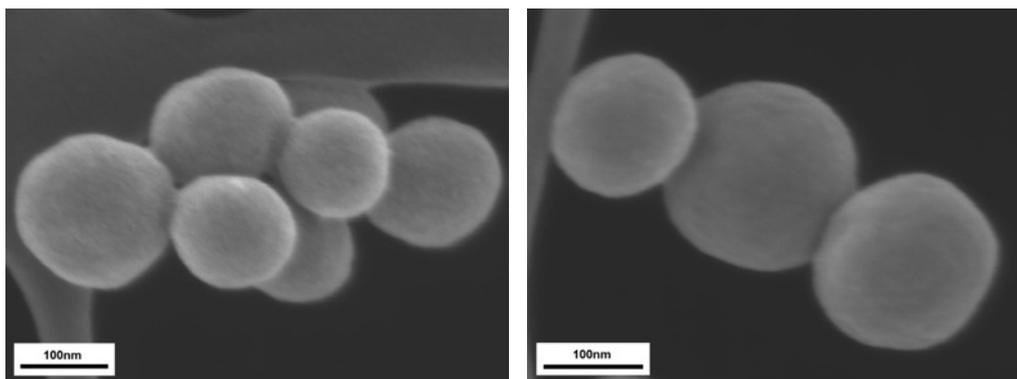
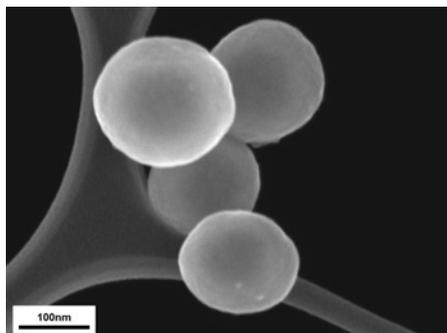


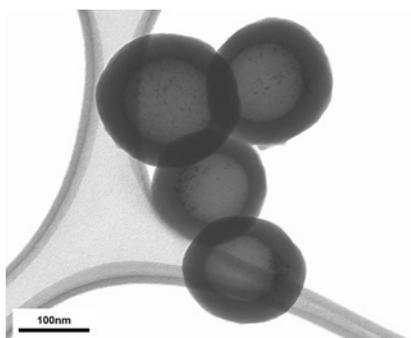
Abbildung 3.5.: SE-Aufnahmen von Pt@HPS-Co²⁺ mit 1,5 kV. An der Oberfläche der Polymerkugeln sind nach dem Ionenaustausch keine Veränderungen zu erkennen.

Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Pt@HPS-Co²⁺ kaum von Pt@HPS. Die SEM-Aufnahmen der Probe in Abbildung 3.5 zeigen Kugeln mit einem Durchmesser

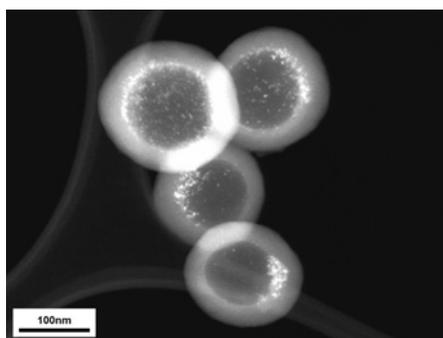
von etwa 170 nm mit glatter Oberfläche. In Transmission sind kleine metallische Partikel im Inneren der Kugeln zu erkennen, wie in Abbildung 3.6 dargestellt.



(a) SE 5 kV



(b) BF 30 kV



(c) HAADF 30 kV

Abbildung 3.6.: SEM-Aufnahmen von $Pt@HPS-Co^{2+}$. Der Vergleich der STEM-Aufnahmen bei 30 kV mit der SE-Aufnahme bei 5 kV zeigt, dass sich die Metallpartikel ausschließlich im Inneren der Polymerkugeln befinden.

Mit einem Durchmesser von ungefähr 170 nm sind die Kugeln für hochauflösende TEM- oder STEM-Aufnahmen nicht gut geeignet, da es ein Problem mit der Fokussierung gibt. Gerade bei hochauflösenden TEMs und STEMs ist zum Einen die Tiefenschärfe sehr gering, weshalb sehr dünne Proben benötigt werden. Zum Anderen ist der Einfluss der chromatischen Aberration C_C bei dickeren Proben deutlich größer als bei dünnen Proben, was zu einer schlechteren Auflösung führt (2.3.2). Aus diesem Grund wurden die $Pt@HPS-Co^{2+}$ in Harz eingebettet und mit dem Mikrotom in etwa 50 nm dünne Scheiben geschnitten.

In den TEM-Aufnahmen der Mikrotomschnitte sind die etwa 2 nm kleinen Metallpartikel sehr gut zu erkennen (Abb. 3.7). In höherer Vergrößerung können die

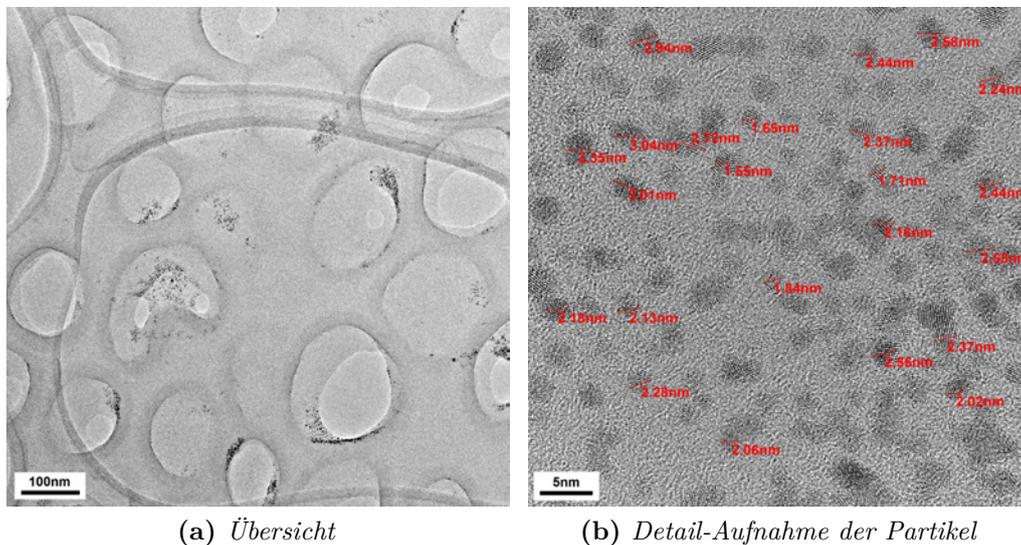


Abbildung 3.7.: TEM-Aufnahmen von 50 nm dicken Mikrotomschnitten von Pt@HPS-Co^{2+} . Die Metallpartikel sind deutlich zu sehen, die im Harz eingebetteten Polymerkugeln nur schwer zu erkennen. Die Metallpartikel haben einen Durchmesser von etwa 2 nm, wie anhand der eingezeichneten Messungen (b) ersichtlich ist.

Netzebenen der Partikel aufgelöst werden, wie in Abbildung 3.8 zu sehen ist. Da die Schnitte sehr dünn sind, können auch alle Partikel gut fokussiert werden. Hingegen sind die Umrisse der Polymerkugeln kaum zu erkennen, da der Kontrastunterschied zum umgebenden Harz sehr gering ist. In der Übersichtsaufnahme (Abb. 3.7a) sind die Polymerkugeln hauptsächlich an der Anordnung der Metallpartikel und an Löchern im Harz-Film zu erkennen, die äußeren Umrisse sind jedoch schwer zu sehen.

In HAADF-STEM-Aufnahmen sind die Polymerkugeln besser zu erkennen. Sie erscheinen in den Mikrotomschnitten heller als das umgebende Harz, da in das Polymer eingebaute Metallionen im elementsensitiven HAADF für einen deutlich erkennbaren Kontrastunterschied sorgen (Abbildung 3.9). Das wird durch die Ergebnisse der EDX-Analysen unterstützt, die in Abbildung 3.10 dargestellt sind. Wie in dem Elementverteilungsbild von Cobalt zu erkennen ist (Abb. 3.10d), ist das Element homogen über die ganze Polymerhülle verteilt. Diese Beobachtung unterstützt die Vorstellung, dass das Polymer als Ionentauscher wirkt und so die

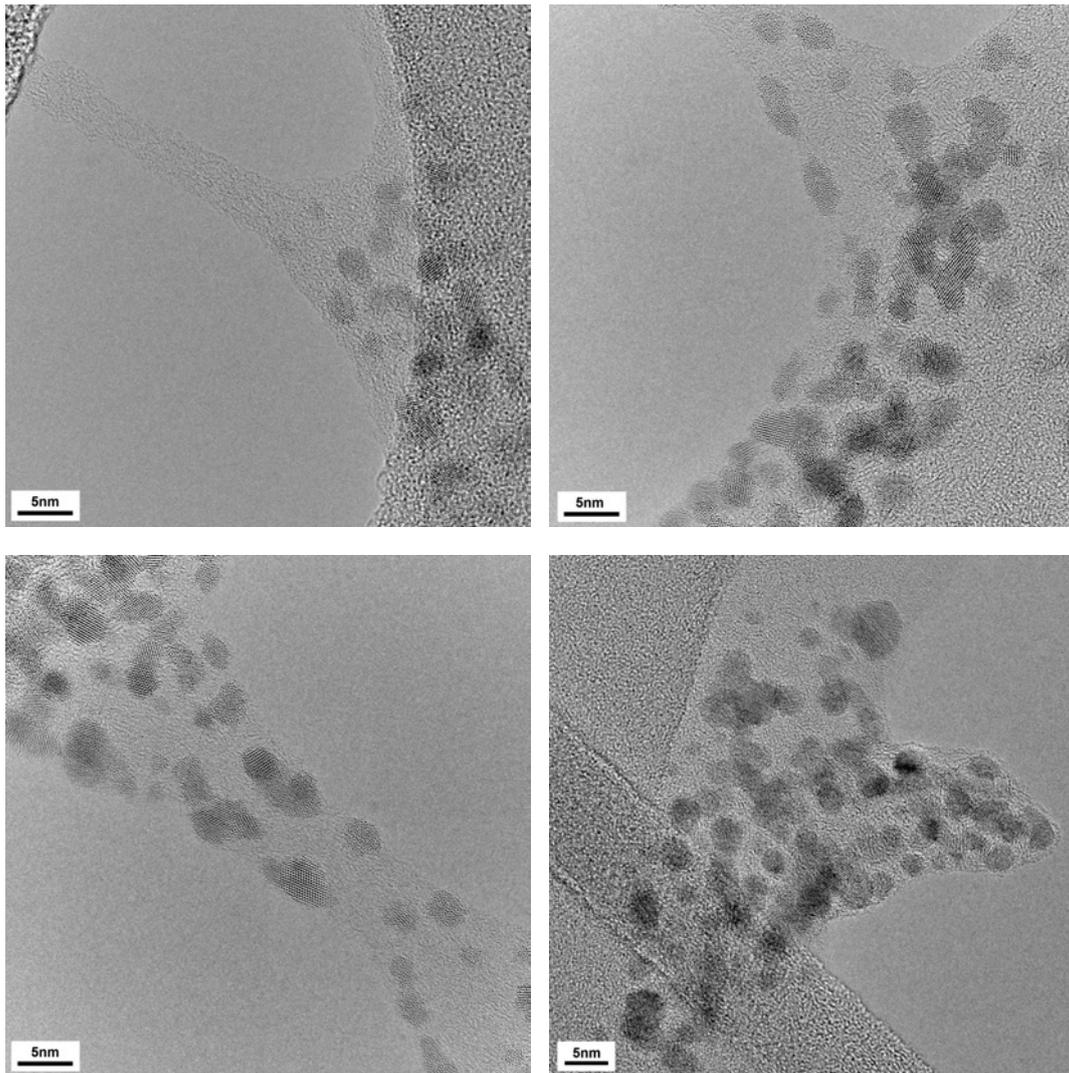


Abbildung 3.8.: *HR-TEM-Aufnahmen von 50 nm dicken Mikrotomschnitten von Pt@HPS-Co²⁺. Die kristallinen Nanopartikel sind gut zu erkennen.*

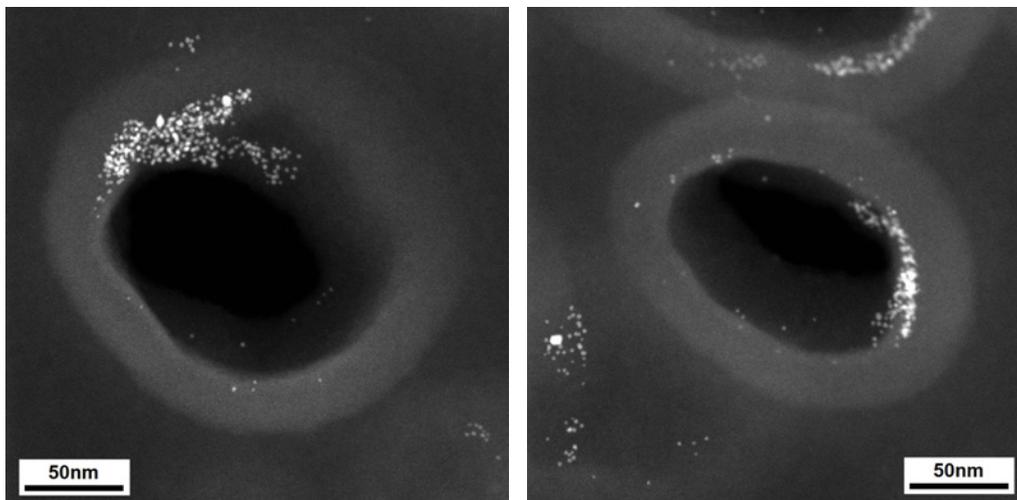


Abbildung 3.9.: HAADF-STEM-Aufnahmen von 50 nm dicken Mikrotomschnitten von Pt@HPS-Co²⁺. In diesen Übersichten sind die Hüllen der Polymerkugeln gut zu erkennen, da sie einen deutlichen Kontrastunterschied zum umgebenden Harz haben.

Co²⁺-Ionen in die Kugelhülle eingebaut wird. Das Platin findet sich wie bei Pt@HPS ausschließlich in den Nanopartikeln. Die kristalline Struktur der Platin-Partikel lässt sich gut in HAADF-STEM-Aufnahmen auflösen. In Abbildung 3.11 sind einige STEM-Aufnahmen gezeigt, in denen die Netzebenen der Pt-Partikel zu erkennen sind.

Die Pt@HPS-Co²⁺ als Zwischenprodukt der Synthese wurden bisher nicht charakterisiert. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass wie erwartet ein Ionenaustausch mit Cobalt-Ionen stattgefunden hat. Dies konnte über eine EDX-Analyse bestätigt werden. Im Elementverteilungsbild von Co konnte die homogene Verteilung über die gesamte Kugelhülle gezeigt werden. Zusätzlich konnte in HAADF-Aufnahmen der angefertigten Mikrotomschnitte ein Kontrastunterschied zum umgebenden Harz beobachtet werden, der mit dem Einbau von Co²⁺-Ionen in die Polymerkugeln erklärt werden kann. Der Durchmesser der Polymerkugeln (170 nm) und deren Wandstärke (30 nm) hat sich im Vergleich zu Pt@HPS nicht verändert. Auch die Größe der Metallpartikel ist mit durchschnittlich 2 nm unverändert. Der Ionenaustausch mit Co²⁺-Ionen hat offensichtlich keinen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Polymerkugeln.

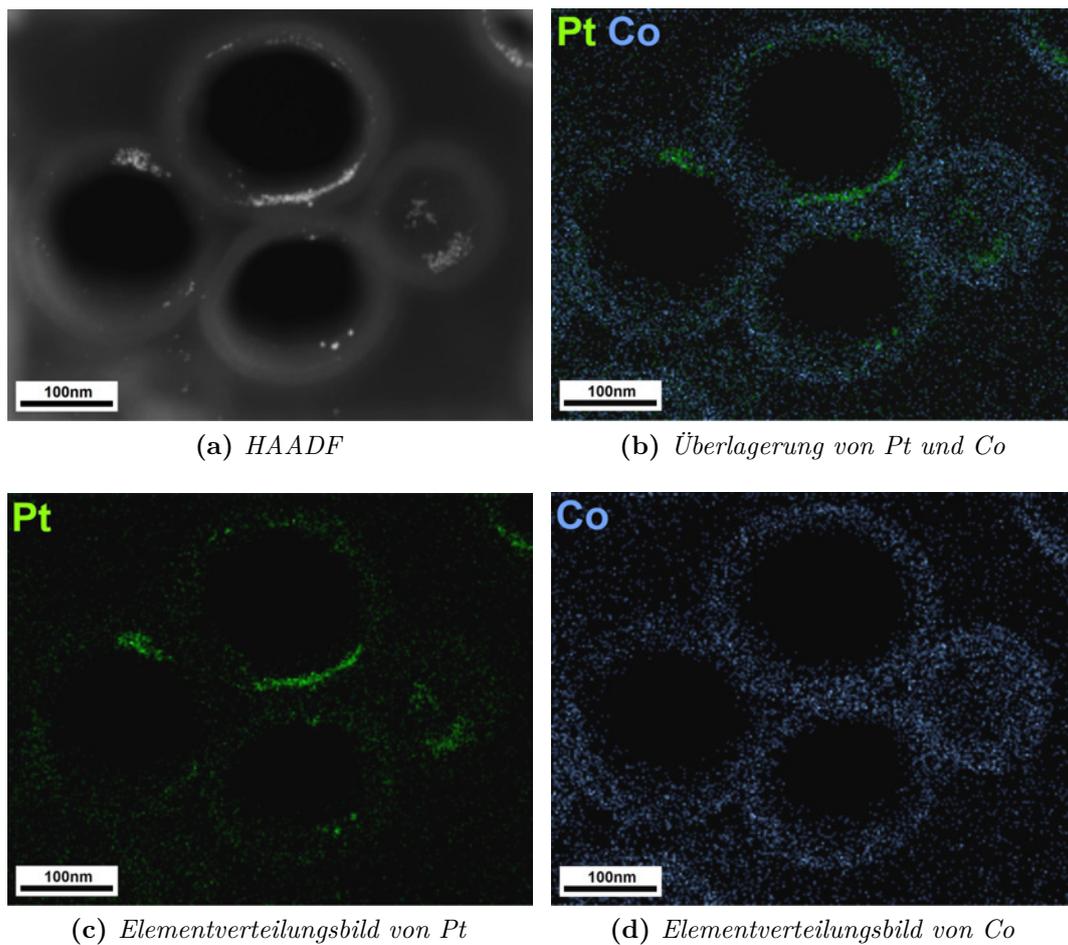


Abbildung 3.10.: EDX-Elementverteilungsbilder von Pt@HPS-Co²⁺. Die Cobalt-Ionen sind nach dem Ionenaustausch homogen über die gesamte Polymerhülle verteilt, Platin kann nur in den Nanopartikeln beobachtet werden.

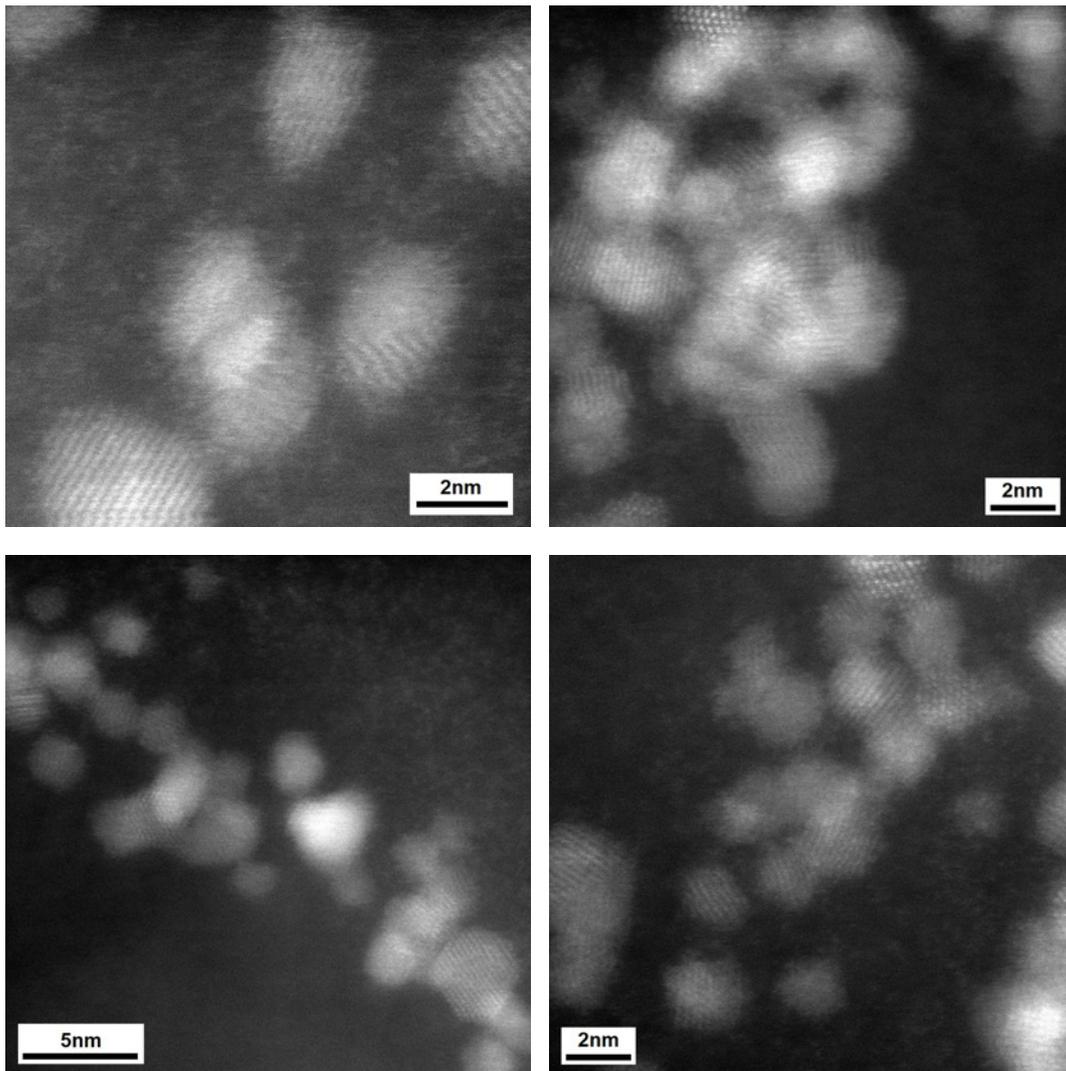


Abbildung 3.11.: HAADF-STEM-Aufnahmen von $Pt@HPS-Co^{2+}$ in höherer Vergrößerung. Die kristalline Struktur der Metallpartikel ist gut zu erkennen.

3.2.3. Platin-Cobalt-Nanopartikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln

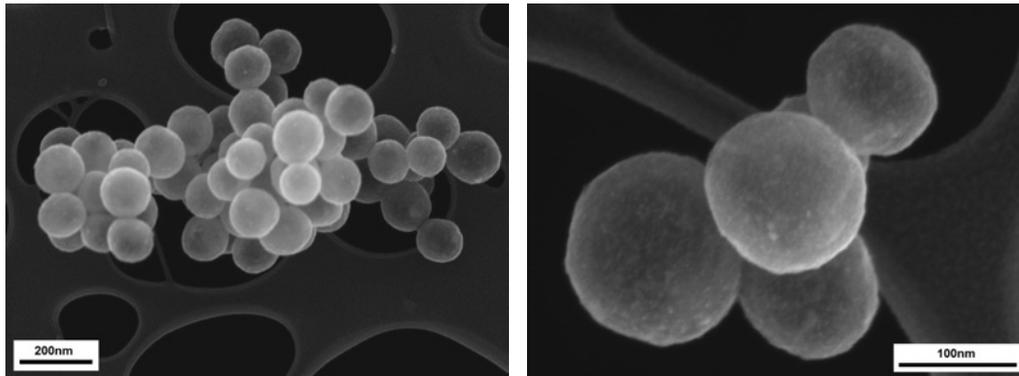
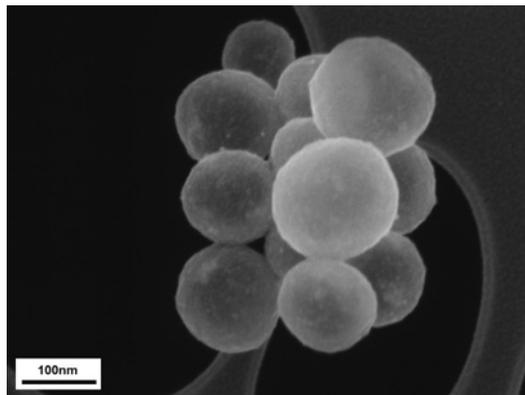


Abbildung 3.12.: SEM-Aufnahmen von PtCo@HCS bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Die Aufnahmen zeigen die raue Oberfläche der Kohlenstoffhohlkugeln.

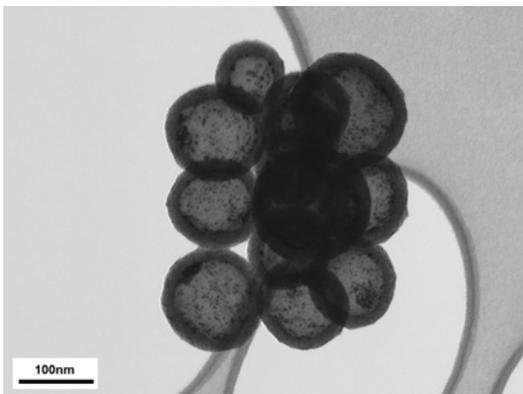
Im Vergleich zu Pt@HPS und Pt@HPS-Co²⁺ zeigen sich bei der Betrachtung von PtCo@HCS deutliche Unterschiede. In SEM-Aufnahmen sind deutlich eine strukturierte Oberfläche der Kugeln und kleine Partikel auf der Oberfläche der Kugeln zu erkennen (Abb. 3.12). Im Inneren der Kugeln können weiterhin Partikel beobachtet werden, wie in Abbildung 3.13 dargestellt.

TEM-Aufnahmen der vollständigen Kugeln zeigen ebenfalls eine poröse Struktur der Hülle (Abb. 3.14). Der Kugeldurchmesser beträgt etwa 150 nm und die Dicke der Hülle 18 nm. Der Durchmesser und die Wandstärke der Kugeln hat sich im Vergleich zu den Polymerkugeln Pt@HPS und Pt@HPS-Co²⁺ merklich verringert.

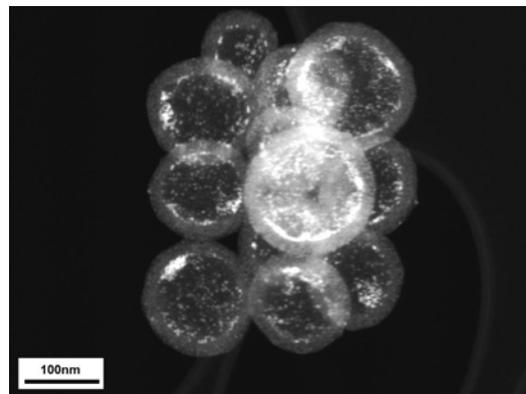
Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, gibt es auch bei diesen Kugeln ein Problem bei der Fokussierung, da der Kugeldurchmesser zu groß ist. Deswegen wurde auch dieses Material zusätzlich zur Pulverpräparation in Harz eingebettet und mit dem Mikrotom etwa 50 nm dünne Schnitte angefertigt. In TEM-Aufnahmen der als Pulver präparierten Kugeln können metallische Nanopartikel innerhalb der Kugeln beobachtet werden (Abb. 3.14). Im direkten Vergleich mit Aufnahmen von den Mikrotomschnitten der Kugeln ist der Vorteil dieser Präparationsmethode zu



(a) SE 5kV



(b) BF 30kV



(c) HAADF 30kV

Abbildung 3.13.: SE-, BF-STEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen von Pt-Co@HCS. Die SE-Aufnahme zeigt die raue Oberfläche der HCS, in den STEM-Aufnahmen sind die metallischen Partikel im Inneren der Kugeln deutlich zu erkennen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an mehrschichtigen Nanopartikeln
3. Bimetallische Nanopartikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln

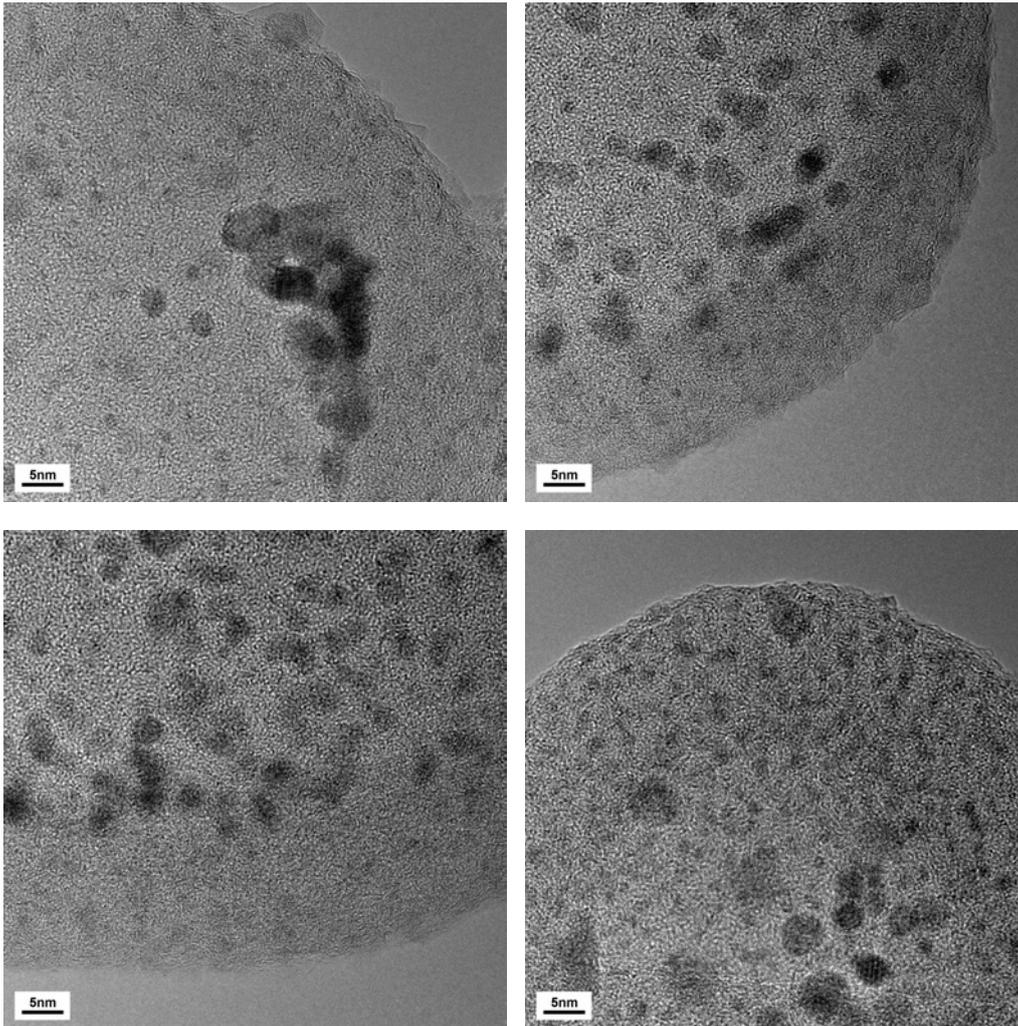


Abbildung 3.14.: TEM-Aufnahmen von PtCo@HCS. Im Inneren der Kohlenstoffkugeln können größere Metallpartikel beobachtet werden. In der Hülle sind kleinere Metallpartikel zu finden.

sehen. Die in Abbildung 3.15 dargestellten Aufnahmen wirken im Vergleich zu Abbildung 3.14 klarer und besser fokussiert. In den Aufnahmen der Mikrotom-schnitte sind außerdem die Netzebenen der 3-5 nm großen Metallpartikel besser zu erkennen. Die äußeren Hüllen der Kohlenstoffkugeln sind jedoch auch hier mangels Kontrastunterschied kaum vom umgebenden Harz zu unterscheiden.

Auffällig ist in allen TEM-Aufnahmen jedoch das Auftreten von größeren Partikeln (4-5 nm) im Inneren und kleineren (1,5 nm) Partikeln am äußeren Rand der Kugeln. Dies ist in HAADF-STEM-Aufnahmen noch deutlicher zu erkennen, wie in Abbildung 3.16 dargestellt, da sich diese Partikel in ihrem Kontrast sehr stark vom umgebenden Kohlenstoff unterscheiden. In Abbildung 3.17 sind hochaufgelöste Aufnahmen der kleineren Partikel dargestellt, die ihre kristalline Struktur zeigen. Der Kontrastunterschied zum umgebenden Kohlenstoff legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Partikeln um Pt, Co oder eine Mischung aus beidem handeln könnte. HAADF ist zwar eine elementsensitive Abbildungsmethode, da der Kontrast abhängig von der Ordnungszahl des jeweiligen Elements ist (Z -Kontrast), alleine durch die Betrachtung der Aufnahmen können jedoch keine Aussagen über die elementare Zusammensetzung der Partikel gemacht werden.

Die EDX-Analyse von PtCo@HCS ergibt, dass Platin vor allem in den Partikeln im Inneren der Kohlenstoffkugeln zu finden ist (Abb. 3.18c und 3.19c). Die kleineren Partikel zeigen keine erhöhte Platin-Konzentration. Cobalt kann sowohl in den kleineren Partikeln auf der Außenseite der Kohlenstoffkugeln als auch in den größeren Partikeln im Inneren beobachtet werden, wie in den Abbildungen 3.18d und 3.19d zu sehen ist. Die Überlagerung des Pt- und Co-Elementverteilungsbildes (Abb. 3.18b und 3.19b) zeigt deutlich den bimetallicen Charakter der Partikel im Inneren der Kugeln. Eine Aussage darüber, ob es sich bei den Partikeln um eine Legierung oder einen Core-Shell-Partikel handelt, kann alleine über die EDX-Elementverteilungsbilder nicht getroffen werden. Dafür ist die räumliche Auflösung in den gemessenen Verteilungsbildern nicht groß genug.

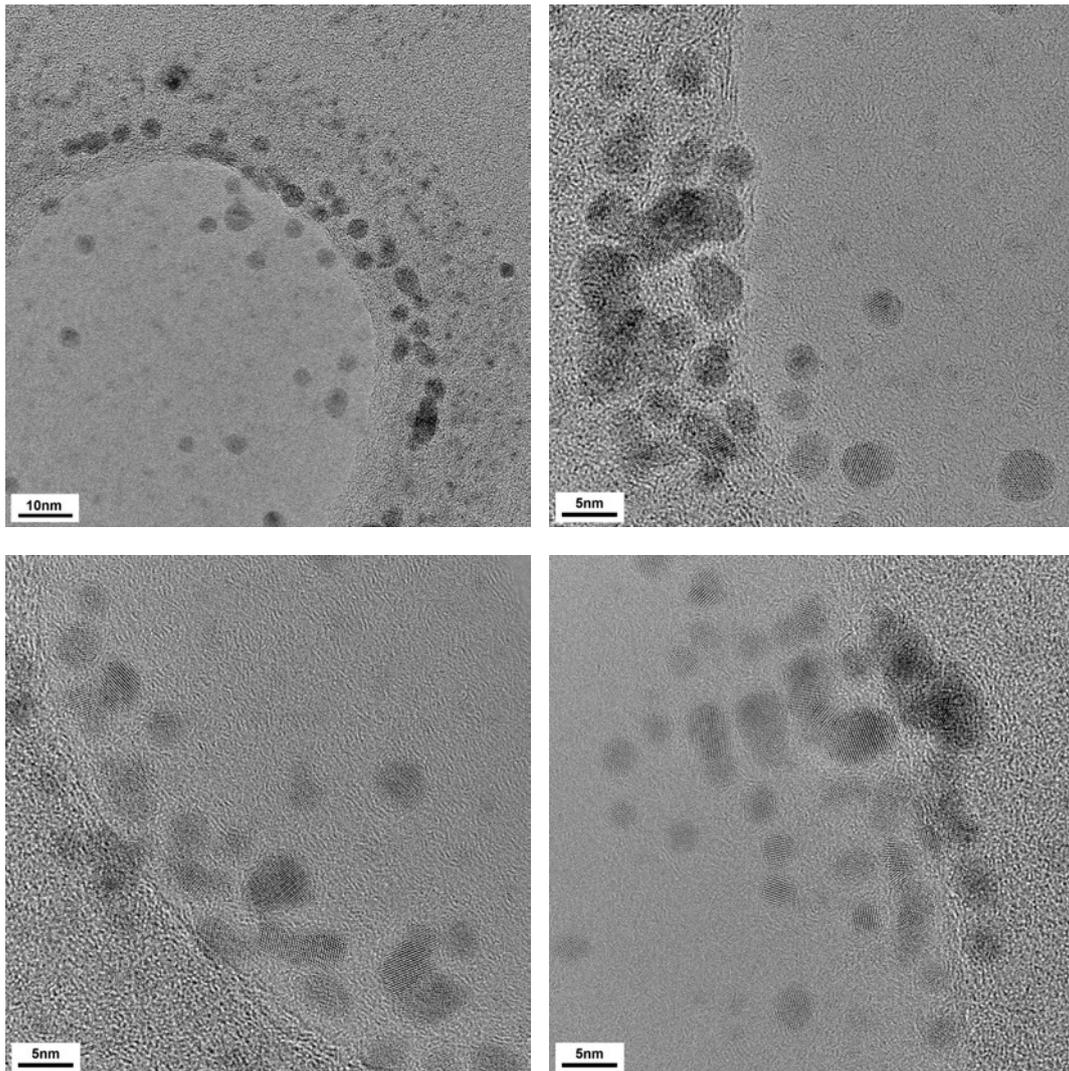


Abbildung 3.15.: TEM-Aufnahmen von Mikrotomschnitten von PtCo@HCS. Neben den 4-5 nm großen, kristallinen Partikeln, sind viele, deutlich kleinere Partikel zu sehen.

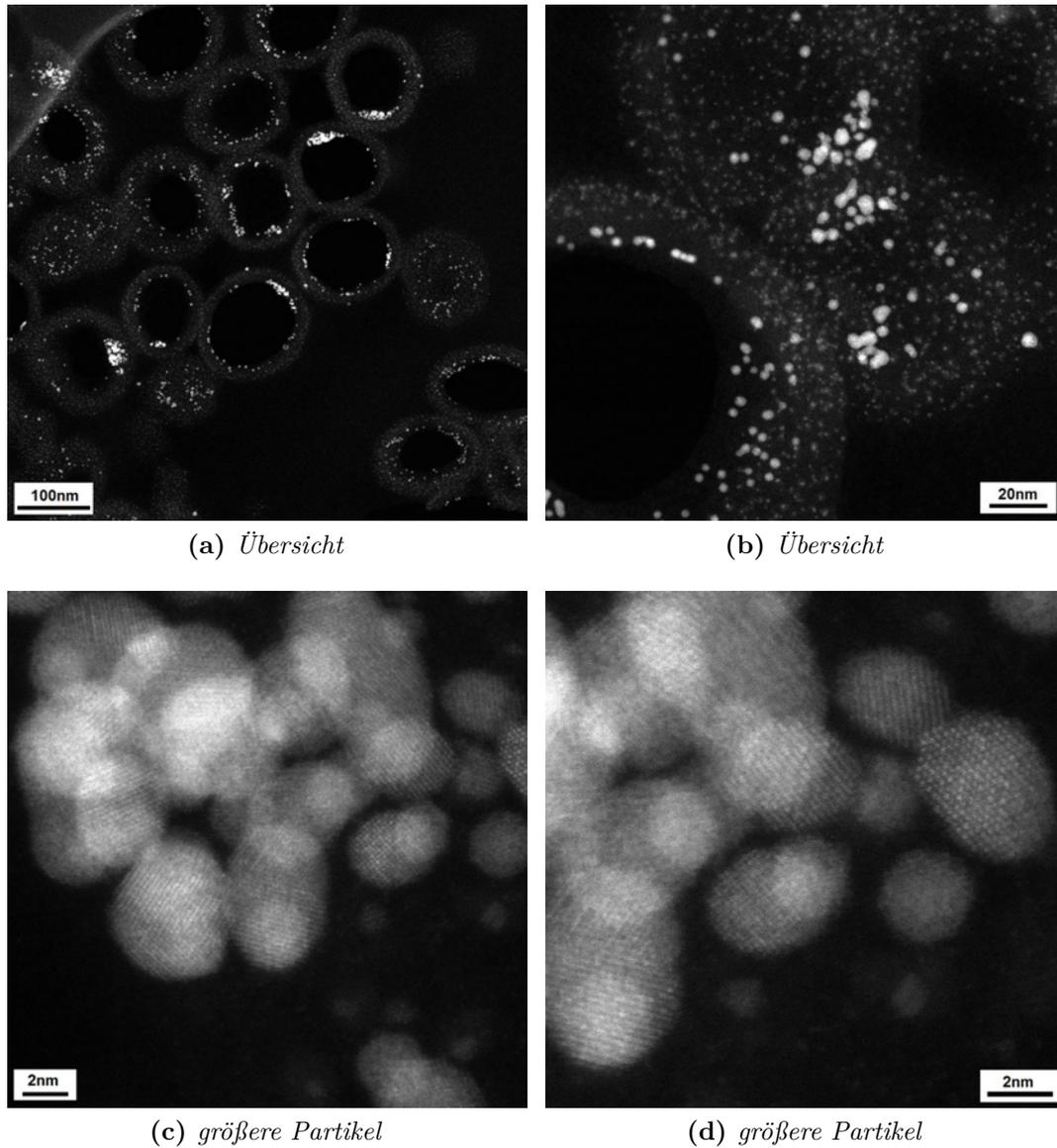


Abbildung 3.16.: HAADF-STEM-Aufnahmen von Mikrotomschnitten der Pt-Co@HCS. In den Übersichtsaufnahmen sind die kleineren Partikel deutlicher zu erkennen als in TEM-Aufnahmen. Die Detail-Aufnahmen der größeren Partikel zeigen die kristalline Struktur.

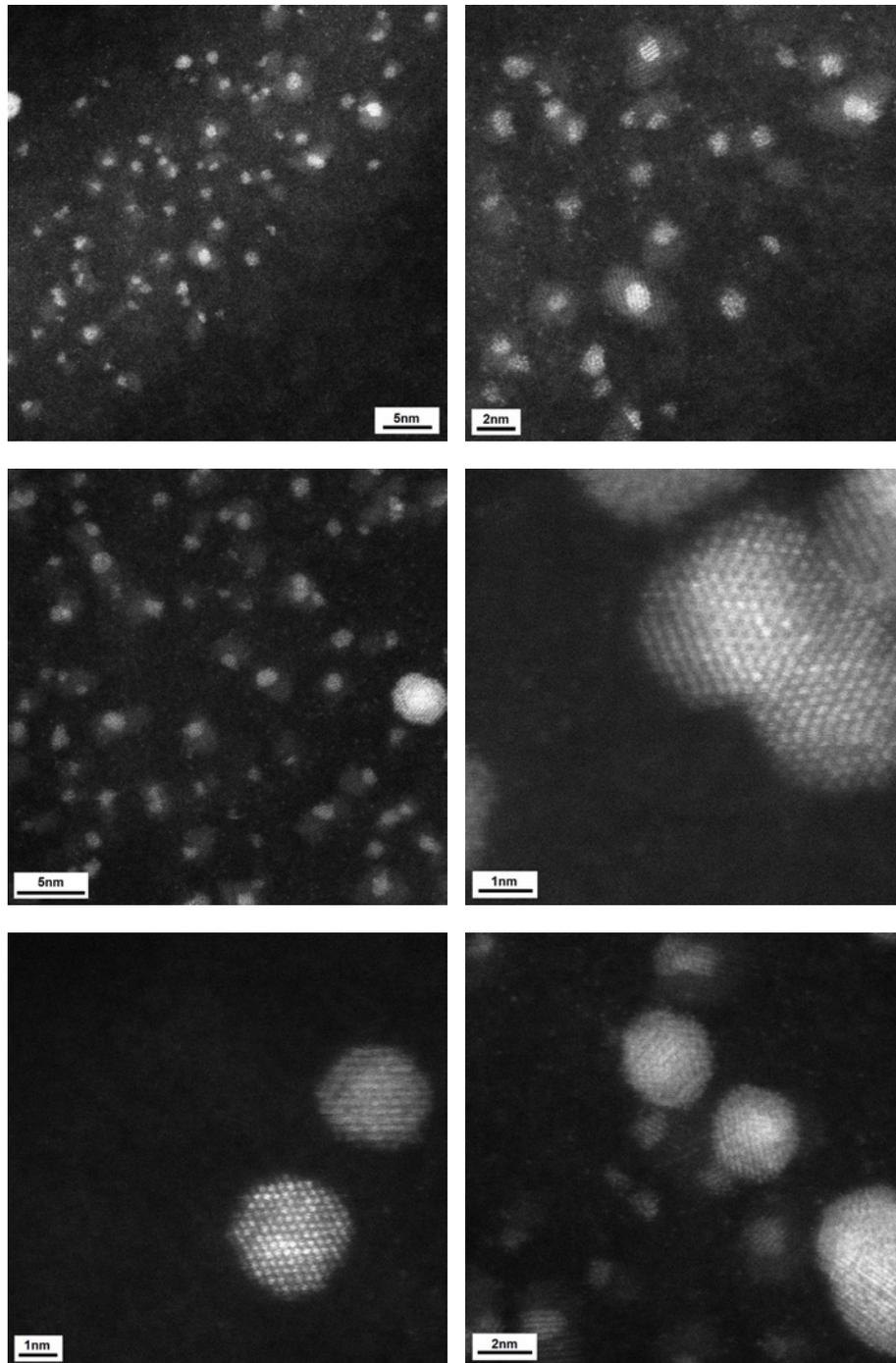


Abbildung 3.17.: *STEM-Aufnahmen der kleinen Partikel am Rand der Kohlenstoffkugeln. Diese Partikel haben ebenfalls eine kristalline Struktur, wie deutlich in den Detail-Aufnahmen zu erkennen ist.*

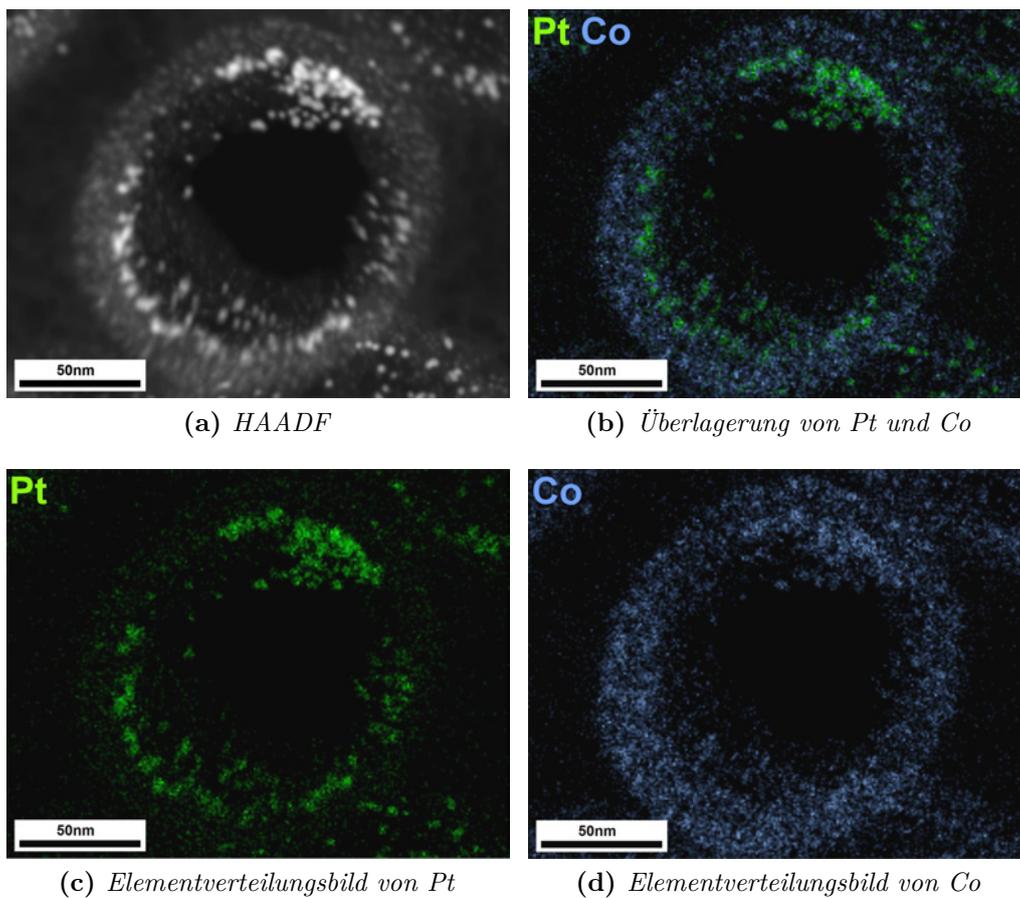


Abbildung 3.18.: EDX-Analyse von PtCo@HCS. Die Elementverteilungsbilder zeigen deutlich, dass die eingebetteten Partikel bimetallich sind. Zusätzlich kann eine Verteilung von Cobalt innerhalb der Kugelhülle beobachtet werden.

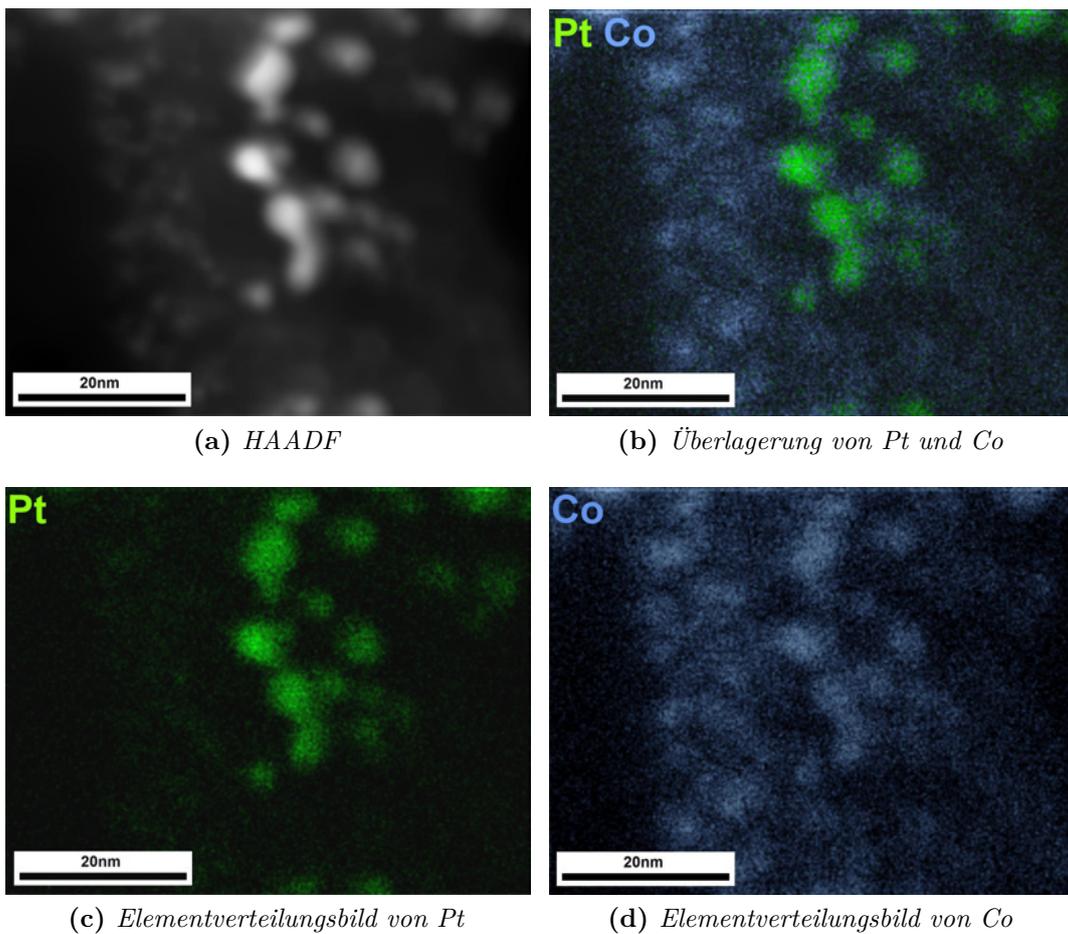


Abbildung 3.19.: EDX-Analyse von PtCo@HCS. In Elementverteilungsbildern mit höherer Vergrößerung ist deutlich zu sehen, dass neben den bimetallicischen PtCo-Partikeln auch Partikel vorhanden sind, die ausschließlich Cobalt enthalten.

Um weitere Informationen über die Struktur der Platin-Cobalt-Partikel zu erhalten, wurde die Kristallstruktur der Partikel untersucht. Dazu wurden von geeigneten Partikeln mit DIGITALMICROGRAPH^[72] schnelle Fourier-Transformationen (FFTs) berechnet, wie beispielhaft in Abbildung 3.20 dargestellt. Die FFTs erinnern an Beugungsbilder der jeweiligen Partikel und können auch ähnlich analysiert werden. Aus den FFTs können die Netzebenenabstände der kristallinen Partikel berechnet und mit Literaturwerten verglichen werden. Für intermetallische Pt-Co-Verbindungen sind in der Literatur^[73] die Kristallstrukturdaten von PtCo und Pt₃Co bekannt (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1.: Kristallstrukturdaten für zwei bekannte Platin-Cobalt-Verbindungen

	PtCo	Pt ₃ Co
<i>Raumgruppe</i>	P4/mmm	Pm $\bar{3}$ m
<i>a</i> (Å)	2,69	3,83
<i>c</i> (Å)	3,71	

In Kristallographie-Software wie CARINE^[74] können mit diesen Informationen die Elementarzellen der Verbindungen ermittelt werden. Diese werden benötigt um gemessene Netzebenenabstände und Winkel aus den FFTs mit den theoretisch-berechneten Abständen und Winkel zu vergleichen und die Reflexe und Zonenachse zu indizieren.

In Tabelle 3.2 sind die gemessenen Netzebenenabstände und Winkel aller analysierten FFTs dargestellt. Die entsprechenden TEM-Aufnahmen und FFTs der untersuchten Partikel finden sich in Abbildung A.1 im Anhang. In Tabelle 3.2 ist zusätzlich die wahrscheinliche Indizierung der jeweiligen Reflexe und die Zonenachse angegeben, entlang welcher der untersuchte Partikel orientiert ist. Die berechneten Netzebenenabstände von Pt₃Co sind in Tabelle A.1 aufgelistet. Demnach handelt es sich bei den untersuchten PtCo-Partikeln wahrscheinlicher um Pt₃Co als um PtCo. Dies ist etwas verwunderlich, da während der Synthese ein Überschuss an Co eingesetzt wird (Pt:Co=1:3). Anhand des Phasendiagramms^[75] von Pt und Co (Abb. A.2) wird bei dieser Zusammensetzung eine hcp-Struktur erwartet. Die bisherige Charakterisierung der bimetallischen Partikel konnte keinen genauen

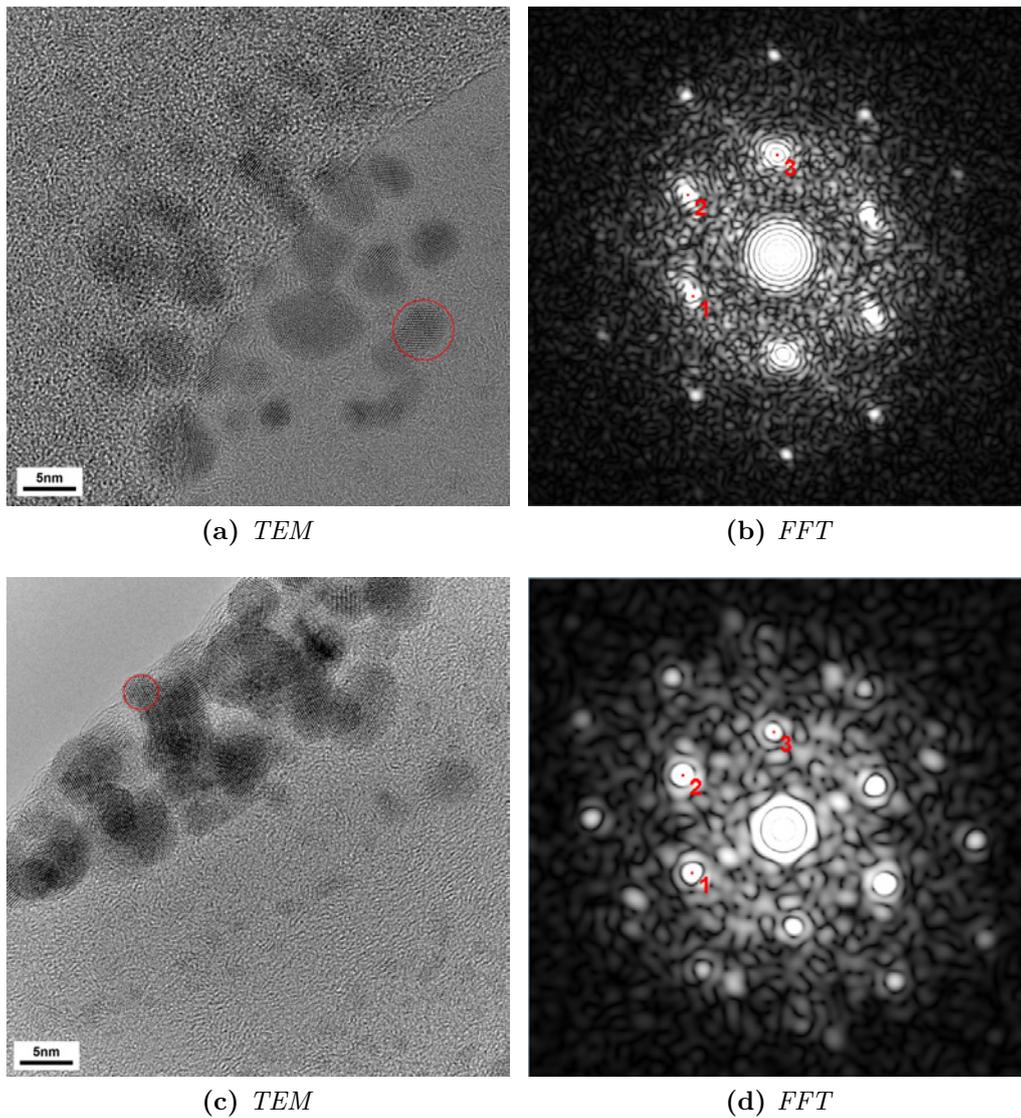


Abbildung 3.20.: TEM-Aufnahmen und daraus berechnete FFTs von PtCo. Die FFTs wurden von den markierten Partikeln berechnet, da diese entlang einer Zonenachse orientiert sind. Insgesamt wurden auf diese Weise geeignete Partikel aus 9 Aufnahmen untersucht (Abb. A.1).

Tabelle 3.2.: Analyse der berechneten FFTs von einzelnen PtCo-Partikeln. Die Indizierung der Reflexe und der Zonenachse ist für Pt₃Co angegeben. Die untersuchten FFTs mit entsprechenden TEM-Aufnahmen sind in Abbildung A.1 dargestellt.

Aufnahme	Reflex	d (nm)	Winkel zu 1	(hkl)	Zonenachse
1	1	0,2323	0	{111}	[011]
	2	0,2385	62,53	{111}	[011]
	3	0,2316	110,6	{111}	[011]
	4	0,1417	145,77	(02-2)	[011]
2	1	0,2299	0	{111}	[011]
	2	0,2445	65,17	{111}	[011]
	3	0,2248	125,33	{111}	[011]
3	1	0,234	0	{111}	[011]
	2	0,2335	66,68	{111}	[011]
	3	0,2284	124,76	{111}	[011]
	4	0,1419	34,38	(220)	[011]
4	1	0,2313	0	{111}	[011]
	2	0,2489	62,98	{111}	[011]
	3	0,222	125,09	{111}	[011]
5	1	0,2369	0	{111}	[011]
	2	0,2376	70,54	{111}	[011]
	3	0,2089	125,23	{200}	[011]
6	1	0,2281	0	{111}	[011]
	2	0,2409	62,41	{111}	[011]
	3	0,2289	125,65	{111}	[011]
7	1	0,2326	0	{111}	[011]
	2	0,2354	71,3	{111}	[011]
	3	0,2019	125,96	{200}	[011]
8	1	0,2309	0	{111}	[011]
	2	0,2041	54,35	{200}	[011]
	3	0,2372	110,16	{111}	[011]
9	1	0,2402	0	{111}	[011]
	2	0,2131	58,88	{200}	[011]
	3	0,2324	114,03	{111}	[011]

Aufschluss über die Zusammensetzung der bimetalischen Partikel geben.^[60] EDX-Analysen und Pulverbeugungsexperimente ergaben einen Cobalt-Anteil von etwa 28,5 %, was der hier ermittelten Legierungszusammensetzung (Pt_3Co) entspricht und durch das Phasendiagramm bestätigt wird. Die Atomabsorptionsspektroskopie hat bei der Analyse des Gesamtmaterials jedoch ein Verhältnis von 1:3,4 von Platin zu Cobalt ergeben, was der eingesetzten Menge der Metalle entspricht.^[60] Da in den größeren Metallpartikeln vermutlich ein Überschuss an Pt vorliegt, muss das Cobalt an anderer Stelle in den Kugeln vorhanden sein, wie schon in den EDX-Elementverteilungsbildern zu erkennen war (Abb. 3.18 und 3.19).

Bei den kleineren Partikeln auf der Oberfläche der Kugeln scheint es sich um eine Cobalt-Verbindung zu handeln. Es wird vermutet, dass diese Partikel aus Cobaltoxid (möglicherweise Co_3O_4 ^[60]) bestehen, da im Anschluss an die Pyrolyse die Kugeln bewusst oxidiert werden, um sie luftstabil zu machen. Das reduzierte Cobalt, das nicht mit Platin legiert ist, könnte in diesem Schritt zu Cobaltoxid-Partikel oxidiert werden. In welcher Form das Cobalt vor der Passivierung vorliegt, ist nicht bekannt. Für die weiterführende Charakterisierung der PtCo@HCS wurde eine kleine Probe direkt nach der Pyrolyse entnommen und in Abwesenheit von Luft bzw. Sauerstoff ins Mikroskop gebracht. In dieser Probe können wie bei PtCo@HCS kleine kristalline Metallpartikel auf der Oberfläche der Kugeln beobachtet werden. Zur Analyse dieser Partikel wurden EDX-Elementverteilungsbilder der Elemente Platin, Cobalt und Sauerstoff aufgenommen. In Abbildung 3.21 sind die Elementverteilungsbilder von zwei unterschiedlichen Probenstellen aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Verteilung von Pt und Co nicht anders ist, als nach der Passivierung. Sauerstoff kann innerhalb des gesamten Kugelquerschnitts beobachtet werden. Die Verteilung von Sauerstoff zeigt jedoch deutliche Konturen in den Bereichen, wo Partikel auftreten. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 3.22, wo zusätzlich zu den Elementverteilungen von Platin, Cobalt und Sauerstoff auch die Verteilung von Kohlenstoff untersucht wurde. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Verteilung von Sauerstoff und der homogenen Verteilung von Kohlenstoff über die gesamte Kugel.

Die beobachteten Cobaltoxid-Partikel scheinen sich also schon während der Pyrolyse zu bilden und nicht erst durch die anschließende Oxidation. Obwohl die Pyrolyse in

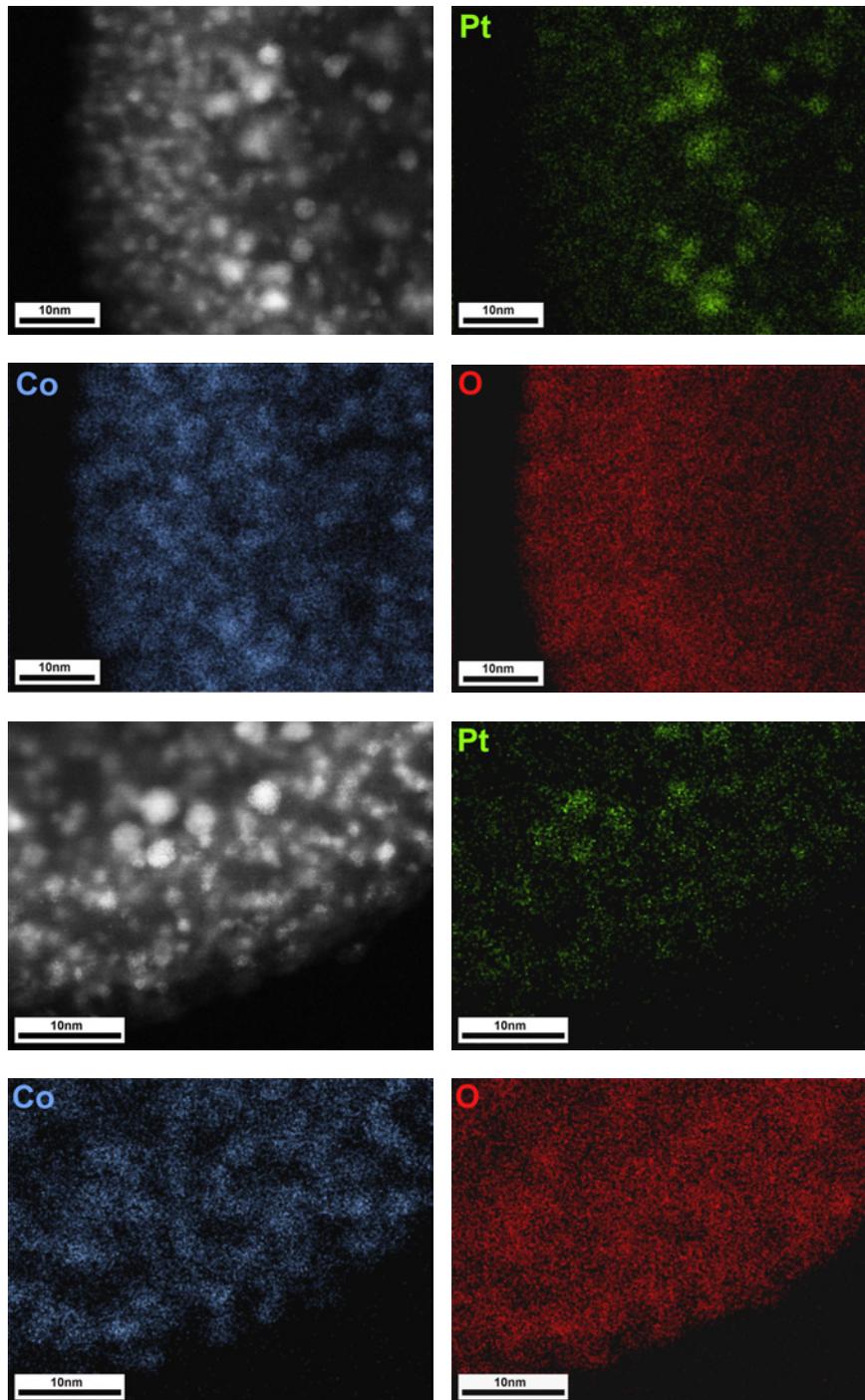


Abbildung 3.21.: EDX-Analyse von PtCo@HCS präpariert in Abwesenheit von Sauerstoff. Die sichtbaren Konturen im Sauerstoffverteilungsbild könnten einen Hinweis auf Cobaltoxid-Partikel sein.

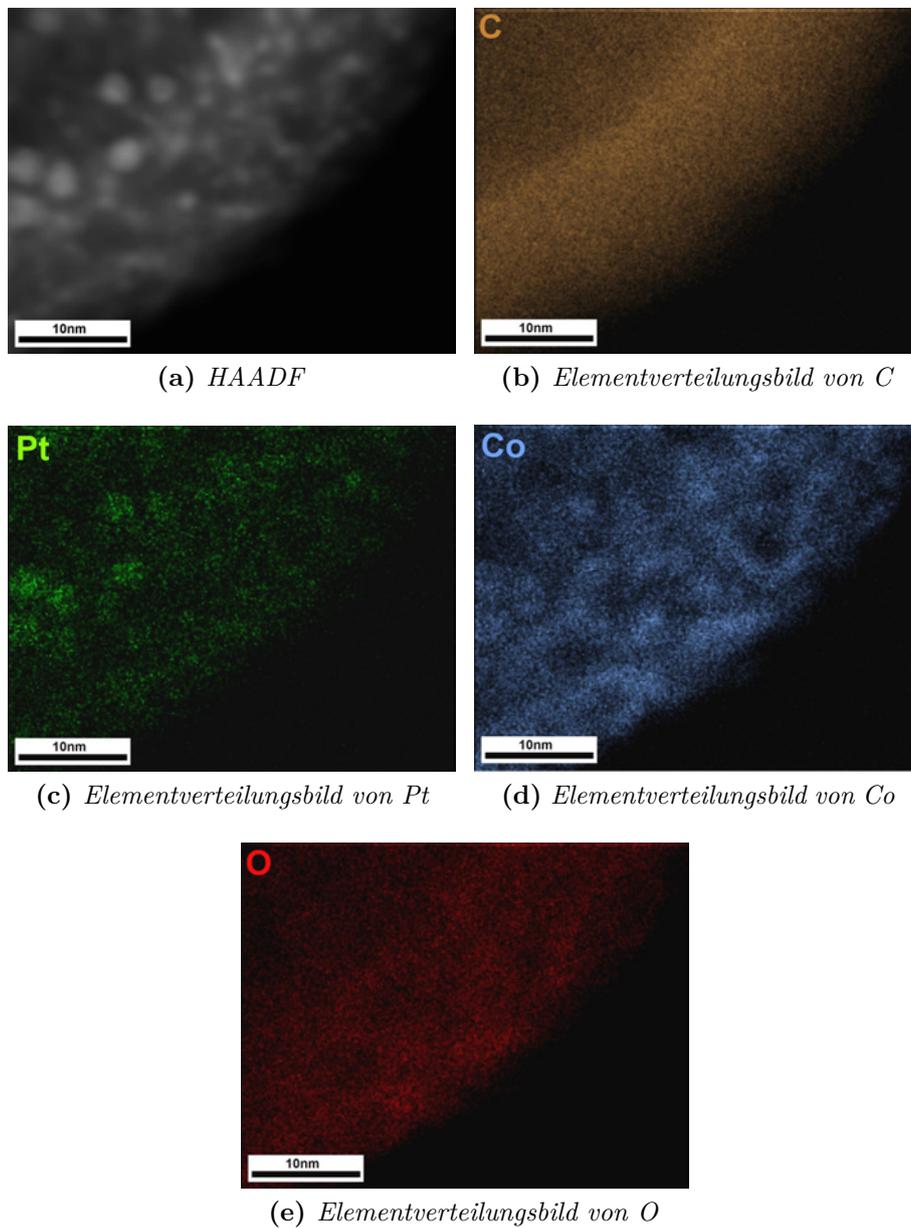


Abbildung 3.22.: EDX-Analyse von nicht-passivierten PtCo@HCS. Der Vergleich der Elementverteilungsbilder von Kohlenstoff und Sauerstoff zeigt deutlich, dass Sauerstoff nicht homogen über die Kohlenstoffhülle verteilt ist. Sauerstoff lässt sich bevorzugt in den Bereichen finden, in denen auch Co-Partikel beobachtet werden können.

einer reduzierenden Atmosphäre (H_2 in Ar) durchgeführt wird und vor Beginn der Reaktion sorgfältig mit Argon gespült wird, scheint der vorhandene Restsauerstoff oder das Polymer als Sauerstoffquelle auszureichen um Cobalt-Ionen, die nicht mit Platin legieren, als Cobaltoxid zu binden. Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass die Cobalt-Partikel Einfluss auf die Oxidation von Kohlenstoff haben, sodass die Stellen, an denen Co-Partikel vorhanden sind, leichter oxidiert werden können, was zu der beobachteten Struktur in den Sauerstoff-Elementverteilungsbildern passen würde. Um eine Entscheidung zu treffen, welche Erklärung die wahrscheinlichere ist, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang könnte eine EFTEM- oder EELS-Analyse der Partikel weiterhelfen, da so möglicherweise auch Bindungsverhältnisse der zu untersuchenden Elemente aufgeklärt werden könnten. Alternativ könnte Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy) (XPS) als oberflächensensitive Methode Aufschluss über die Co-haltigen Partikel geben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wie erwartet während der Pyrolyse bimetallische Platin-Cobalt-Partikel gebildet werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass poröse Kohlenstoffhohlkugeln entstehen. Diese haben verglichen mit den Polymerkugeln der vorherigen Syntheseschritte einen kleineren Durchmesser und eine geringere Wandstärke. Neben den bimetallischen Partikeln innerhalb der Kohlenstoffkugeln konnten kleinere Metallpartikel nahe der Oberfläche der Kugeln beobachtet werden. Diese Ergebnisse decken sich mit der bisher erfolgten Charakterisierung der Pt-Co@HCS. Insbesondere mithilfe hochauflösender Abbildungen und EDX-Analysen konnten die PtCo@HCS jedoch umfassender untersucht werden. So wurde über die Berechnung von FFTs individueller Partikel und Betrachtung deren Kristallstruktur die Zusammensetzung der bimetallischen Partikel bestimmt. Die Zusammensetzung dieser Partikel scheint Pt_3Co zu entsprechen, was im Verhältnis nicht zu den in der Synthese eingesetzten Mengen an Pt und Co passt. Das überschüssige Cobalt konnte in Form von bis zu 2 nm großen Partikeln auf der Kugeloberfläche und innerhalb der Kugelhülle gefunden werden. Bei diesen Partikel handelt es sich möglicherweise um ein Cobaltoxid, das bereits während des Pyrolyse-Schritts gebildet wird. Bisher wurde vermutet, dass die Cobaltoxid-Partikel ein Produkt der Passivierung im Anschluss an die Pyrolyse wären. Die Elementverteilungsbilder von einer nicht

passivierten und in Abwesenheit von Sauerstoff präparierten Probe zeigen jedoch Strukturen, die für Cobaltoxid-Partikel sprechen. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die Passivierung die beobachteten Partikel auf der Kugeloberfläche nicht stark verändert.

3.2.4. PtCo in Kohlenstoffhohlkugeln nach der Verwendung in vier Katalysezyklen

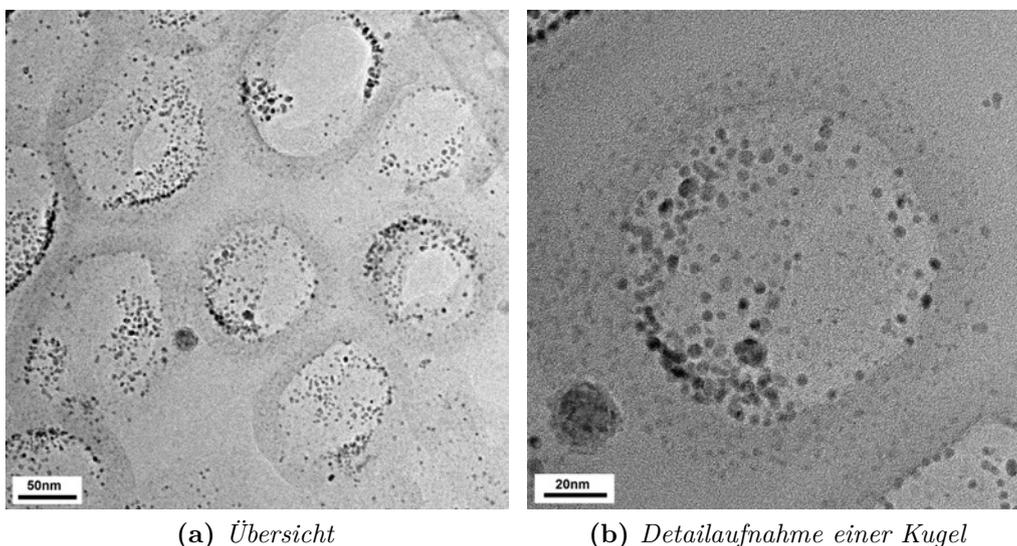


Abbildung 3.23.: TEM-Aufnahmen von PtCo@HCS nach 4 Katalysezyklen. In den Übersichtsaufnahmen sind einige deutlich größere Metallpartikel außerhalb der Kohlenstoffhohlkugeln zu sehen.

Bei der Verwendung von PtCo@HCS als Katalysator für die Umwandlung von 5-Hydroxymethylfurfural in 2,5-Dimethylfuran sind Unterschiede bei der Aktivität von frisch präparierten und recycelten PtCo@HCS zu beobachten. Für den dritten Reaktionszyklus beträgt die Ausbeute von 2,5-Dimethylfuran nur noch 72 % im Vergleich zu 98 % für den frisch präparierten Katalysator.^[60]

Der Aktivitätsverlust eines Katalysators kann verschiedene Ursachen haben, die häufig in Verbindung mit einer Veränderung der Struktur stehen (siehe Abschnitt 1.2). Deswegen ist der Vergleich des aktiven und des weniger aktiven Katalysators

3.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

interessant, um die Ursache des Aktivitätsverlusts erklären zu können. Wie bei der Untersuchung von Pt@HPS, Pt@HPS-Co²⁺ und PtCo@HCS wurden auch von dem gebrauchten Katalysator Mikrotomschnitte angefertigt. Auf den ersten Blick sehen die TEM-Aufnahmen von PtCo@HCS nach der Katalyse nicht viel anders aus als die des frisch präparierten Materials. Auffällig ist jedoch, dass wenige große Metallpartikel außerhalb der Kugeln zu beobachten sind (Abb. 3.23a und 3.25a). Die Größe der Metallpartikel im Inneren der Kugeln hat sich im Vergleich zu den frisch-synthetisierten PtCo@HCS kaum verändert. Zudem sind nahe der Oberfläche der Kugeln weiterhin kleine Partikel vorhanden, deren Größe sich nicht verändert hat (Abb. 3.24 und 3.25).

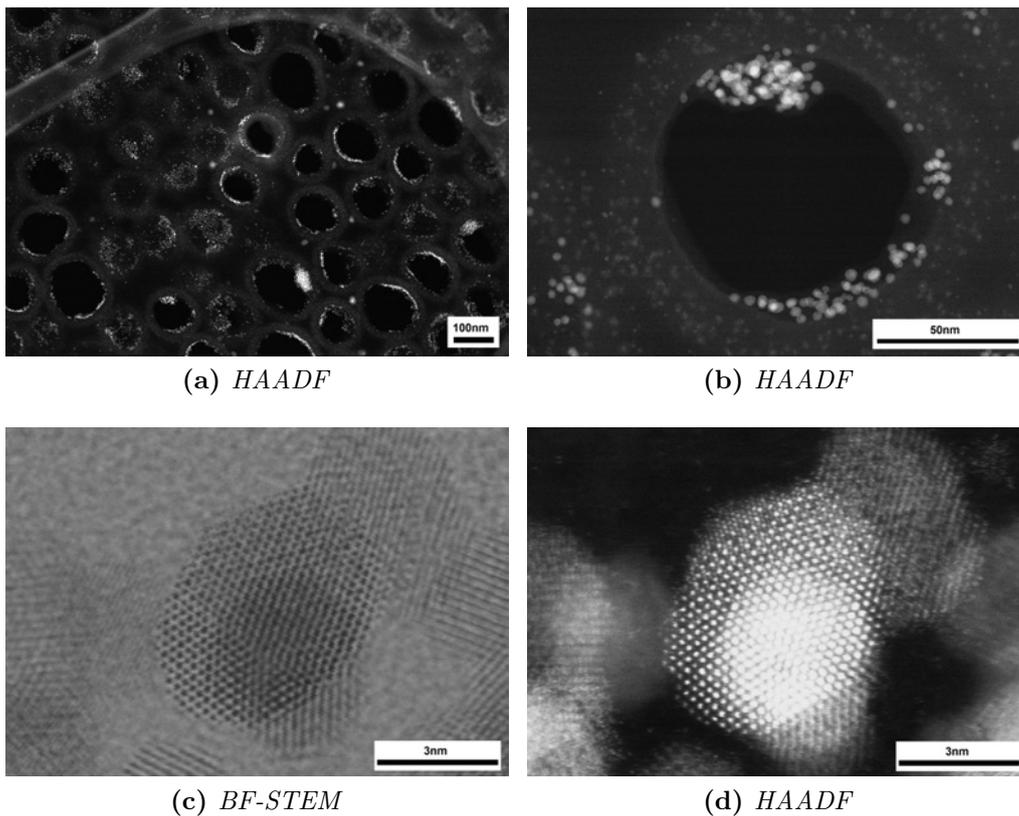


Abbildung 3.24.: STEM-Aufnahmen von PtCo@HCS nach 4 Katalysezyklen. Die Übersichtsaufnahme (a) zeigt zusätzliche Metallpartikel außerhalb der Kugeln. In den HCS können weiterhin größere und kleinere Partikel beobachtet werden (b). Von den Partikeln innerhalb der HCS lassen sich Netzebenen auflösen (c,d).

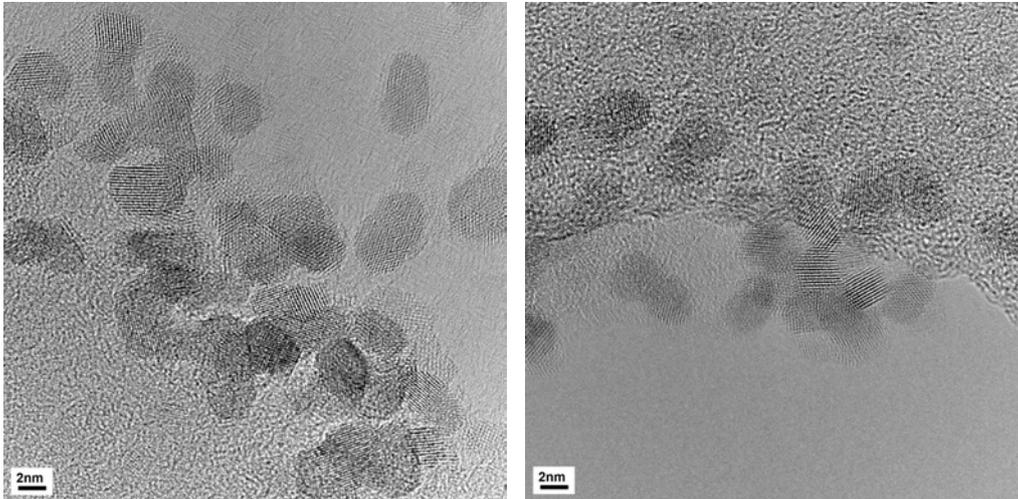


Abbildung 3.25.: TEM-Aufnahmen von PtCo@HCS nach 4 Katalysezyklen. Die kristalline Struktur der eingebettet Metallpartikel ist gut zu erkennen.

Die EDX-Analysen zeigen, wie in der Abbildung 3.26 dargestellt, dass die Partikel im Inneren der Kugeln sowohl Platin als auch Cobalt enthalten. Außerhalb dieser Partikel kann kaum Platin beobachtet werden. Die kleinen Partikel nahe der Oberfläche enthalten Cobalt wie es auch schon bei den frisch-synthetisierten PtCo@HCS der Fall war. Die neu entdeckten Metallpartikel enthalten fast ausschließlich Cobalt wie deutlich zu erkennen ist. Während der Katalysezyklen scheint sich das Cobalt aus den Kohlenstoffkugeln herauszulösen und als größere Metallpartikel außerhalb der Kugeln auszufallen. Woher dieses Cobalt stammt, lässt sich nicht genau sagen, da weiterhin kleine cobalthaltige Partikel (vermutlich Cobaltoxid) nahe der Kugeloberfläche vorhanden sind und die PtCo-Partikel im Inneren der Kugeln unverändert vorzuliegen scheinen. Es ist nicht möglich zu sagen, ob sich die Anzahl der Partikel möglicherweise verringert hat und so die Quelle für die neu entstandenen Partikel darstellt.

Weitere Aussagen über die Veränderungen des Materials vor und nach der Katalyse sind mithilfe der hier verwendeten Methoden nicht möglich. Für genauere Aussagen könnte eine sogenannte „Identical Location (IL)-(S)TEM“ bzw. *in-situ* Untersuchung des Katalysators hilfreich sein. Bei diesen Methoden wird eine bestimmte Stelle der Probe vor und nach der katalytischen Reaktion untersucht

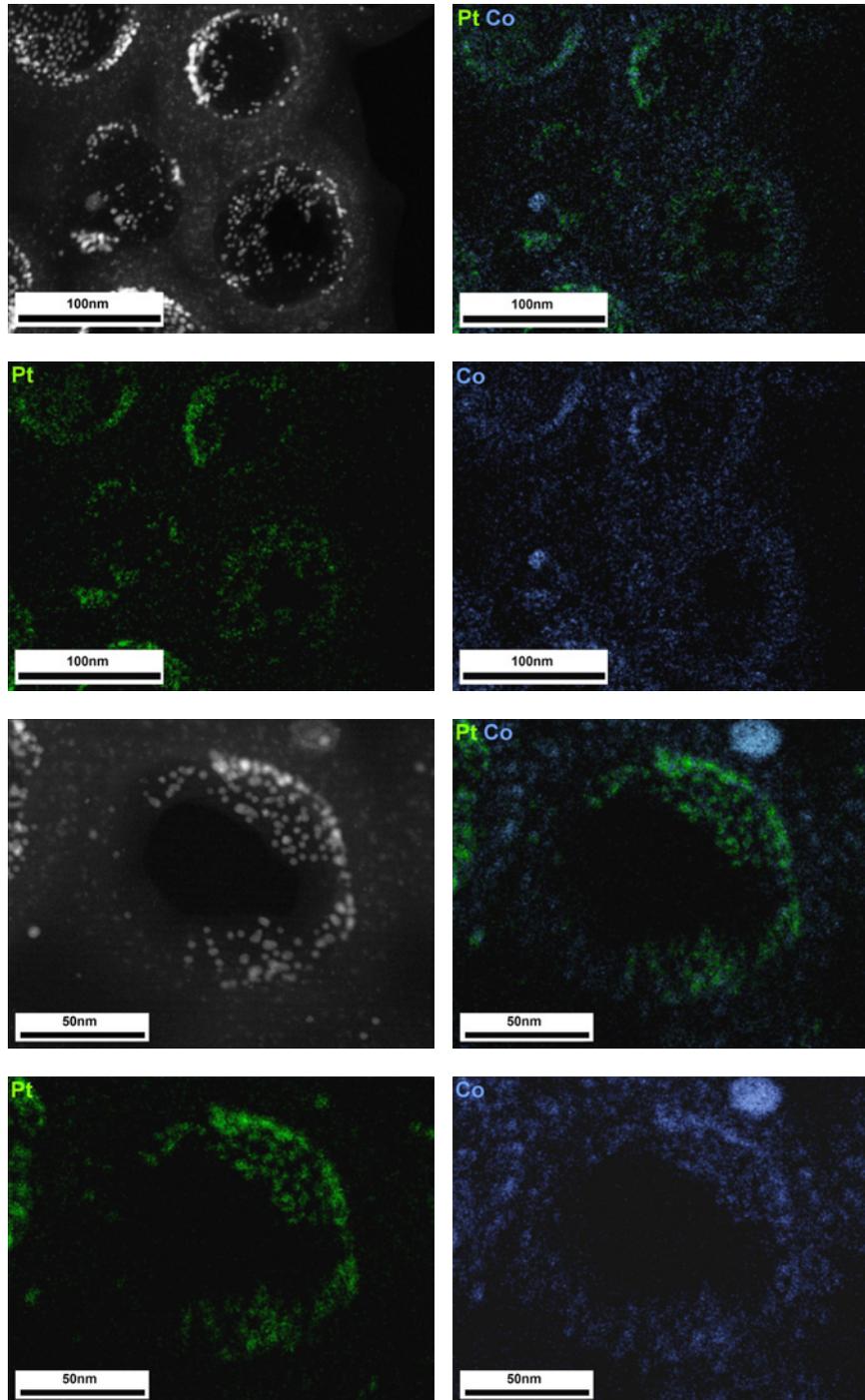


Abbildung 3.26.: EDX-Analyse von PtCo@HCS nach 4 Katalysezyklen. Die Elementverteilungsbilder zeigen, deutlich bimetallische PtCo-Partikel eingebettet in HCS und cobalthaltige Partikel außerhalb der Kugeln.

(IL-(S)TEM) oder während der Reaktion beobachtet (*in-situ*). Beide Methoden sind jedoch mit größerem Aufwand verbunden. Für IL-(S)TEM müsste die katalytische Reaktion mit dem auf ein TEM-Netzchen aufgebrachten Katalysator durchgeführt werden. Für *in-situ* Untersuchungen müssten die Reaktionsbedingungen möglichst realitätsnah im Mikroskop nachgestellt werden, was mit spezialisierten Haltern in gewissem Umfang möglich ist. Für die Umsetzung von 5-Hydroxymethylfurfural in 2,5-Dimethylfuran ergibt sich jedoch das Problem, dass die Reaktion in einem Drei-Phasen-System (fest, flüssig, gasförmig) stattfindet. Solche Systeme lassen sich derzeit technisch noch nicht in *in-situ* Haltern realisieren.

Generell konnten bei dem Vergleich eines in vier Zyklen eingesetzten Katalysators mit den frisch präparierten PtCo@HCS mit den verwendeten elektronenmikroskopischen Methoden kein großer Unterschied beobachtet werden. Der einzige sichtbare Unterschied zwischen dem frischen und verwendeten Katalysator besteht darin, dass nach der Katalyse außerhalb der Kugeln größere Partikel zu erkennen sind. Die EDX-Analyse ergab, dass diese Partikel hauptsächlich aus Cobalt bestehen. Woher dieses Cobalt stammt, konnte nicht bestimmt werden. Möglicherweise könnte während der Reaktion Cobalt aus den PtCo@HCS herausgelöst werden, das außerhalb der Kugeln wieder ausfällt. Inwieweit dies einen Einfluss auf die katalytische Aktivität hat, ist nicht bekannt. Grundsätzlich scheint die Struktur der PtCo@HCS unter den Reaktionsbedingungen stabil zu sein. Es konnten sowohl die bimetallic Partikel innerhalb der Hohlkugeln als auch die kleinen Co-haltigen Partikel auf der Oberfläche beobachtet werden. Ob diese Partikel während der katalytischen Reaktion verändert wurden, lässt sich anhand der hier vorgestellten Ergebnisse nicht sagen.

3.3. Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Zwischenprodukte und das Produkt der Synthese eines sehr aktiven Katalysatormaterials untersucht. Verschiedene elektronenmikroskopische Methoden haben geholfen nachzuvollziehen, was während der Synthese passiert. So konnte gezeigt werden, dass während des ersten Reaktionsschrittes, der

hydrothermalen Reaktion, Polymerhohlkugeln gebildet werden und sich gleichzeitig im Inneren der Kugeln Platin-Partikel abscheiden. Der Ionenaustausch mit Co^{2+} -Ionen verändert das Aussehen der Polymerkugeln nicht, über eine EDX-Analyse und HAADF-STEM-Aufnahmen konnte der Einbau der Cobalt-Ionen in die Polymerhülle nachgewiesen werden. Nach dem dritten Reaktionsschritt, der Pyrolyse, konnten bimetallische Nanopartikel im Inneren von porösen Kohlenstoffhohlkugeln gefunden werden, wie EDX-Elementverteilungsbilder zeigen. Die bimetallischen Partikel haben wahrscheinlich die Zusammensetzung Pt_3Co , was anhand der Analyse von FFTs geeignet orientierter Partikel herausgefunden werden konnte. Zusätzlich zu den Pt_3Co -Partikeln wurden weitere kristalline Partikel an der Oberfläche der Kugeln gefunden, die Cobalt und vermutlich auch Sauerstoff enthalten. Diese Partikel werden nicht, wie zuerst vermutet, durch die bewusste Oxidation (Passivierung) des Materials nach der Pyrolyse gebildet. Auch direkt im Anschluss an die Pyrolyse konnten diese Partikel nachgewiesen werden.

Zusätzlich zu der Analyse der Syntheseprodukte wurde das Katalysatormaterial auch nach vier Katalysezyklen untersucht. Es konnten keine großen Veränderungen im Vergleich zum frisch hergestellten Katalysator beobachtet werden. Die Partikelgrößen der bimetallischen Partikel haben sich nicht merklich verändert und es konnte gezeigt werden, dass weiterhin bimetallische Pt-Co-Partikel vorliegen. Auch die kleineren Co-haltigen Partikel an der Oberfläche der Kohlenstoffkugeln konnten weiterhin beobachtet werden. Zusätzlich wurden jedoch größere cobalthaltige Partikel außerhalb der Kugeln nachgewiesen. Dies lässt vermuten, dass unter den Reaktionsbedingungen der katalytischen Reaktion Cobalt aus den Pt-Co@HCS herausgelöst wird und außerhalb der HCS als größere Partikel wieder ausfällt. Dies könnte einen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben und einen Verlust an Aktivität nach mehreren Zyklen erklären. Es könnte jedoch noch weitere Ursachen für den Aktivitätsverlust geben, die nicht mit den vorgestellten elektronenmikroskopischen Methoden nachgewiesen werden konnten.

4. Gold, Platin und Gold-Platin Core-Shell Nanopartikel

4.1. Einleitung

4.1.1. Struktur von metallischen Nanopartikeln

Metallische Nanopartikel mit einer Größe zwischen 1 und 100 nm zeigen erstaunliche Eigenschaften, die weder bei Molekülen noch bei Bulk-Materialien beobachtet werden können.^[76] Diese einzigartigen Eigenschaften stehen im direkten Zusammenhang mit der Größe der Nanopartikel. Durch Verändern der Größe können beispielsweise die elektronischen, magnetischen oder optischen Eigenschaften der Partikel variiert werden.^[77–80] Als Ursache für dieses Verhalten wird oft das Auftreten von diskreten Energiezuständen genannt, das als Quantengrößeneffekt^[81,82] bekannt ist. Neben den besonderen physikalischen Eigenschaften sind auch die chemischen Eigenschaften, wie die katalytische Aktivität der Nanopartikel, sehr interessant. Da katalytische Reaktionen ausschließlich an der Oberfläche der festen Katalysatoren stattfinden, haben Nanopartikel eine optimale Struktur durch eine sehr große Oberfläche im Vergleich zum geringen Volumen.

Neben der Größe haben auch die Struktur und die Kristallflächen an der Oberfläche einen großen Einfluss auf die (katalytischen) Eigenschaften der Nanopartikel.^[83] Daher gibt es viele Arbeiten mit dem Ziel die Struktur von metallischen Nanopartikeln aufzuklären.^[84–90] Neben allgemeinen Arbeiten gibt es auch Arbeiten, die sich nur auf die Struktur eines (katalytisch interessanten) Elements wie Gold,^[91–107] Silber,^[108–112] Platin^[113–115] oder Palladium^[116–118] beziehen. Neben dem reinen

Verständnis, wie die Struktur und die Eigenschaften der Nanopartikel zusammenhängen, ist es vor allem interessant, die Synthesewege so zu gestalten, dass gezielt Partikel mit einer bestimmten Struktur und somit bestimmten Eigenschaften hergestellt werden können. Durch die Variation der Reaktionsbedingungen sollen gezielt Nanopartikel einer bestimmten Form erhalten werden, wie in verschiedenen Arbeiten für katalytisch interessante Metalle (Au,^[119–129] Ag^[130] oder Pd^[131]) gezeigt wird.

Ein anderer Weg, für die Katalyse interessante Nanopartikel herzustellen, ist die Kombination von zwei oder mehreren Elementen innerhalb eines Nanopartikels. Ein Beispiel für die homogene Verteilung von zwei Elementen wurde mit den bimetallischen Pt-Co-Partikeln in Kapitel 3 vorgestellt. Neben Legierungen können auch Nanopartikel mit einer Kern-Hülle-Struktur (Core-Shell) synthetisiert werden. Dabei bildet ein Element den Kern (core) des Nanopartikels, der von dem zweiten Element umhüllt wird (shell). Für die Katalyse sind Partikel mit Core-Shell-Struktur aus verschiedenen Gründen interessant. So kann ein katalytisch inaktives, günstiges Metall als Kern mit einer dünnen Schicht eines katalytisch aktiven und teuren Metalls umhüllt werden, sodass die Materialkosten im Vergleich zu reinen Partikeln des teuren Metalls geringer werden. Eine Hülle eines edlen Metalls kann auch als Schutzschicht beispielsweise für luftempfindliche Metallkerne mit interessanten Eigenschaften dienen. Schließlich können durch den Aufbau von Core-Shell-Strukturen, ähnlich wie bei Legierungen, die katalytischen Eigenschaften der Metalle verändert werden.^[132]

4.1.2. Synthese der Nanopartikel

In der Literatur sind verschiedene Ansätze zur Synthese von Nanopartikeln und Nanostrukturen bekannt. Grundsätzlich lassen sich die unterschiedlichen Verfahren in zwei Kategorien einteilen: die so genannten „Top-down“- und „Bottom-up“-Methoden.^[133] Bei den „Top-down“-Methoden werden aus einem makroskopischen Objekt durch geeignete chemische oder physikalische Verfahren Nanomaterialien erzeugt. Bei den „Bottom-up“-Methoden beginnt der Aufbau der Nanomaterialien

mit einzelnen Atomen oder Ionen, aus denen größere Cluster oder Partikel heranwachsen. Ein typisches Beispiel für die „Bottom-up“-Synthese von Nanopartikeln ist die Reduktion einer homogenen Metallsalzlösung. Zuerst beginnt in der Lösung die Bildung von Atomclustern, den Keimen für die späteren Nanopartikel.^[134] Diese Keime wachsen im weiteren Verlauf der Reaktion zu Nanopartikeln heran. Um Partikel mit einer schmalen Partikelgrößenverteilung zu erhalten, müssen die Reaktionsbedingungen angepasst werden, um unkontrolliertes Wachstum, Agglomeration oder Ostwald-Reifung der Nanopartikel zu unterdrücken.^[135] Dies wird erreicht, indem dem Reaktionsgemisch Stabilisatoren zugesetzt werden.^[136] Die Aufgabe der Stabilisatoren ist zum einen das Wachstum der Keime zu hemmen, damit alle Keime mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wachsen und somit Nanopartikel mit einer ähnlichen Größe erhalten werden können. Zum anderen werden die Nanopartikel durch die Stabilisatoren sterisch oder elektrostatisch stabilisiert. Insbesondere sehr kleine Nanopartikel sind aufgrund ihrer hohen Oberflächenspannung thermodynamisch instabil. Ohne Zusatz eines Stabilisators würden die Partikel agglomerieren oder durch Ostwald-Reifung die Oberflächenspannung reduzieren. Unter Ostwald-Reifung wird der Prozess verstanden, bei dem es zu einem Materietransport von kleineren zu größeren Nanopartikeln kommt. Dadurch wachsen die größeren Partikel, während die thermodynamisch instabileren kleineren Partikel schrumpfen.^[137,138]

Als Stabilisatoren bei der Synthese von Nanopartikeln können beispielsweise Citrat, langkettige Fettsäuren oder von Fettsäuren abgeleitete Moleküle wie Ölsäure und Oleylamin ebenso wie die Polymere Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP) verwendet werden.^[139–141] Citrat schirmt die Oberfläche der Nanopartikel elektrostatisch ab und kann für Metalle wie Gold auch als Reduktionsmittel wirken.^[142,143] Die langkettigen Polymere PVA und PVP schirmen die Oberfläche der Nanopartikel sterisch ab, können mit bestimmten funktionellen Gruppen (wie den endständigen Hydroxylgruppen des PVP) zusätzlich reduzierende Eigenschaften haben.^[140,141] Neben der Funktion die Nanopartikel zu stabilisieren, haben die Stabilisatoren auch einen Einfluss auf die Form der Nanopartikel. Es wird vermutet, dass unterschiedliche Moleküle bevorzugt an unterschiedliche Kristallflächen binden.

So werden bestimmte Flächen im Wachstum gehemmt oder stabilisiert, sodass das Wachstum bevorzugt an bestimmten Kristallflächen stattfindet.^[144,145]

Geeignete Lösungsmittel für die Synthese von Nanopartikeln sind Wasser und verschiedene Alkohole. Vor allem Ethylenglykol wird gerne für die Synthese von Nanopartikeln verwendet, da es sowohl als Lösungs- als auch als Reduktionsmittel dient. Diese Methode wird in der Literatur als „Polyol-Methode“ bezeichnet.^[146,147]

Bimetallische Nanopartikel können auf zwei unterschiedliche Arten synthetisiert werden, entweder durch gleichzeitige oder schrittweise Reduktion der beiden Metallsalze. Die gleichzeitige Reduktion beider Metalle läuft analog zur Synthese von monometallischen Nanopartikeln ab, mit dem einzigen Unterschied, dass zwei verschiedene Metallsalzlösungen zu Beginn der Reaktion eingesetzt werden. Für diese Methode müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass sich bereits bimetallische Keime ergeben, also eine zeitgleiche Reduktion beider Metalle stattfindet.^[134] Ist dies nicht der Fall, entstehen separate Partikel der beiden Metalle.^[148]

Für die Synthese von Core-Shell-Partikeln (bezeichnet als Core@Shell) ist die sukzessive Reduktion der Metalle die geeignetere Methode. Diese Methode basiert auf dem Konzept des „seeded-growth“.^[149] Hierbei werden zuerst kleine Nanopartikel des einen Metalls synthetisiert („seed“), die durch weitere Zugabe der Metallsalzlösung wachsen („growth“). So kann entweder die Größe der Nanopartikel bestimmt werden, oder Core-Shell-Partikel hergestellt werden, indem die Lösung eines zweiten Metalls zugegeben wird. Für die Synthese von Core-Shell-Partikeln sind die Reaktionsbedingungen, darunter die Wahl der Lösungs-, Reduktionsmittel und Stabilisatoren, entscheidend, damit unerwünschte Nebenreaktionen, wie das Entstehen von elementspezifischen Nanopartikeln, unterdrückt werden können.^[150]

4.1.3. Ziel der Untersuchungen

Das Ziel dieser Untersuchungen war die Analyse von Pt, Au und Au@Pt Nanopartikeln, die nach der Polyol-Methode synthetisiert wurden. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Techniken sollte die Struktur der Partikel aufgeklärt und

mögliche Gitterfehler wie Zwillingsgrenzen analysiert werden. Mittels EDX-Elementverteilungsbildern sollte der Core-Shell-Aufbau der Au@Pt-Partikel gezeigt werden. Zusätzlich wurde die Struktur der Au@Pt Core-Shell Partikel mit der Struktur der elementspezifischen Nanopartikel verglichen, um einen möglichen Einfluss der Hüllenbildung auf die Kristallstruktur zu untersuchen.

4.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

4.2.1. Platin-Nanopartikel

Die Platin-Nanopartikel wurden nach der Polyol-Methode mit PVP als Stabilisator hergestellt. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde eine ethanolische Suspension der Pt-Partikel verwendet. Die Probe wurde nach der sogenannten „Drei-Tropfen-Methode“ präpariert. Dabei wird ein Tropfen der zu untersuchenden Suspension auf ein Trägernetzchen gegeben und für jeweils zwei bis drei Sekunden in drei Wassertropfen getaucht. So können leicht Rückstände der Lösungsmittel und der Stabilisatoren entfernt werden, ohne dass die Nanopartikel stark agglomerieren, da sie auf dem Kohlefilm des Trägernetzchens stabilisiert werden. Das Waschen der Nanopartikel ist wichtig, um Kontaminationen während der elektronenmikroskopischen Untersuchungen zu vermeiden.

Die TEM-Aufnahmen, dargestellt in Abbildung 4.1, zeigen nahezu sphärische Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von 3 nm. Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die kristalline Struktur der Partikel ist in den TEM-Aufnahmen gut zu erkennen. Gitterfehler, wie Stapelfehler, Korn- oder Zwillingsgrenzen, werden nicht beobachtet. Trotz der sorgfältigen Präparation konnte ein Agglomerieren der Partikel nicht vollständig vermieden werden.

Die sphärische Form und die Abwesenheit von ein- oder mehrdimensionalen Gitterfehlern lassen darauf schließen, dass bei der Synthese die thermodynamisch stabilste

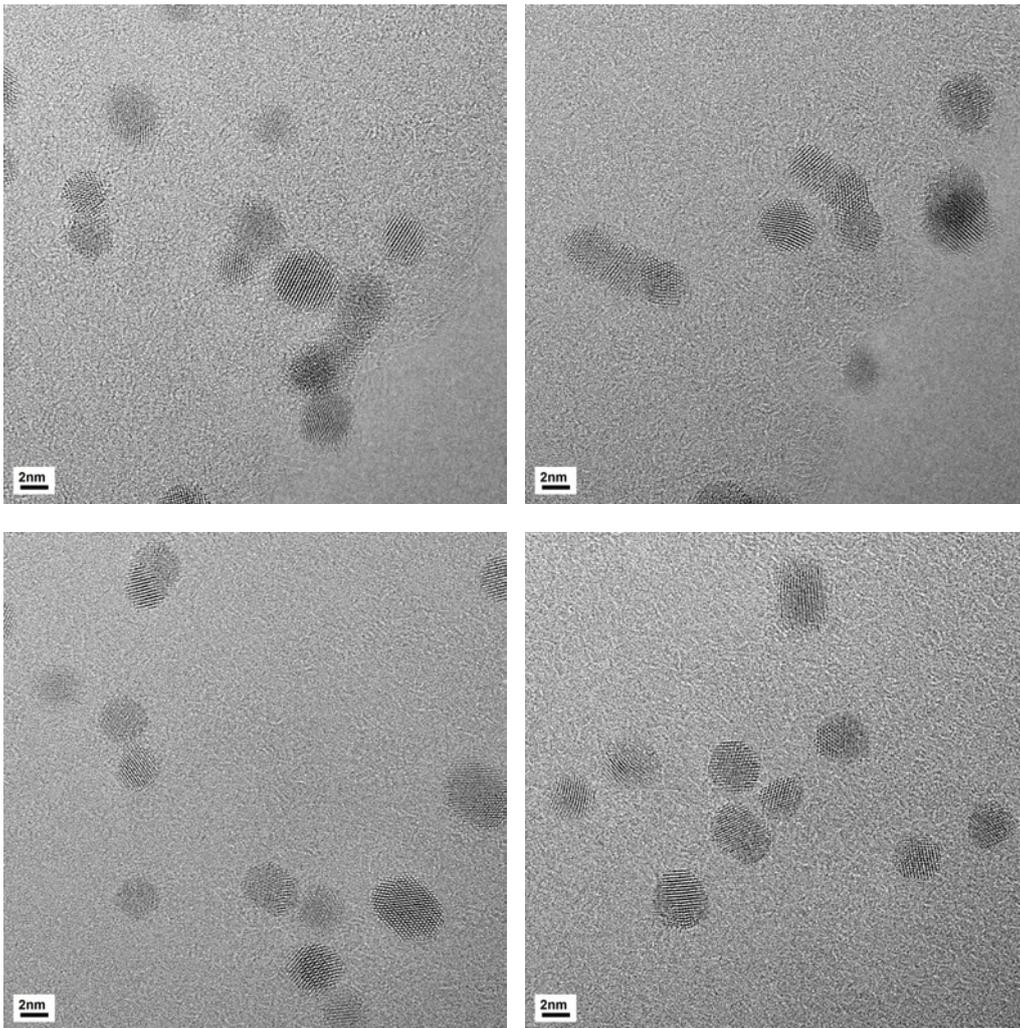


Abbildung 4.1.: TEM-Aufnahmen von Platin-Nanopartikeln hergestellt nach der Polyol-Methode.

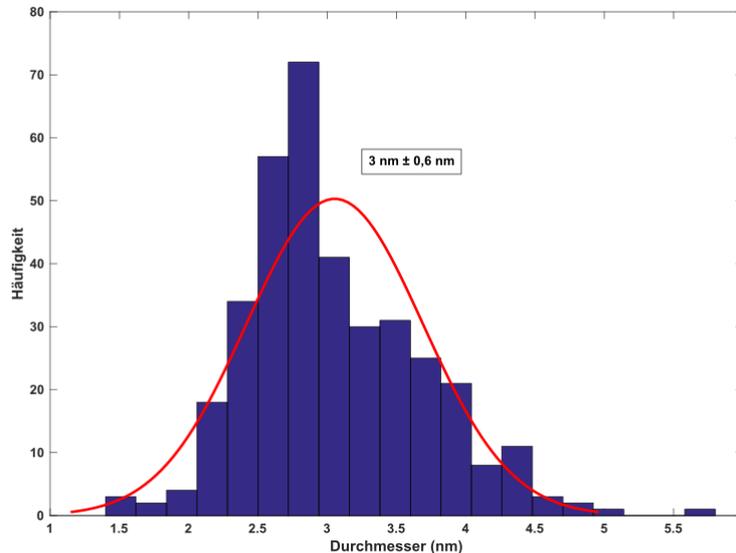


Abbildung 4.2.: Partikelgrößenverteilung der Platin-Nanopartikel, die mittlere Partikelgröße beträgt 3 nm. Neben dem Histogramm ist in rot die normierte Verteilungsfunktion der Partikelgrößen dargestellt.

Form der Partikel gebildet wurde. Dies ist aufgrund der erhöhten Reaktionstemperaturen von 160 °C bis 200 °C zu erwarten, die zu einer thermodynamischen Reaktionskontrolle führen.^[151]

4.2.2. Gold-Nanopartikel

4.2.2.1. Theoretische Überlegungen

Gold-Nanopartikel können verschiedene Formen und Strukturen annehmen, die zum Teil sehr detailliert in der Literatur beschrieben sind.^[91–107] Die stabilsten Formen von einkristallinen Nanopartikeln orientieren sich an platonischen oder archimedischen Körpern und werden auch als Wulff-Polyeder bezeichnet.^[152–154] Bei den Formen handelt es sich um die thermodynamisch stabilsten Formen der Nanopartikel mit der geringsten Oberflächenenergie. Neben einkristallinen Partikeln sind für Gold auch mehrfach verzwilligte Strukturen bekannt, die typische Formen

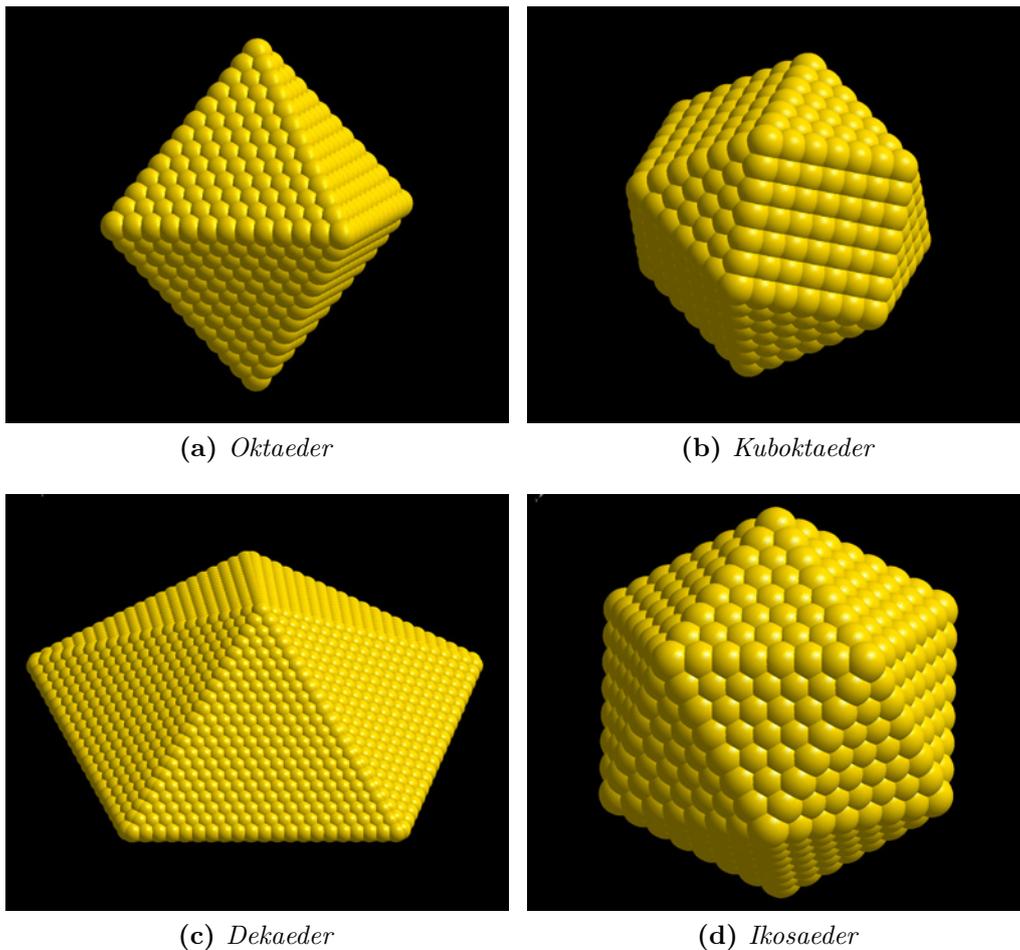


Abbildung 4.3.: *Beispiele für verschiedene Formen von Gold-Nanopartikeln. Bei den oktaedrischen und kuboktaedrischen Partikeln handelt es sich um Einkristalle, die Dekaeder und Ikosaeder sind typische Beispiele für mehrfach verzwilligte Partikel.*

aufweisen. Diese Formen lassen sich aus einer modifizierten Wulff-Konstruktion bestimmen, die die Bildung von Zwillingen berücksichtigt.^[155] In Abbildung 4.3 sind einige Beispiele für einkristalline oder verzwilligte Goldpartikel dargestellt.

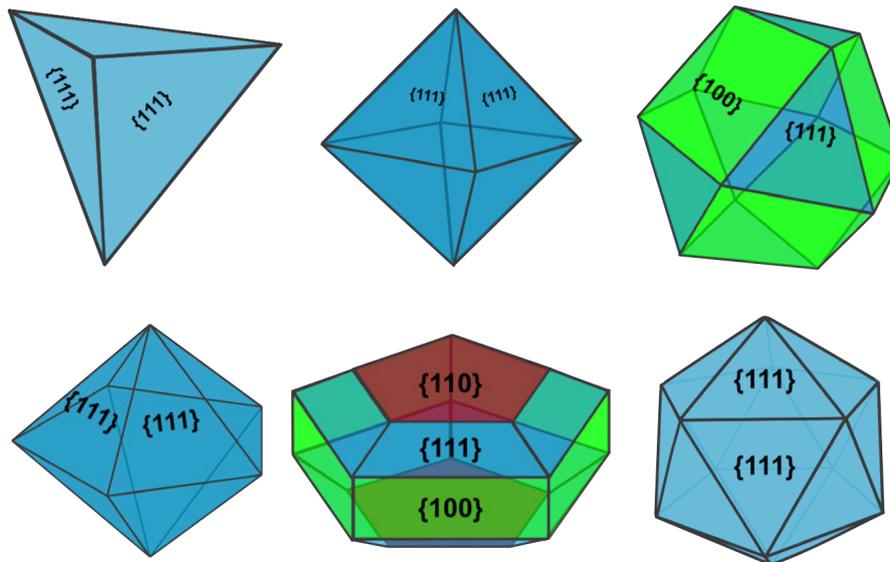


Abbildung 4.4.: Netze der verschiedenen möglichen Strukturen von Gold Nanopartikeln mit Indizierung der begrenzenden Kristallflächen.

Die unterschiedlichen Formen der Partikel ergeben sich daraus, dass die Partikel von unterschiedlichen Kristallflächen begrenzt werden. In Abbildung 4.4 sind die wichtigsten Formen dargestellt und die begrenzenden Kristallflächen indiziert ($\{hkl\}$). Das Kristallsystem, in dem Metalle wie Platin und Gold kristallisieren, ist kubisch flächenzentriert (face-centered cubic) (fcc). Üblicherweise wird ein fcc-Gitter als Würfel mit $\{100\}$ -orientierten Seitenflächen und vierzähliger Symmetrie dargestellt. In dieser Anordnung liegen die $\{110\}$ -Flächen senkrecht zu den Flächendiagonalen, die $\{111\}$ -Flächen senkrecht zu den Raumdiagonalen. Beim Abstumpfen eines Würfels entstehen neue Flächen an den Positionen der Ecken. Diese Flächen sind senkrecht zu den Raumdiagonalen des Würfels und haben somit $\{111\}$ -Orientierung. Ein abgestumpfter Würfel und ein Kuboktaeder, der Spezialfall eines abgestumpften Würfels, werden somit von 6 $\{100\}$ -Flächen und 8 $\{111\}$ -Flächen begrenzt. Thermodynamisch ist die Form des Kuboktaeders der des Würfels bevorzugt, da die Oberflächenenergie des Körpers durch die neuen $\{111\}$ -Flächen reduziert wird.

Für fcc-Kristalle ist die Oberflächenenergie der $\{111\}$ geringer als für $\{100\}$, die energetisch günstiger als $\{110\}$ -Flächen sind.^[156]

Ein Oktaeder ist der zum Würfel duale platonische Körper, das bedeutet, dass die Eckpunkte des Oktaeders auf den Flächenmittelpunkten des Würfels liegen. Die Seitenflächen des Oktaeders sind somit senkrecht zu den Raumdiagonalen des Würfels. Daher ist es leicht verständlich, dass ein oktaedrischer Partikel von acht $\{111\}$ -Flächen begrenzt wird.

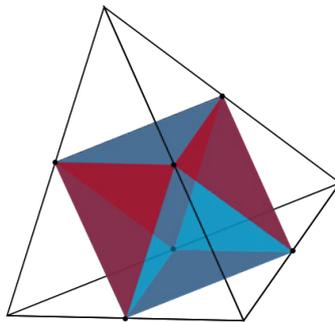


Abbildung 4.5.: Konstruktion eines Tetraeders aus einem Oktaeder. Die Eckpunkte des Oktaeders sind die Mittelpunkte der Tetraederkanten. Die roten Seitenflächen des Oktaeders bilden die Seitenflächen des Tetraeders. Es ist eine analoge Konstruktion möglich, bei der der Tetraeder aus den blauen Flächen des Oktaeders gebildet wird.

Ein Tetraeder wird von vier $\{111\}$ -Flächen begrenzt. Die Seiten eines Tetraeders sind (111) , $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ und $(1\bar{1}\bar{1})$. Ein anderer möglicher Tetraeder wird von den Flächen $(\bar{1}11)$, $(1\bar{1}1)$, $(11\bar{1})$ und $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ begrenzt. Diese Überlegung wird bei der Betrachtung von Abbildung 4.5 deutlich, in der ein Oktaeder in einem Tetraeder eingeschrieben ist. Hier ist zu sehen, dass vier Seitenflächen des Oktaeders die Seitenflächen des Tetraeders bilden.

Die verzwilligten Strukturen, in Form einer pentagonalen Bipyramide (Dekaeder) oder eines Ikosaeders, können näherungsweise aus Tetraedern aufgebaut werden. Für die Konstruktion eines Dekaeders wird ein Tetraeder mit einer Kante parallel zur z-Achse orientiert und viermal um 72° um diese Achse gedreht. So werden fünf Tetraeder generiert, die den Dekaeder bilden. Ein Ikosaeder kann verstanden werden als zwei Dekaeder, die um 180° gegeneinander verdreht sind, und einem

Ring aus 10 weiteren Tetraedern, die die Lücken zwischen den Dekaedern füllen. Insgesamt besteht ein Ikosaeder nach dieser Vorstellung aus 20 Tetraedern. Die Seitenflächen der Dekaeders und Ikosaeders sind dementsprechend $\{111\}$ orientiert.

Wird ein Dekaeders abgestumpft, können neue Seitenflächen generiert werden. In Abbildung 4.4 ist ein abgestumpfter Dekaeders dargestellt, bei dem die Spitzen senkrecht zur fünfzähligen Drehachse abgestumpft wurden. Dadurch entstand die rot eingezeichnete Fläche mit $\{110\}$ -Orientierung. Wichtig ist hierbei zu beachten, dass diese Fläche aufgrund der Zwillingsgrenzen aus fünf dreieckigen $\{110\}$ -Flächen besteht und nicht eine homogene Fläche darstellt. Durch Abstumpfen der senkrecht zur fünfzähligen Achsen stehenden Kanten entstehen die grün eingezeichneten $\{100\}$ -Flächen. Neben der hier gezeigten Variante eines abgestumpften Dekaeders gibt es noch weitere Möglichkeiten, auf die später ausführlicher eingegangen wird.

Oktaedrische und kuboktaedrische Nanopartikel Nanopartikel in Form eines Oktaeders, Kuboktaeders oder abgestumpften Würfels sind einkristallin. In den Abbildung 4.6 und 4.7 sind drei unterschiedliche Orientierungen dieser Nanopartikel mit korrespondierenden zweidimensionalen Projektionen und FFTs dargestellt. Die Orientierung erfolgte entlang der vierzähligen (A, D, G), dreizähligen (B, E, H) und zweizähligen Drehachse (C, F, I). Die vierzählige Drehachse entspricht der $[100]$ -Zonenachse, die dreizählige der $[111]$ und die zweizählige der $[110]$. In den korrespondierenden Beugungsbildern oder FFTs lassen sich die charakteristischen Symmetrien der jeweiligen Orientierung wiederfinden. Das FFT der $[100]$ -Zonenachse zeigt eine vierzählige Symmetrie mit 45° -Winkeln zwischen zwei benachbarten Reflexen (Abb. 4.6 G u. 4.7 G). Für die FFTs der $[111]$ -Zonenachse kann eine sechszählige Symmetrie beobachtet werden (Abb. 4.6 H u. 4.7 H). In diesem Fall beträgt der Winkel zwischen zwei benachbarten Reflexen 60° . Schließlich kann für die Orientierung entlang der zweizähligen $[110]$ -Achse eine zweizählige Symmetrie innerhalb der FFTs beobachtet werden (Abb. 4.6 I u. 4.7 I). Zwischen zwei benachbarten Reflexen können für diese Orientierung Winkel von $54,74^\circ$ oder $70,53^\circ$ gemessen werden. Die Zonenachse und somit die Orientierung des Kristalls kann daher durch Betrachtung der Symmetrie eines Beugungsbildes oder FFTs

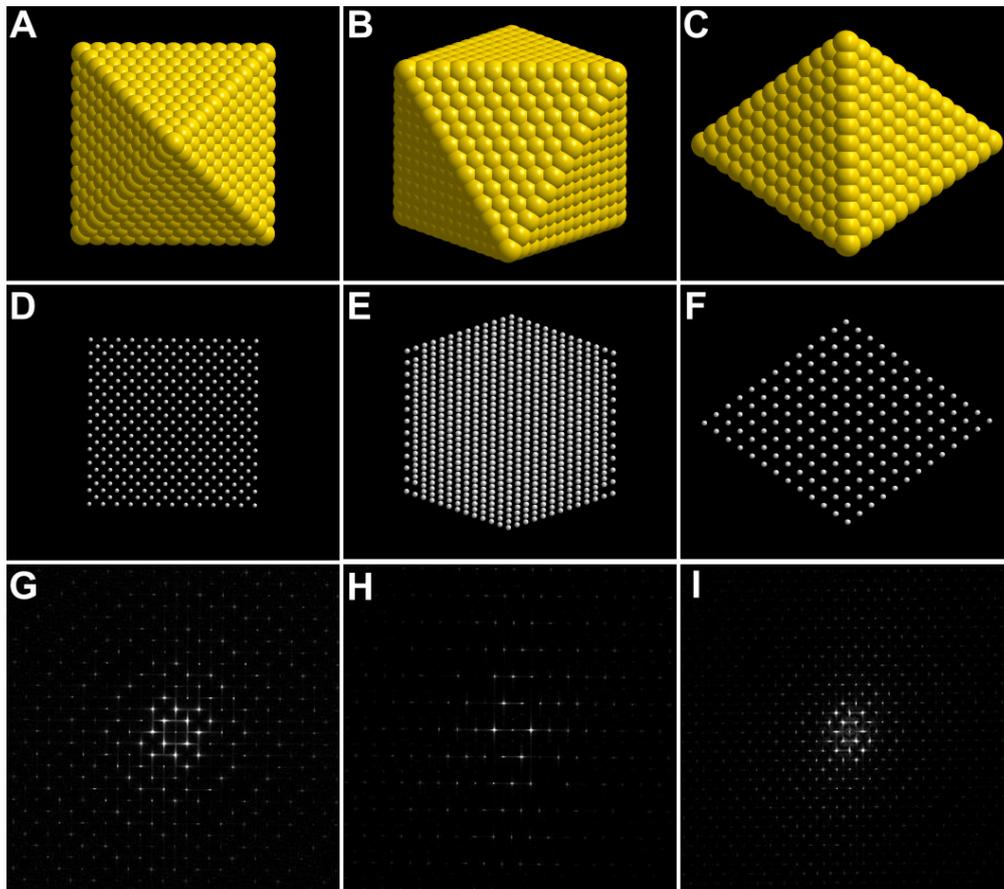


Abbildung 4.6.: *Oktaedrische Nanopartikel in unterschiedlicher Orientierung (A-C) mit synthetischen TEM-Aufnahmen (D-F) und korrespondierenden FFTs (G-I)*

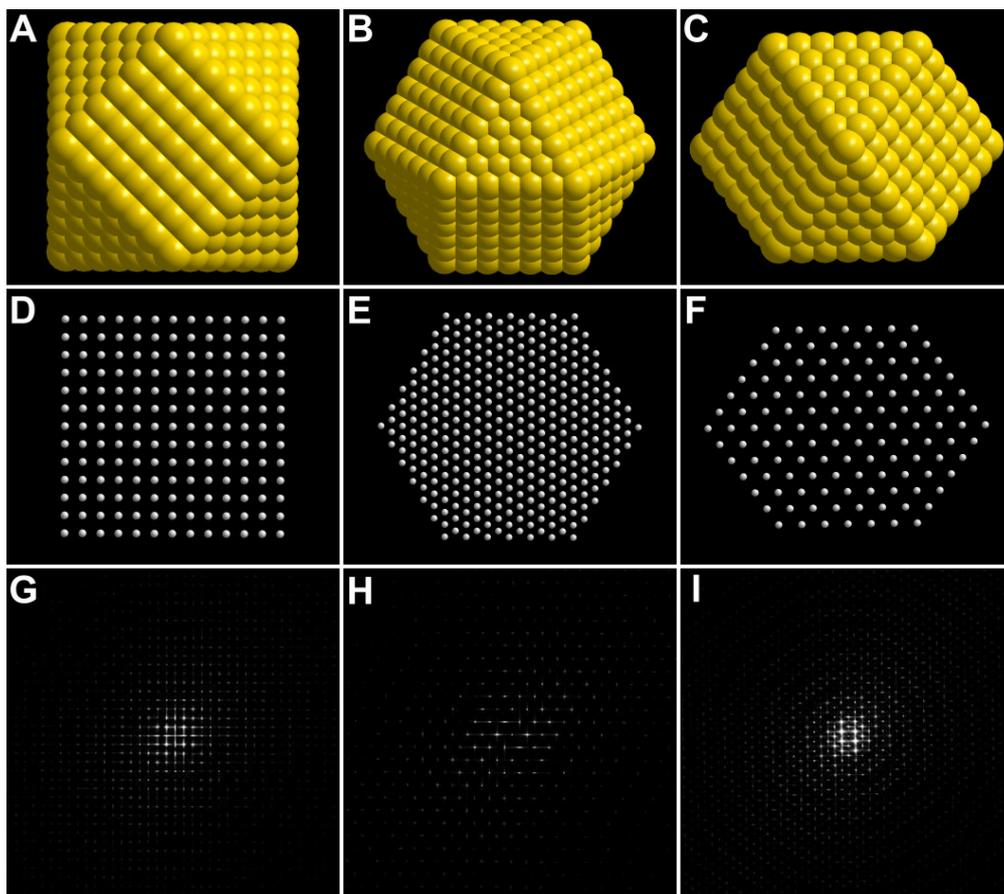


Abbildung 4.7.: Kuboktaedrische Nanopartikel in unterschiedlicher Orientierung (A-C) mit synthetischen TEM-Aufnahmen (D-F) und korrespondierenden FFTs (G-I)

bestimmt werden. Für eine gleiche Orientierung sind die Beugungsbilder von (abgestumpften) Würfeln, Kuboktaedern oder Oktaedern nicht zu unterscheiden. Eine eindeutige Identifizierung der Struktur ist nur anhand zusätzlicher Informationen wie Projektions- oder Oberflächenaufnahmen, also TEM- oder SEM-Aufnahmen möglich.

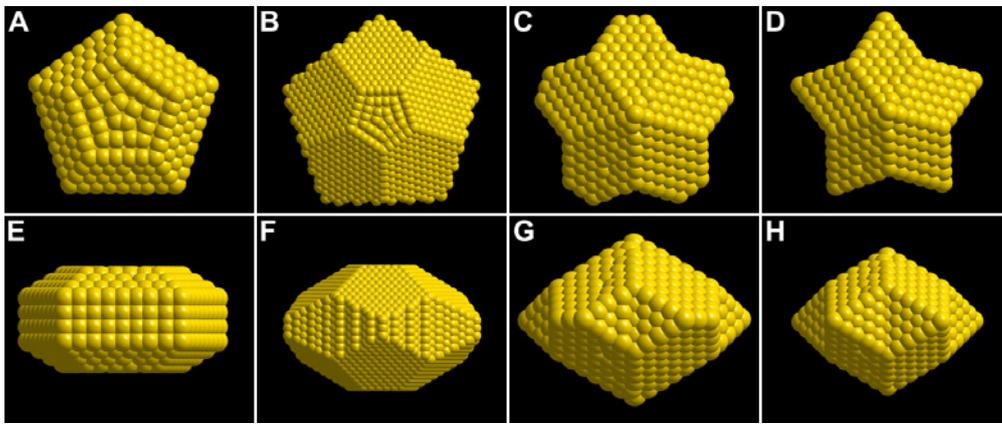


Abbildung 4.8.: Verschiedene Formen von abgestumpften Dekaedern: flacher Dekaeder, abgestumpfter Dekaeder nach Ma,^[106] Marks-Dekaeder (C, G) und Stern-Dekaeder (D, H)

Dekaedrische Nanopartikel Dekaedere sind Beispiele für mehrfach verzwilligte Nanopartikel.^[91,104] Wie bereits beschrieben, kann ein Dekaeder aus fünf Tetraedern konstruiert werden, die jeweils um 72° um den Mittelpunkt des Dekaeders gedreht sind. Der Winkel zwischen zwei $\{111\}$ -Flächen, und damit der Winkel zwischen Tetraederseitenflächen beträgt jedoch nur $70,53^\circ$. Somit ergibt sich eine Lücke von $7,35^\circ$ in einem von Tetraedern gebildeten Dekaeder. Diese Lücke wird von einem realen Kristall ausgeglichen, was zu einer Spannung des Kristallgitters führt. Diese Gitterspannung kann berechnet oder experimentell über tomographische Methoden im Elektronenmikroskop gemessen werden.^[157]

Es sind einige verschiedene abgestumpfte Formen von dekaedrischen Partikeln bekannt, die abhängig von der Partikelgröße oder den Wachstumsbedingungen auftreten.^[90] Beispiele für diese Formen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die bekannteste Form ist der Marks-Dekaeder^[158] (Abb. 4.8C und G). Diese Form

hat zusätzliche $\{111\}$ -Flächen anstelle der Ecken. Wenn die Abstumpfung stärker ausgeprägt ist, ergibt sich ein Stern-Dekaeder (Abb. 4.8D und H). Diese beiden Formen sind sich sehr ähnlich und daher nur schwer zu unterscheiden.

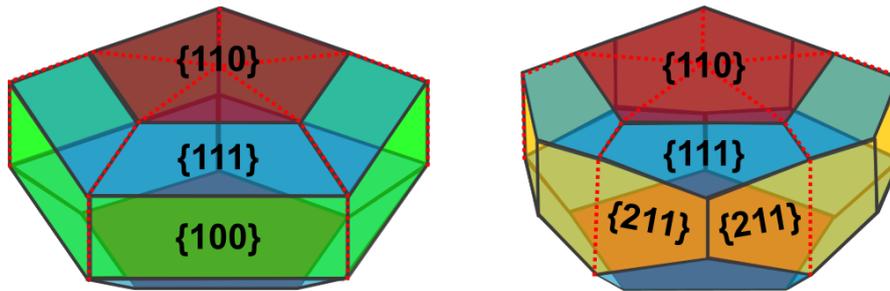


Abbildung 4.9.: Zwei verschiedene abgestumpfte Dekaedern. Die Flächen der Dekaedern sind indiziert, gleiche Orientierungen sind in der gleichen Farbe dargestellt. Die roten gestrichelten Linien entsprechen den Zwillingsgrenzen, für den linken Dekaedern verlaufen diese durch die Eckpunkte, für den rechten mittig durch die Seitenflächen.

Durch Abstumpfen der Kanten senkrecht zur fünfzähligen Achse werden Flächen mit einer neuen Orientierung generiert. Diese Form der verlängerten pentagonalen Bipyramide tritt bei stabförmigen Nanopartikeln auf. Die Seitenflächen haben eine $\{100\}$ -Orientierung, die Pyramiden an den Ende des Stabes haben analog zu den regulären Dekaedern $\{111\}$ -Orientierung. In den Abbildungen 4.8 A und E ist ein Beispiel für die verlängerte pentagonale Bipyramide mit abgestumpften Spitzen dargestellt. Von Yanyun Ma et al.^[106] wird eine weitere Form eines abgestumpften Dekaeders postuliert. Bei dieser Form sollen die Zwillingsgrenzen nicht entlang der Ecken verlaufen, wie es bei den anderen vorgestellten Dekaedern der Fall ist, sondern mittig durch die Seitenflächen. Eine solche Konstruktion ist in den Abbildungen 4.8B und F dargestellt. Die Seitenflächen werden von Ma als $\{110\}$ -Flächen indiziert. Die hier dargestellte Konstruktion dieses abgestumpften Dekaeders zeigt, dass eine solche Form theoretisch möglich ist, jedoch wurden die Seitenflächen nicht als $\{110\}$ -Flächen identifiziert. In Abbildung 4.9 ist diese Form des Dekaeders im Vergleich zur flachen abgestumpften Form dargestellt, da der „Ma-Dekaedern“ eine ähnliche Form haben soll. Um dies zu erreichen, müssen die neuen Seitenflächen senkrecht zu den ursprünglichen Seitenflächen des Dekaeders stehen. Zusätzlich sollen die Seitenflächen senkrecht zu der neuen Fläche auf der Ober- und Unterseite

des abgestumpften Dekaeders sein. Für die vorgeschlagenen Orientierungen von $\{110\}$ oder $\{211\}$ ist dies rechnerisch möglich, da sich in beiden Fällen Paare von Ebenen finden lassen, die einen 90° -Winkel ausbilden. Um zu bestimmen, welche Indizierung die wahrscheinlichere ist, sind daher weitere Überlegungen nötig.

Die $\{110\}$ -Flächen an der Spitze des abgestumpften Dekaeders entstehen durch Abstumpfen einer Tetraederecke senkrecht zu einer Kante (in diesem Fall senkrecht zur fünfzähligen Drehachse). An der Seite ist dies jedoch nicht möglich, da es keine Fläche gibt, die gleichzeitig senkrecht zur oberen und unteren Kante des Dekaeders ist. Wenn an der Seite senkrecht zur oberen und unteren Kante geschnitten wird, ergeben sich zwei $\{110\}$ -Flächen, die sich in einem Winkel von 60° treffen und somit eine konkave Seitenfläche bilden. Da jedoch ebene Seitenflächen postuliert wurden, können diese keine $\{110\}$ -Orientierung haben. Eine $\{211\}$ -Orientierung der Seitenflächen erfüllt genau diese Kriterien, sodass dies die wahrscheinlichere Lösung ist. Die Form dieser $\{211\}$ -Flächen ist zudem deutlich erkennbar verzerrt hexagonal und nicht rechteckig, wie von Ma beschrieben.

Dekaedrische Nanopartikel sind hauptsächlich in zwei verschiedenen Orientierungen zu finden, entlang der fünfzähligen oder zweizähligen Drehachse. Diese Orientierungen und die korrespondierenden Projektionen und FFTs sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Zusätzlich zum regulären Dekaeder in der fünfzähligen (A, D, G) und zweizähligen (B, D, H) Orientierung ist ein stabförmiger Partikel in Form einer verlängerten pentagonalen Bipyramide (C, F, I) in der zweizähligen Orientierung dargestellt. Auch bei diesen Formen lassen sich die Symmetrien der Orientierung in den FFTs wiederfinden. Aus diesen wird zudem deutlich, dass die Struktur verzwilligt ist, da sich viele dicht beieinander liegende Reflexe beobachten lassen, was ein typischer Hinweis für verzwilligte Strukturen ist. Eine Abstumpfung der Dekaeder hat kaum Einfluss auf das Aussehen der Beugungsbilder oder FFTs. Es ist daher nur möglich über TEM- oder SEM-Aufnahmen die konkrete Form der Nanopartikel zu bestimmen.

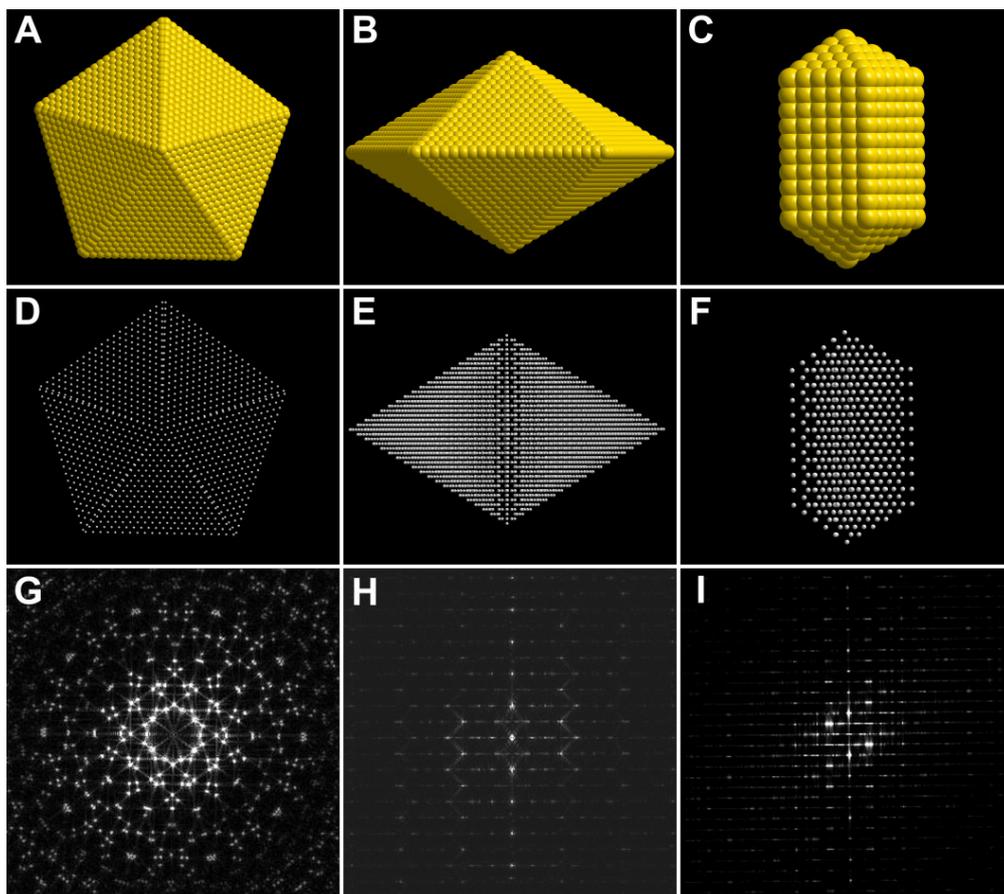


Abbildung 4.10.: *Dekaedrische Nanopartikel in unterschiedlicher Orientierung (A-C) mit synthetischen TEM-Aufnahmen (D-F) und korrespondierenden FFTs (G-I)*

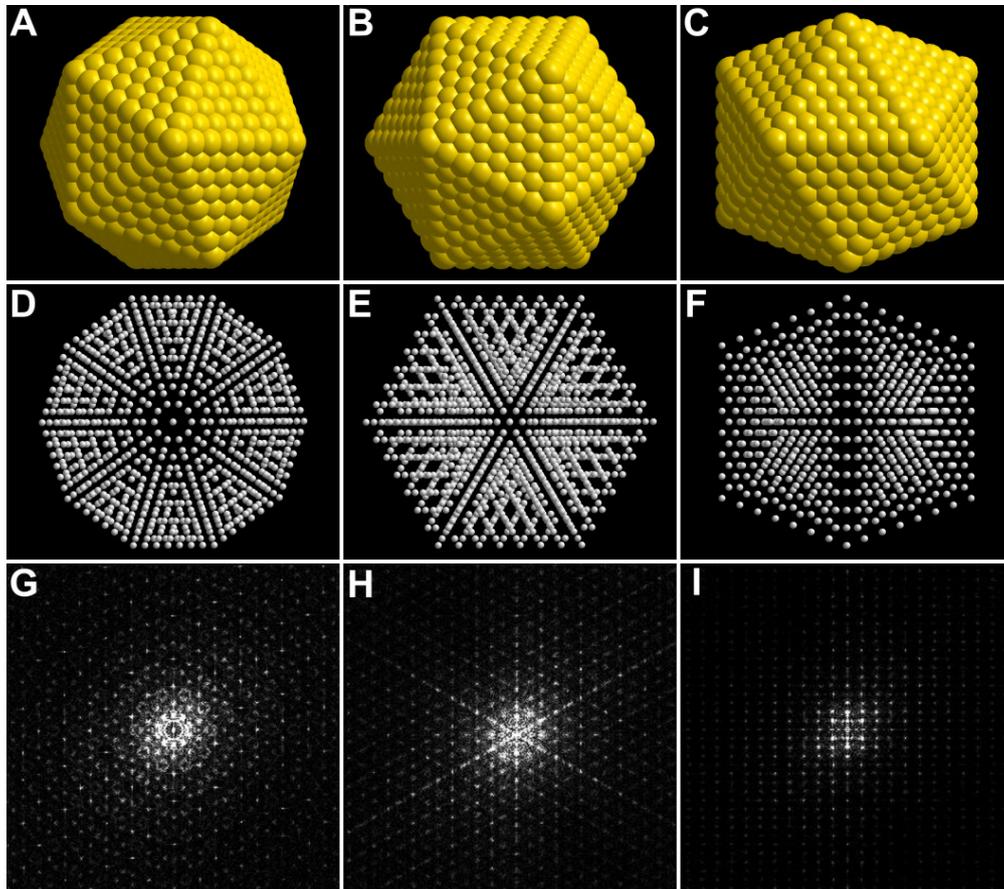


Abbildung 4.11.: *Icosaedrische Nanopartikel in unterschiedlicher Orientierung (A-C) mit synthetischen TEM-Aufnahmen (D-F) und korrespondierenden FFTs (G-I)*

Icosaedrische Nanopartikel Der Icosaeder ist ein mehrfach verzwilligter Partikel, der sich aus 20 Tetraedern zusammensetzt. Wie beim Dekaeder beschrieben, kommt es auch beim Icosaeder zu großen Spannungen innerhalb des Kristallgitters, damit die Lücke von $7,35^\circ$ ausgeglichen werden kann. Durch diese Spannungen können Versetzungen und andere Gitterdefekte auftreten, die einen Einfluss auf den Kontrast in TEM-Aufnahmen haben.^[92] Für Icosaeder sind drei unterschiedliche Orientierungen bekannt, entlang der fünfzähligen, dreizähligen oder zweizähligen Drehachse. In Abbildung 4.11 sind für diese drei Orientierungen die zweidimensionalen Projektionen und korrespondierenden FFTs dargestellt, die die charakteristischen Symmetrien der jeweiligen Orientierung zeigen. Auch in den Beugungsbildern

der ikosaedrischen Partikel sind dicht beieinander liegende Reflexe zu erkennen, die typisch für verzwilligte Strukturen sind. Ikosaedrische Nanopartikel lassen sich wegen ihrer charakteristischen Symmetrie gut anhand von TEM-Aufnahmen und Beugungsbildern von den anderen Partikelformen unterscheiden.

4.2.2.2. Experimentelle Ergebnisse

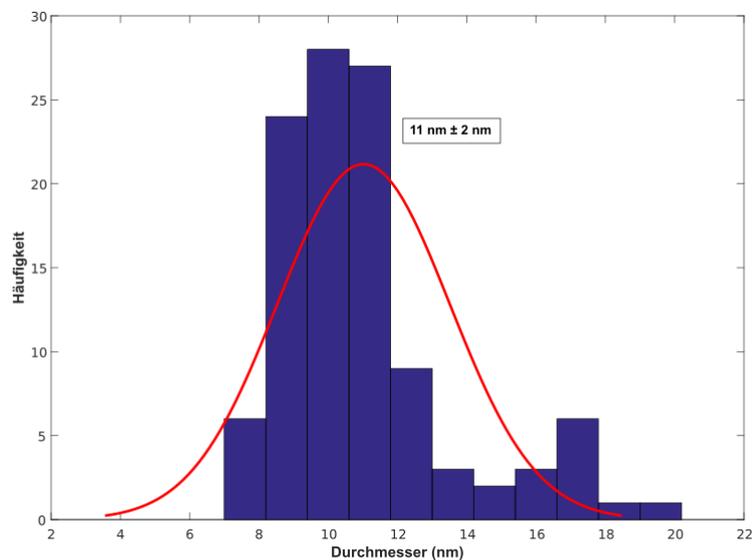


Abbildung 4.12.: Partikelgrößenverteilung der Gold-Nanopartikel: Histogramm und normierte Größenverteilung. Die Gold-Nanopartikel haben eine durchschnittliche Größe von 11 nm.

Die Gold-Partikel wurden in wässriger Lösung mit Citrat als Reduktionsmittel und PVP als Stabilisator hergestellt. Die Präparation für die Elektronenmikroskopie erfolgte analog zu den Platin-Partikeln nach der „Drei-Tropfen-Methode“, um Rückstände der Reduktionsmittel und Stabilisatoren zu entfernen. Die Analyse der Partikelgröße ergibt eine durchschnittliche Größe von 11 nm, wie in Abbildung 4.12 dargestellt.

Die Form der Partikel ist nicht einheitlich, es lassen sich verschiedene Formen beobachten, wie in Abbildung 4.13 dargestellt. Neben einkristallinen Partikeln

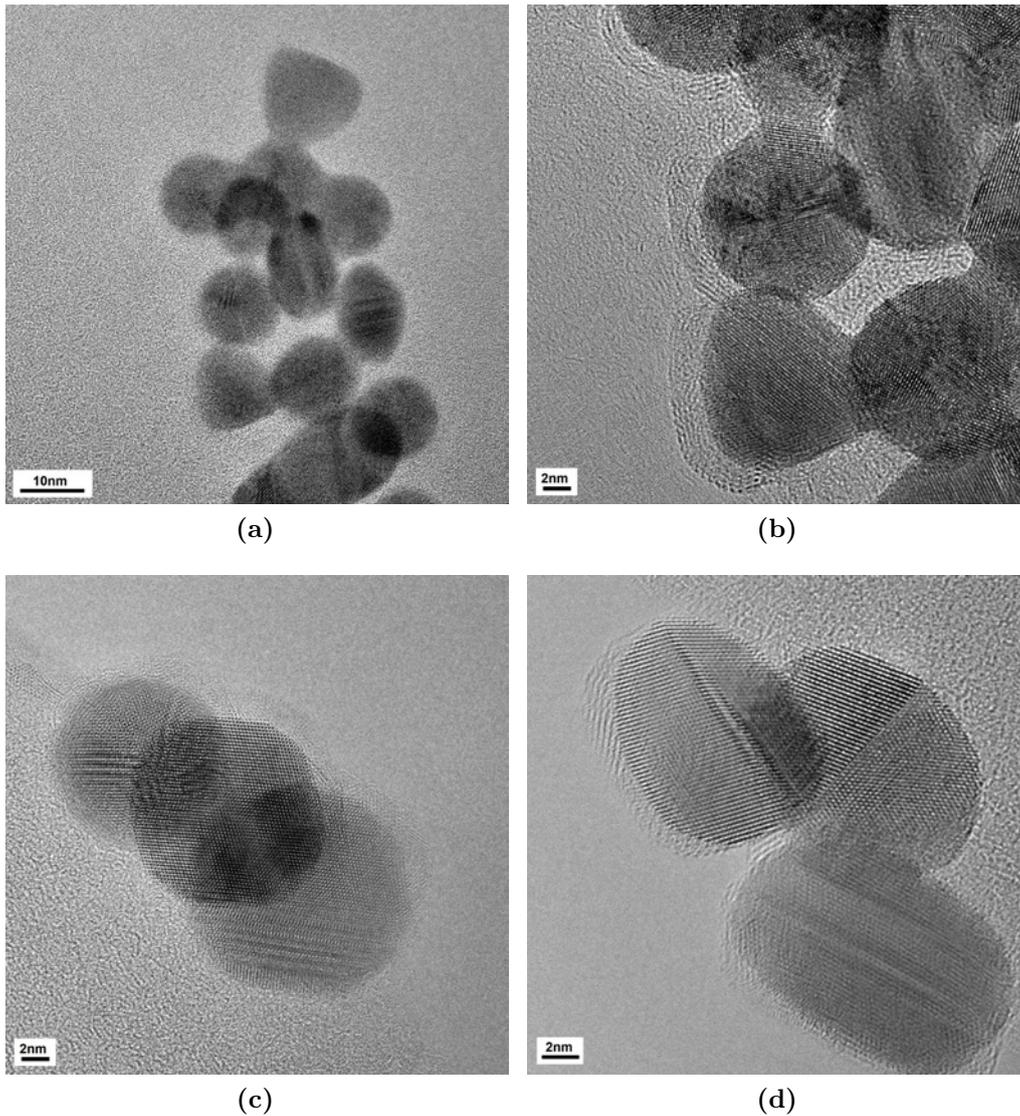


Abbildung 4.13.: TEM-Aufnahmen von Gold-Nanopartikeln. Die Partikel bilden viele unterschiedliche einkristalline oder verzwilligte Formen aus. In den Aufnahmen lassen sich gut Gitterfehler wie Stapelfehler und Zwillingsgrenzen erkennen.

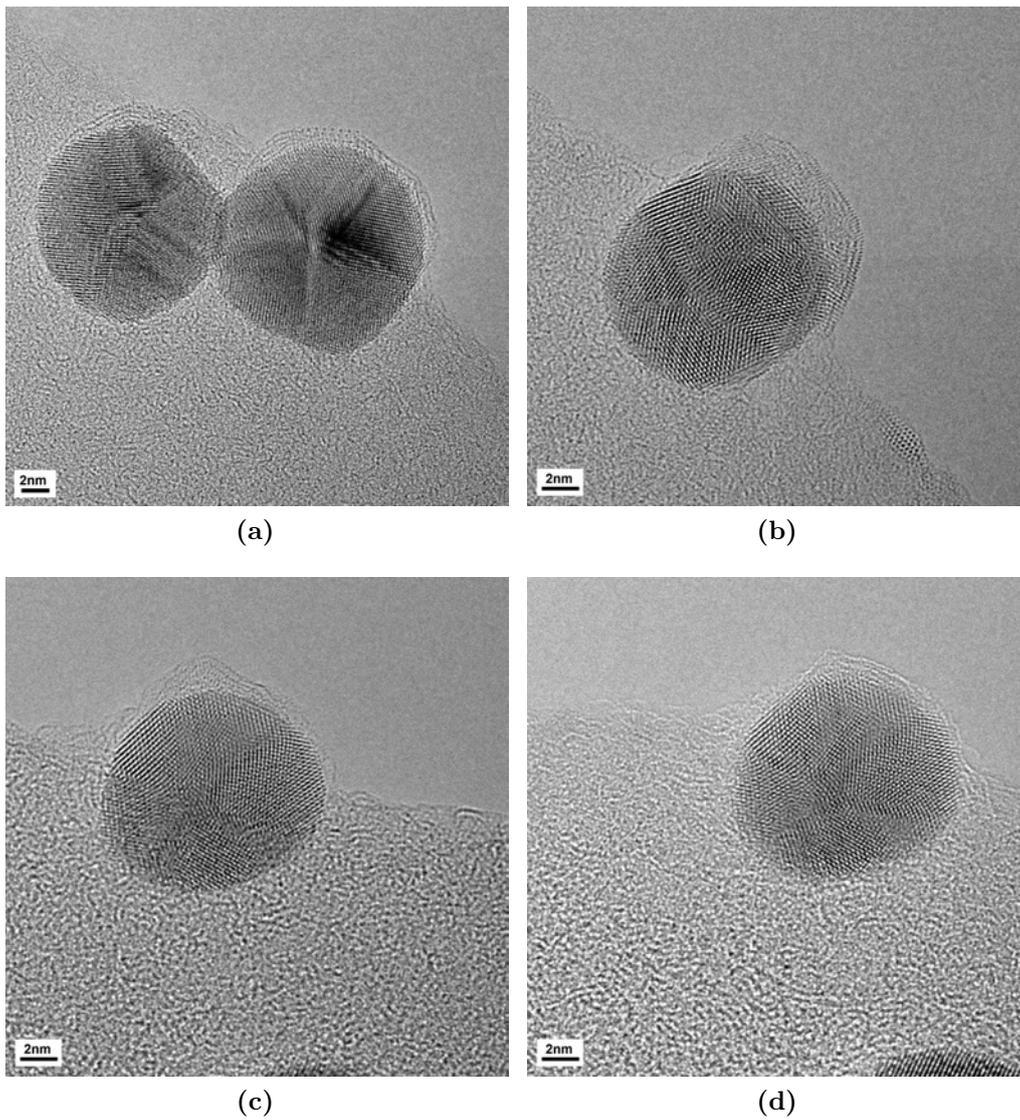


Abbildung 4.14.: TEM-Aufnahmen von verzwilligten Au-Partikeln. In den Aufnahmen sind gut die fünfzählige Symmetrie und die Zwillingsgrenzen zu erkennen. Die dargestellten Partikel haben die Form eines abgerundeten Dekaeders.

treten auch viele Zwillinge auf. In den atomar-aufgelösten TEM-Aufnahmen können die Zwillingsgrenzen gut identifiziert werden, wie beispielsweise in Abbildung 4.13 (b) und (c) zu sehen ist. In Abbildung 4.13 (d) ist neben einem Partikel mit einer Zwillingsgrenze auch ein Partikel mit Stapelfehler dargestellt. Unter den verzwilligten Partikeln lassen sich häufig Partikel mit einer fünfzähligen Symmetrie beobachten. Einige Beispiele für diese Partikel sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Fünfzählige Symmetrien treten sowohl bei Dekaedern als auch bei Ikosaedern auf. Die in Abbildung 4.14 dargestellten Partikeln zeigen deutliche Ähnlichkeit zu den Dekaedern, da fünf Facetten zu erkennen sind. Die äußeren Umrisse der Partikel lassen vermuten, dass es sich nicht um reguläre sondern um abgerundete Dekaeder handelt. Diese Vermutung könnte mit Aufnahmen der Partikeloberfläche bestätigt werden, die weitere Informationen über die Struktur der Partikel geben. Ein Versuch die Oberfläche der Partikel abzubilden war jedoch nicht erfolgreich, da es Probleme mit Kontaminationen gab. Die Ursache der Kontaminationen könnten verbleibende Reste der Stabilisatoren oder Lösungsmittel sein, die durch die Präparationsmethode nicht entfernt werden konnten. Für die TEM-Analysen waren die Rückstände nicht störend, jedoch sind auch hier einige Partikel mit einer dünnen Hülle zu erkennen, wie beispielsweise in Abbildung 4.13 (b) und (d) zu sehen ist. Für die Abbildung der Oberfläche müsste die Präparationsmethode so angepasst werden, dass die Stabilisatoren und anderen Rückstände restlos entfernt werden können, ohne dass es zur Agglomeration der Partikel kommt.

Die beobachteten einkristallinen Partikel wurden mit Beugungsmethoden weitergehend untersucht. In Abbildung 4.15 sind TEM-Aufnahmen und die korrespondierenden FFTs von zwei einkristallinen Partikeln dargestellt. Die TEM-Aufnahmen zeigen die kristalline Struktur beider Partikel ohne erkennbare Gitterdefekte. Die Orientierungen der Partikel konnten gut aus den Symmetrien der FFTs bestimmt werden. Der sphärische Partikel (4.15 (a)) ist entlang der [110]-Zonenachse orientiert. Das korrespondierende FFT zeigt eine zweizählige Symmetrie und zwischen benachbarten Reflexen können Winkel von ungefähr 54° und 70° gemessen werden.

Die Berechnung von FFTs aus hochaufgelösten TEM-Aufnahmen ist eine gängige Methode um Beugungsinformationen über kristalline Proben zu erhalten, da FFTs

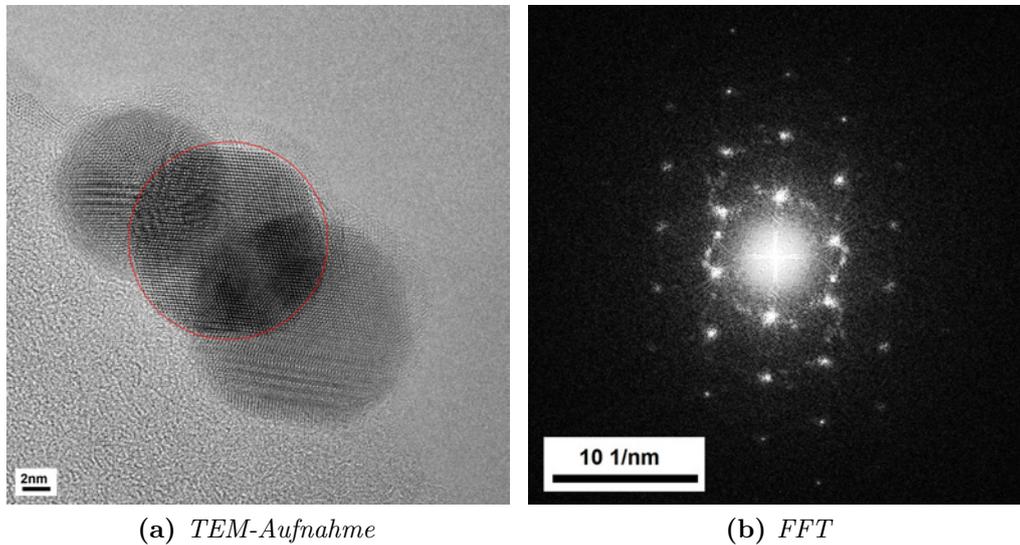


Abbildung 4.15.: TEM-Aufnahme (a) und FFT (b) von Au-Partikeln. Der markierte sphärische Partikel (a) ist entlang der [110]-Zonenachse orientiert. Im FFT (b) ist eine zweizählige Symmetrie zu erkennen, die Winkel zwischen benachbarten Reflexen betragen $54,74^\circ$ bzw. $70,53^\circ$.

und „echte“ Beugungsbilder ähnliche Informationen enthalten. Real-aufgenommene Beugungsbilder können jedoch aussagekräftiger sein, da diese Informationen über das gesamte untersuchte Volumen enthalten und nicht nur aus einer (feinen) Fokusebene. Für Partikel wie die hier vorgestellten Gold-Nanopartikel ist die Aufnahme von Feinbereichsbeugungsbildern recht anspruchsvoll. Problematisch ist dabei vor allem die Größe der gebeugten Fläche, die von der Größe der Feinbereichsblende beeinflusst wird, und kaum kleiner als 200 nm im Durchmesser ist. Aus diesem Grund können nur Partikel untersucht werden, die sich weit genug von anderen Partikeln entfernt befinden. Zusätzlich sollten die Partikel entlang einer Zonenachse orientiert sein, oder entsprechend orientiert werden, damit geeignete Beugungsbilder aufgenommen werden können. Das exakte Orientieren der Partikel durch Kippen des Goniometers und des Halters ist für kleine Partikel technisch schwierig umzusetzen, daher kann es einfacher sein, zufällig korrekt orientierte Partikel zu finden. Diese Partikel sind jedoch häufig nur nahezu entlang einer Zonenachse orientiert, sodass das Kippen meist nicht umgangen werden kann, um ein exaktes Zonenachsen-Beugungsbild zu erhalten.

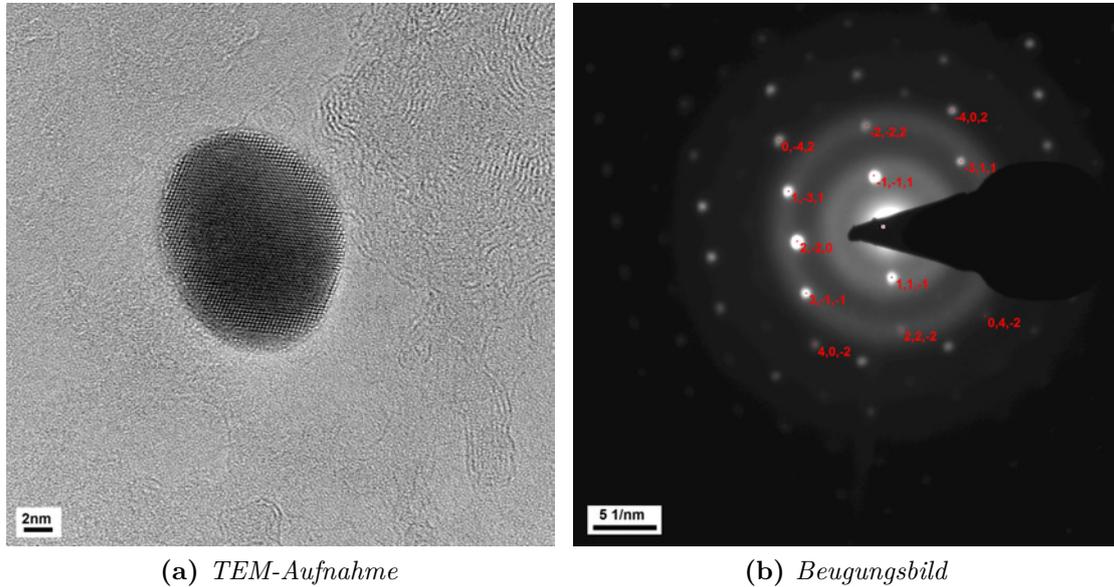


Abbildung 4.16.: TEM-Aufnahme und Beugungsbild eines Au-Partikels. Der dargestellte Partikel ist entlang der [112]-Zonenachse orientiert. Die gemessenen Netzebenenabstände und Winkel sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tabelle 4.1.: Gemessene Netzebenenabstände und Winkel für das Beugungsbild der [112]-Zonenachse des Gold-Nanopartikels aus Abbildung 4.16.

h	k	l	d_{hkl} (nm)	Winkel zu 1 (°)	d_{Au} (nm)
1	1	-1	0,2420	0	0,2354
3	-1	-1	0,1234	58,6	0,1229
2	-2	0	0,1439	89,8	0,1442
1	-3	1	0,1241	120,3	0,1229
-1	-1	1	0,2390	179,2	0,2354
-3	1	1	0,1228	120,8	0,1229
0	-4	2	0,0922	139,6	0,0912
-2	-2	2	0,1211	179,7	0,1177
-4	0	2	0,0923	140,1	0,0912
4	0	-2	0,0916	39,3	0,0912
2	2	-2	0,1196	0,3	0,1177
0	4	-2	0,0925	39,1	0,0912

Ein Beispiel für ein aufgenommenes Feinbereichsbeugungsbild eines Gold-Partikels ist in Abbildung 4.16 zu sehen. Die Symmetrie des Beugungsbildes lässt auf eine Orientierung entlang der [112]-Achse schließen. Auch die gemessenen Abstände und Winkel sprechen für eine Orientierung entlang dieser Achse. In Tabelle 4.16 sind die gemessenen Abstände und Winkel für die indizierten Reflexe aufgeführt. Die Indizierung der Reflexe erfolgte durch Vergleich des experimentellen Beugungsbildes mit einem Standardbeugungsbild.^[10,159] Verglichen mit den theoretischen Abständen für einen Gold-Kristall zeigen sich nur geringe Abweichungen für die experimentellen Werte.

4.2.3. Gold-Platin Core-Shell-Partikel

4.2.3.1. Core-Shell-Partikel - Reduktion mit Citrat

Bimetallische Partikel zeigen deutlich komplexere Strukturen als monometallische. Neben unterschiedlichen Formen sind auch verschiedene Elementverteilungen innerhalb der Partikel möglich, wie Legierungen oder eine Core-Shell-Struktur. Die Gleichgewichtsstruktur der bimetalischen Partikel hängt von vielen verschiedenen Parametern wie beispielsweise der Reaktionstemperatur, dem stöchiometrischen Verhältnis, dem Atomdurchmesser der verwendeten Elemente und der Oberflächenenergie ab.^[160] Das Abstimmen der Reaktionsbedingungen, damit selektiv eine bestimmte Partikelform gebildet wird, ist für bimetalische Partikel deutlich komplexer als für monometallische.

Die Synthese der hier untersuchten Gold-Platin Core-Shell-Partikel erfolgte nach der „seeded-growth“-Methode in wässriger Lösung. Als Reduktionsmittel wurde Natriumcitrat und als Stabilisator PVP verwendet. Für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden die Au@Pt-Partikel wie die Platin- und Gold-Partikel nach der Drei-Tropfen-Methode präpariert.

Die Form der Au@Pt Core-Shell-Partikel unterscheidet sich nicht von der Form der Gold-Nanopartikel. Wie in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.17 zu erkennen ist, finden sich viele der bei Gold-Partikeln beobachteten Formen bei Au@Pt wieder.

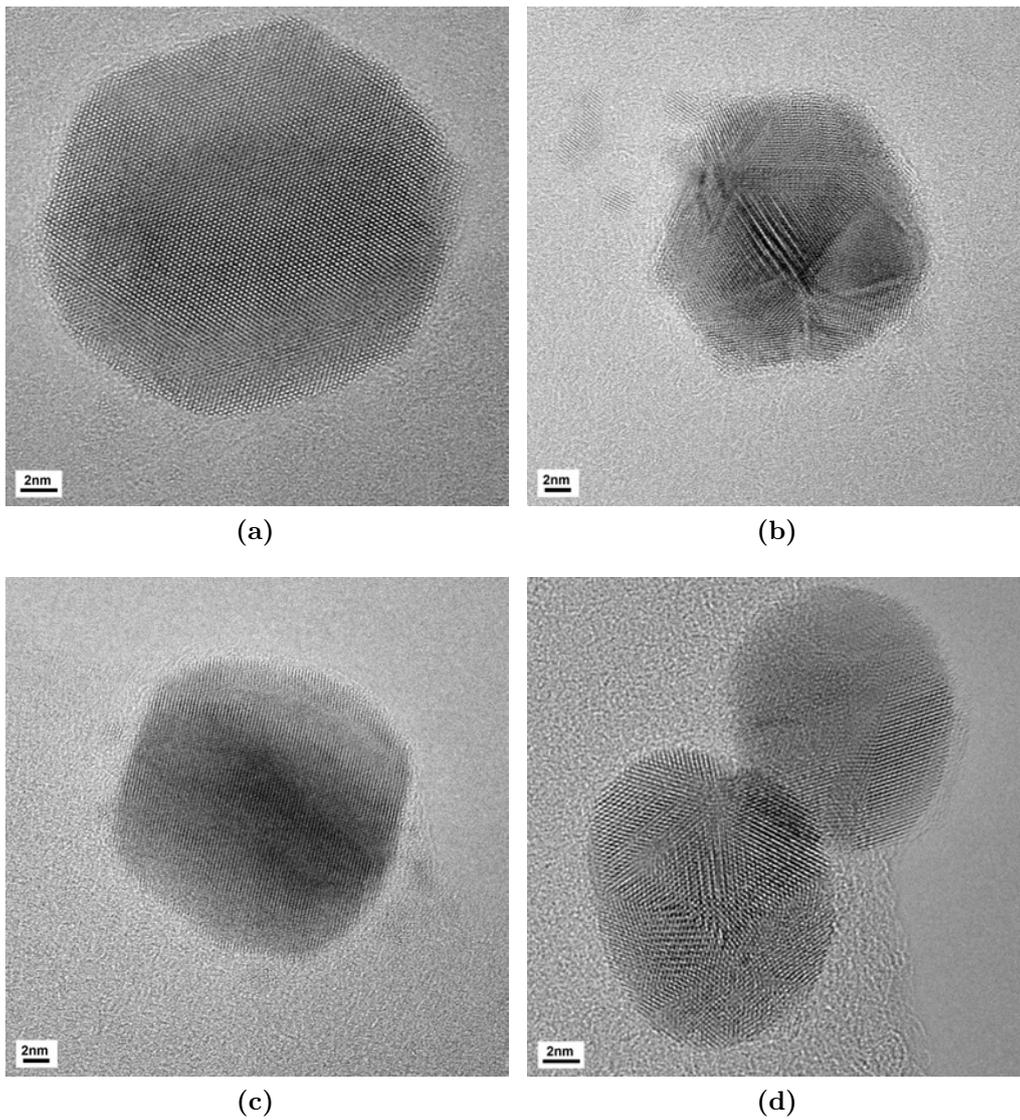


Abbildung 4.17.: TEM-Aufnahmen von einkristallinen und verzwilligten Au@Pt-Nanopartikeln. Die etwa 19 nm großen Partikel zeigen ähnliche Formen wie die reinen Gold-Nanopartikel.

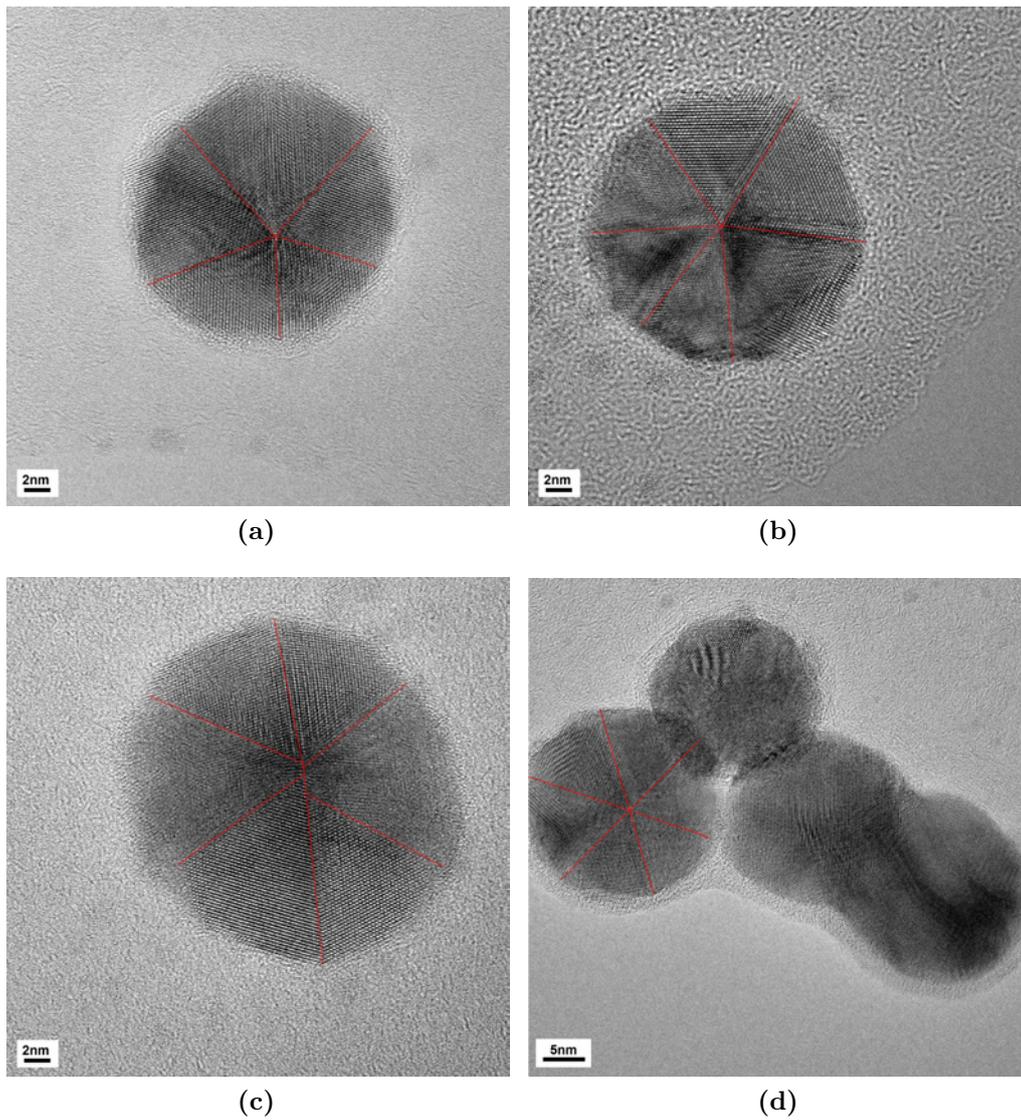


Abbildung 4.18.: TEM-Aufnahmen von verzwilligten Au@Pt-Nanopartikeln. Die Partikel zeigen fünfzählige (a) und sechszählige Symmetrie (b-d), die typisch für dekaedrische oder ikosaedrische Partikel ist.

Neben einkristallinen Strukturen lassen sich auch bei den Au@Pt-Partikeln die für Gold typischen mehrfach verzwilligten Partikel beobachten. Bei den verzwilligten Partikeln treten, wie in Abbildung 4.18 dargestellt, fünf- und sechszählige Symmetrien auf, die für eine dekaedrische bzw. ikosaedrische Form sprechen.

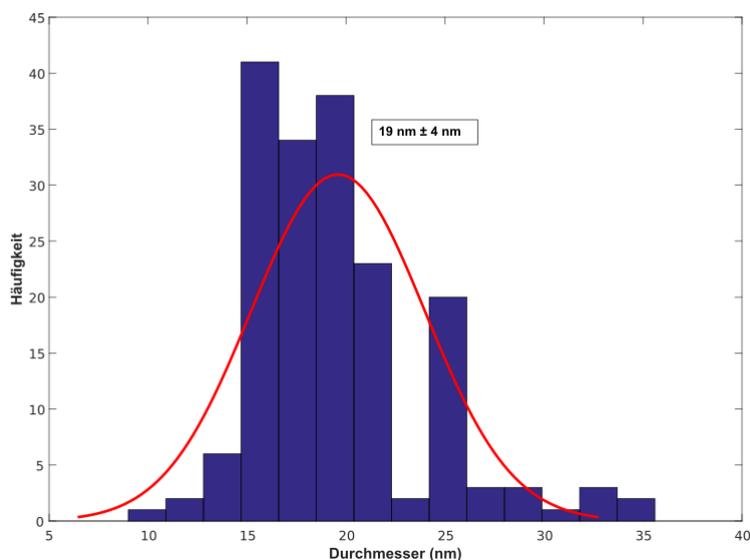


Abbildung 4.19.: Partikelgrößenverteilung der Au@Pt-Nanopartikel, die mit Citrat reduziert wurden. Die mittlere Partikelgröße beträgt 19 nm. Neben dem Histogramm ist in rot die normierte Verteilungsfunktionen der Partikelgröße dargestellt.

Die Untersuchung der Partikelgrößenverteilung, dargestellt in Abbildung 4.19 ergibt eine mittlere Partikelgröße von $19 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ für die mit Citrat reduzierten Au@Pt-Partikel. Neben Partikeln mit dieser Größe lassen sich auch einige deutlich größere Partikel beobachten, wie beispielhaft in Abbildung 4.20 dargestellt. Es ist nicht auszuschließen, dass diese Aggregate aus kleineren Partikeln entstanden sind, die während der Präparation agglomeriert sind, da der Stabilisator entfernt wurde.

Die Verteilung von Gold und Platin innerhalb der Partikel lässt sich über eine EDX-Analyse untersuchen. Mithilfe von Elementverteilungsbildern lässt gut zwischen einer Core-Shell-Struktur oder einer Legierung unterscheiden, da die Struktur direkt sichtbar wird. Die Abbildungen 4.21 und 4.22 zeigen deutlich den Aufbau der Partikel aus einem Gold-Kern und einer Platin-Hülle. Damit konnte die erwartete

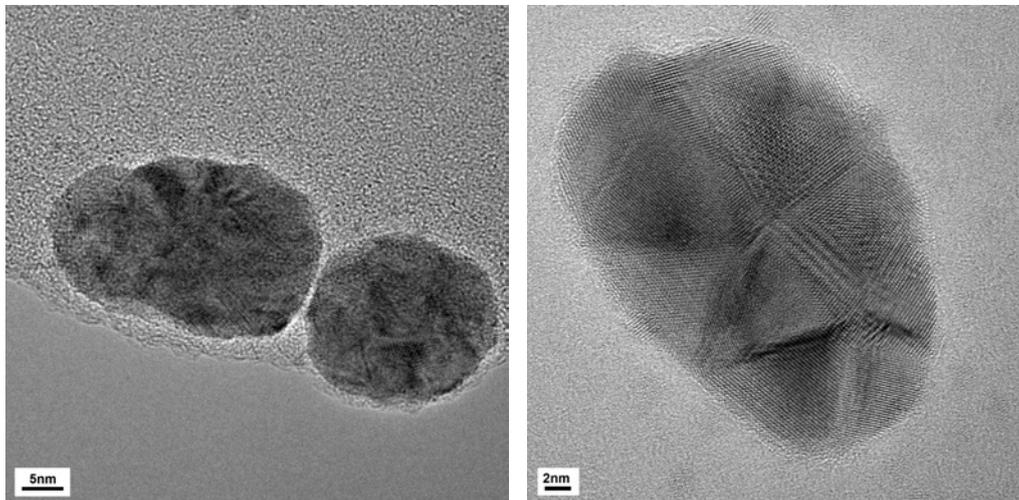


Abbildung 4.20.: TEM-Aufnahmen von Au@Pt-Nanopartikeln. Neben den einzelnen Partikeln sind auch einige deutlich größere Aggregate zu erkennen, die ähnliche Strukturen zeigen.

Core-Shell-Struktur bestätigt werden. Bei der EDX-Analyse wurden jedoch nur individuelle Nanopartikel charakterisiert, die nicht repräsentativ für die gesamte Probe sein müssen. Daher lässt sich nicht sagen, ob bei dem vorgestellten Syntheseweg ausschließlich Core-Shell-Partikel gebildet werden.

Die Ähnlichkeit der Au@Pt-Partikel zu den Au-Partikeln legt die Vermutung nahe, dass die Struktur des Gold-Kerns die Struktur der Core-Shell-Partikel bestimmt. Dies ist nicht verwunderlich, da bei der Synthese nach der „seeded-growth“-Methode zuerst reine Gold-Partikel hergestellt und in einem zweiten Schritt mit Platin umhüllt werden. Platin und Gold haben sehr ähnliche Atomradien und kristallisieren im gleichen kubischen Kristallsystem (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$). Die Gitterkonstanten sind mit 0,4078 nm für Gold und 0,3924 nm für Platin auch sehr ähnlich. Für Mischkristalle aus Gold und Platin wird daher ein fcc-Kristall mit einer Gitterkonstanten zwischen denen von Gold und Platin erwartet. Die Gitterkonstante einer binären Legierung kann nach der Vegardschen Regel als lineare Interpolation der Gitterkonstanten der reinen Elemente berechnet werden:^[161]

$$a_{AB} = x_A \cdot a_A + (1 - x_A) \cdot a_B \quad (4.1)$$

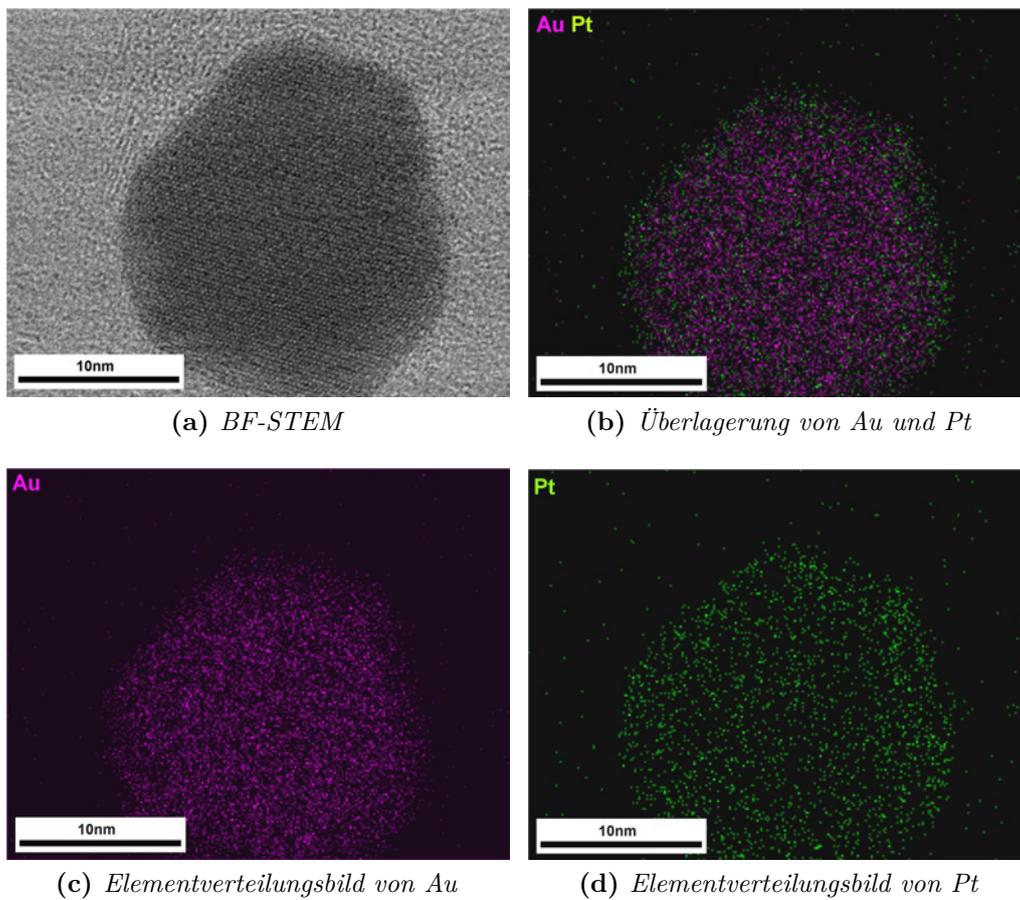


Abbildung 4.21.: *EDX-Analyse der mit Citrat reduzierten Au@Pt Core-Shell-Partikel. In den Elementverteilungsbildern ist deutlich die Core-Shell-Struktur der Partikel zu erkennen.*

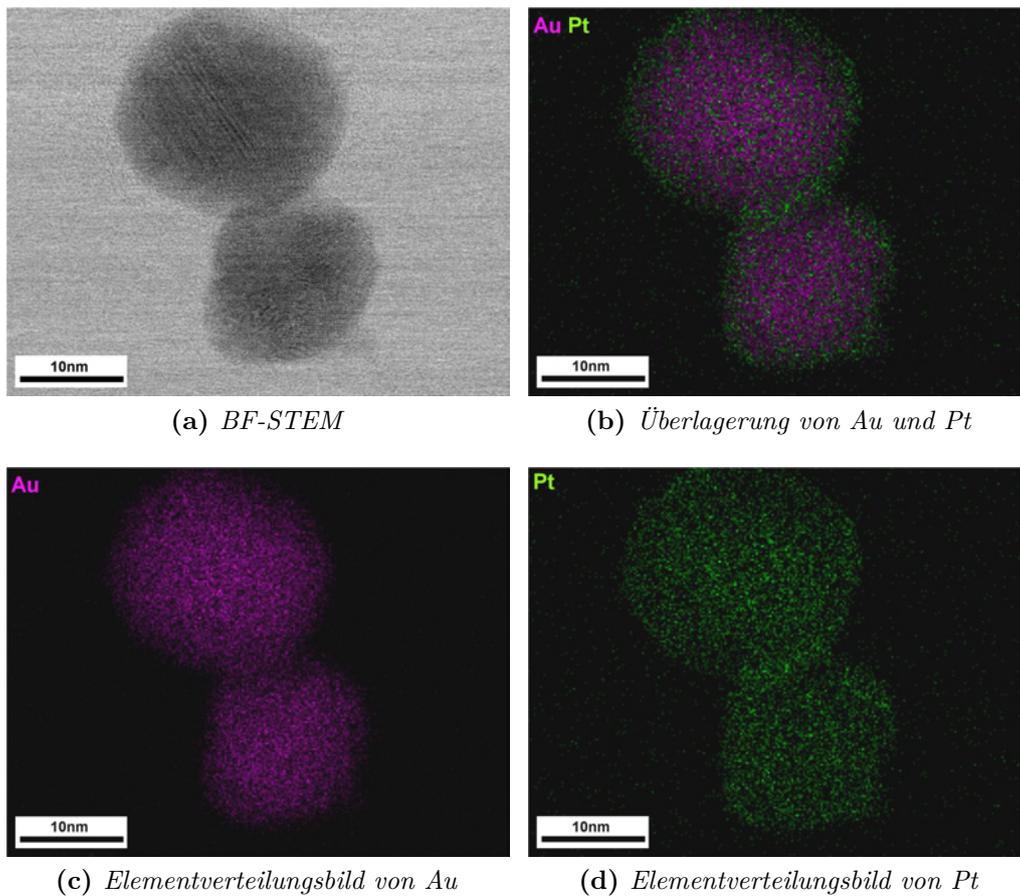


Abbildung 4.22.: *EDX-Analyse der mit Citrat reduzierten Au@Pt Core-Shell-Partikel. In den Elementverteilungsbildern ist deutlich die Core-Shell-Struktur der Partikel zu erkennen.*

Für Nanopartikel wurde gezeigt, dass die Vegardsche Regel nicht nur für Legierungen, sondern auch für Core-Shell-Partikel gelten kann.^[162] Mittels Simulationen konnte herausgefunden werden, dass es kaum Unterschiede zwischen der Gitterkonstanten für einen zufällig-geordneten Legierungspartikel und der für einen Core-Shell-Partikel mit einer vergleichbaren chemischen Zusammensetzung gibt. Jedoch zeigte sich auch, dass gerade bei Core-Shell-Partikeln mit einer dünnen Hülle die Menge des Hüllenelements unterschätzt wird.

Zur weitergehenden Analyse der Au@Pt-Partikel wurden deren Gitterkonstanten experimentell bestimmt, und mithilfe der Vegardschen Regel überprüft. Die Gitterkonstante a eines kubischen Kristalls hängt wie folgt mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} zusammen:^[163]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.2)$$

Durch Umstellen der Gleichung 4.2 ergibt sich:

$$a = \sqrt{d^2 (h^2 + k^2 + l^2)} \quad (4.3)$$

In diese Gleichung können nun die im Beugungsbild gemessenen Abstände für d_{hkl}

Tabelle 4.2.: Gemessene Netzebenenabstände und Winkel für das FFT der [110]-Zonenachse des Gold-Platin Core-Shell-Partikels aus Abbildung 4.23.

h	k	l	d (nm)	Winkel zu 1 (°)	a (nm)	d_{Au}(nm)	d_{Pt}(nm)
0	0	2	0,1984	0	0,3968	0,2039	0,1962
-1	1	1	0,2296	52,8	0,3977	0,2355	0,2266
-1	1	-1	0,2376	124,8	0,4115	0,2355	0,2266
0	0	-2	0,1990	179,9	0,3980	0,2039	0,1962
1	-1	-1	0,2303	126,9	0,3990	0,2355	0,2266
1	-1	1	0,2307	53,5	0,3996	0,2355	0,2266
-2	2	0	0,1445	88,8	0,4087	0,1442	0,1387
2	-2	0	0,1408	89,9	0,3982	0,1442	0,1387

mit den entsprechenden Miller-Indizes hkl der Reflexe eingesetzt werden. Anstatt die Abstände der Reflexe in Beugungsbildern zu messen, ist es auch möglich d_{hkl} aus berechneten FFTs zu bestimmen. In Abbildung 4.23 ist die TEM-Aufnahme eines einkristallinen Gold-Platin-Partikels und das aus der Abbildung berechnete

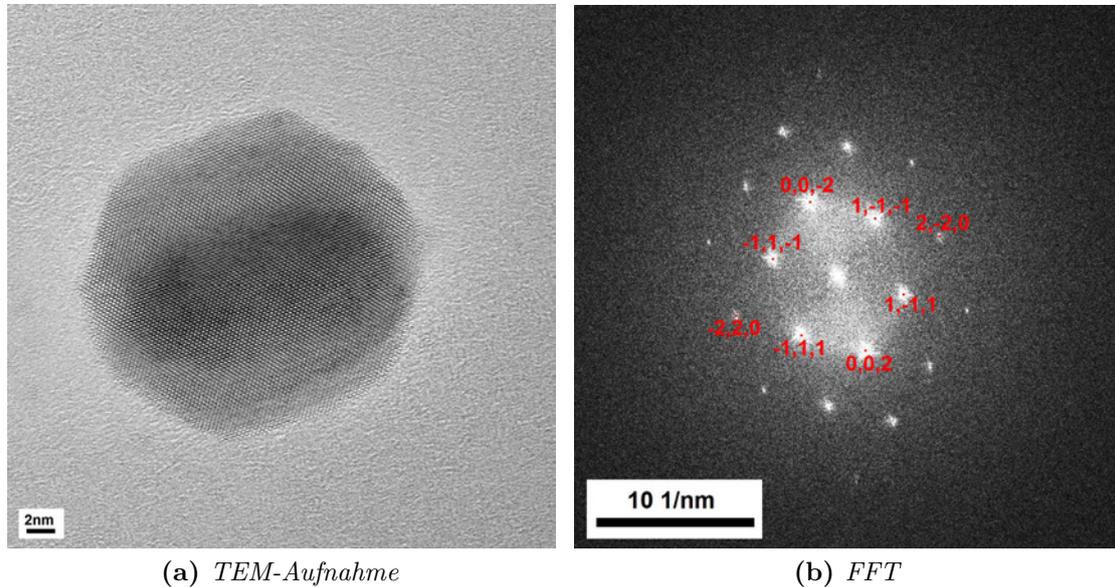


Abbildung 4.23.: TEM-Aufnahme und daraus berechnetes FFT eines einkristallinen Au@Pt Core-Shell-Partikels, der mit Citrat reduziert wurde. Der kuboktaedrische Partikel ist entlang der [110]-Zonenachse orientiert.

FFT dargestellt. Anhand der zweizähligen Symmetrie des FFT wurde eine [110]-Orientierung bestimmt und die Reflexe entsprechend indiziert. In Tabelle 4.2 sind die gemessenen Abstände und Winkel für die indizierten Reflexe und die berechnete Gitterkonstante aufgeführt. Zum Vergleich sind die Netzebenenabstände der entsprechenden Reflexe für reine Gold- und Platin-Kristalle angegeben.

Die Netzebenenabstände dieses Au@Pt-Partikels liegen wie erwartet zwischen den Abständen für Platin und Gold, ebenso wie die berechnete mittlere Gitterkonstante von 0,4012 nm. Wird dieser Wert in die Gleichung der Vegardschen Regel eingesetzt (Gl. 4.1), ergibt sich ein Anteil für Gold von $x_{Au} = 0,569$. Für zwei weitere mit Citrat reduzierte Partikel, ergeben sich ähnliche Ergebnisse. Der Partikel in Abbildung 4.24 ist entlang der [112]-Zonenachse orientiert. Für die gemessenen Abstände in Tabelle 4.3 konnte eine mittlere Gitterkonstante von 0,4056 nm berechnet werden. Nach der Vegardschen Regel ergibt sich daraus ein Gold-Anteil von $x_{Au} = 0,856$.

Der in Abbildung 4.25 dargestellte Partikel ist entlang der [110]-Achse orientiert. Die Reflexe im berechneten FFT wurde entsprechend indiziert. In Tabelle 4.4 sind

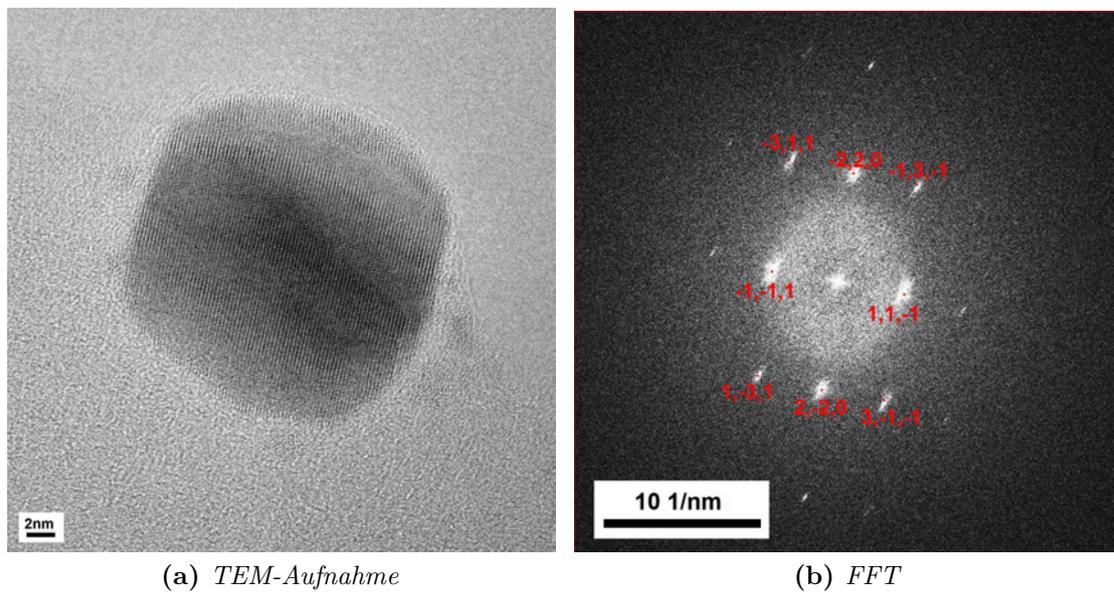


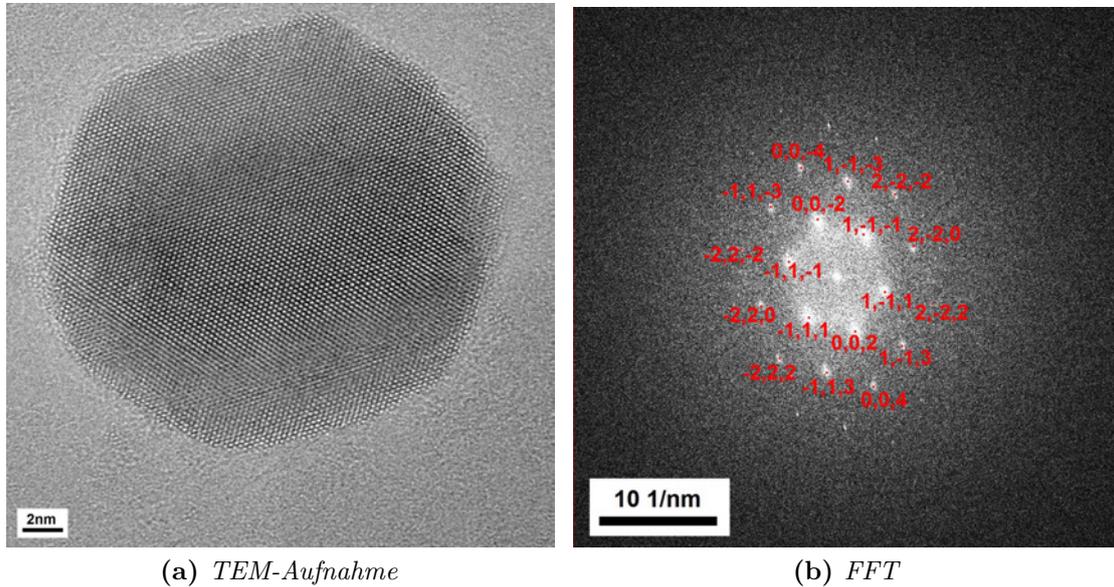
Abbildung 4.24.: TEM- und SAED-Aufnahmen eines einkristallinen Au@Pt Core-Shell-Partikels. Der kuboktaedrische Partikel ist entlang der [112]-Zonenachse orientiert.

Tabelle 4.3.: Gemessene Netzebenenabstände und Winkel für das FFT der [112]-Zonenachse des Gold-Platin Core-Shell-Partikels aus Abbildung 4.24.

h	k	l	d (nm)	Winkel zu 1 (°)	a (nm)	d _{Au} (nm)	d _{Pt} (nm)
2	-2	0	0,1401	0	0,3963	0,1442	0,1387
1	-3	1	0,1248	30,8	0,4139	0,1230	0,1183
-1	-1	1	0,2451	90,1	0,4245	0,2355	0,2266
-3	1	1	0,1197	150,4	0,3970	0,1230	0,1183
-2	2	0	0,1407	179,9	0,3980	0,1442	0,1387
-1	3	-1	0,1271	148,8	0,4215	0,1230	0,1183
1	1	-1	0,2307	90,6	0,3996	0,2355	0,2266
3	-1	-1	0,1188	29,3	0,3940	0,1230	0,1183

Tabelle 4.4.: Gemessene Netzebenenabstände und Winkel für das FFT der [110]-Zonenachse des Gold-Platin Core-Shell-Partikels aus Abbildung 4.25.

h	k	l	d (nm)	Winkel zu 1 (°)	a (nm)	d _{Au} (nm)	d _{Pt} (nm)
0	0	2	0,2008	0	0,4016	0,2039	0,1962
-1	1	1	0,2318	53,1	0,4015	0,2355	0,2266
-1	1	-1	0,2388	124,4	0,4136	0,2355	0,2266
0	0	-2	0,2029	179,9	0,4058	0,2039	0,1962
1	-1	-1	0,2296	122,6	0,3977	0,2355	0,2266
1	-1	1	0,2361	54,6	0,4089	0,2355	0,2266
0	0	4	0,1010	0	0,4040	0,1020	0,0981
-1	1	3	0,1201	24,6	0,3983	0,1230	0,1183
-2	2	2	0,1158	53,2	0,4011	0,1177	0,1133
-2	2	0	0,1446	88,2	0,4090	0,1442	0,1387
-2	2	-2	0,1191	124,9	0,4126	0,1177	0,1133
-1	1	-3	0,1228	154,9	0,4073	0,1230	0,1183
0	0	-4	0,1013	179,9	0,4052	0,1020	0,0981
1	-1	-3	0,1215	155,2	0,4030	0,1230	0,1183
2	-2	-2	0,1159	126,7	0,4015	0,1177	0,1133
2	-2	0	0,1446	91,7	0,4090	0,1442	0,1387
2	-2	2	0,1189	55,1	0,4119	0,1177	0,1133
1	-1	3	0,1224	24,9	0,4060	0,1230	0,1183



4.2.3.2. Core-Shell-Partikel - Reduktion mit Citrat und Natriumborhydrid

Ein alternativer Syntheseweg zur Herstellung von Au@Pt-Partikeln ist die Reduktion der Platin-Ionen mit Natriumborhydrid im Eisbad. So soll die Reaktionsgeschwindigkeit des Reduktionsschrittes verringert werden, damit neben Au@Pt-Partikeln auch kleine Pt-Nanopartikel entstehen. Die Synthese der Gold-Keime und die Präparation der Probe für die Elektronenmikroskopie erfolgt dabei wie bei den in Abschnitt 4.2.3.1 beschriebenen Core-Shell-Partikeln.

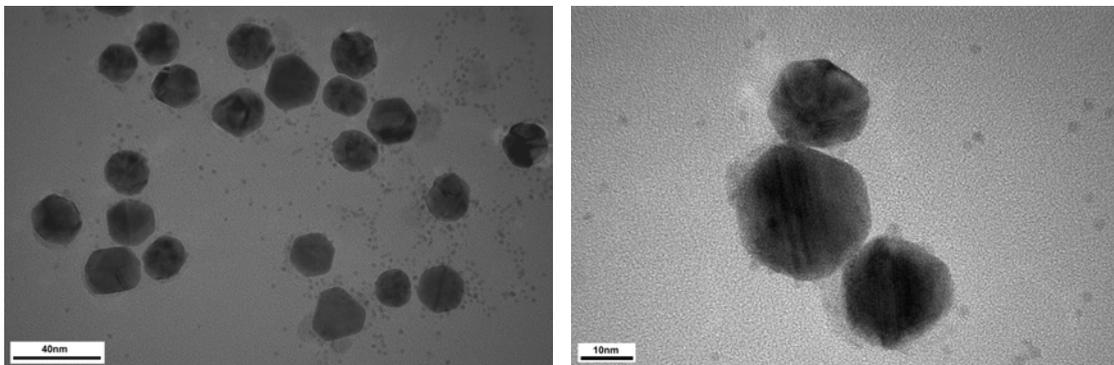


Abbildung 4.26.: TEM-Aufnahmen von Au@Pt mit Pt-Nanopartikeln. In den Übersichtsaufnahmen sind gut die verschiedenen Formen der Au@Pt Partikel zu erkennen. Neben den etwa 16 nm großen Partikeln sind auch viele kleinere (2 nm) Partikel zu erkennen (Mikroskop: Philips CM200 FEG).

In den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4.26 sind gut kleinere metallische Partikel neben größeren Au-Pt-Partikeln zu erkennen. Die größeren Nanopartikel zeigen ähnliche Formen, wie sie auch schon bei den Gold-Partikeln und den ausschließlich mit Citrat reduzierten Au@Pt-Partikeln beobachtet werden konnten. Neben einkristallinen Partikeln können auch bei den mit Natriumborhydrid reduzierten Partikeln mehrfach verzwilligte Partikel und Gitterfehler wie Stapelfehler identifiziert werden, wie in Abbildung 4.27 dargestellt.

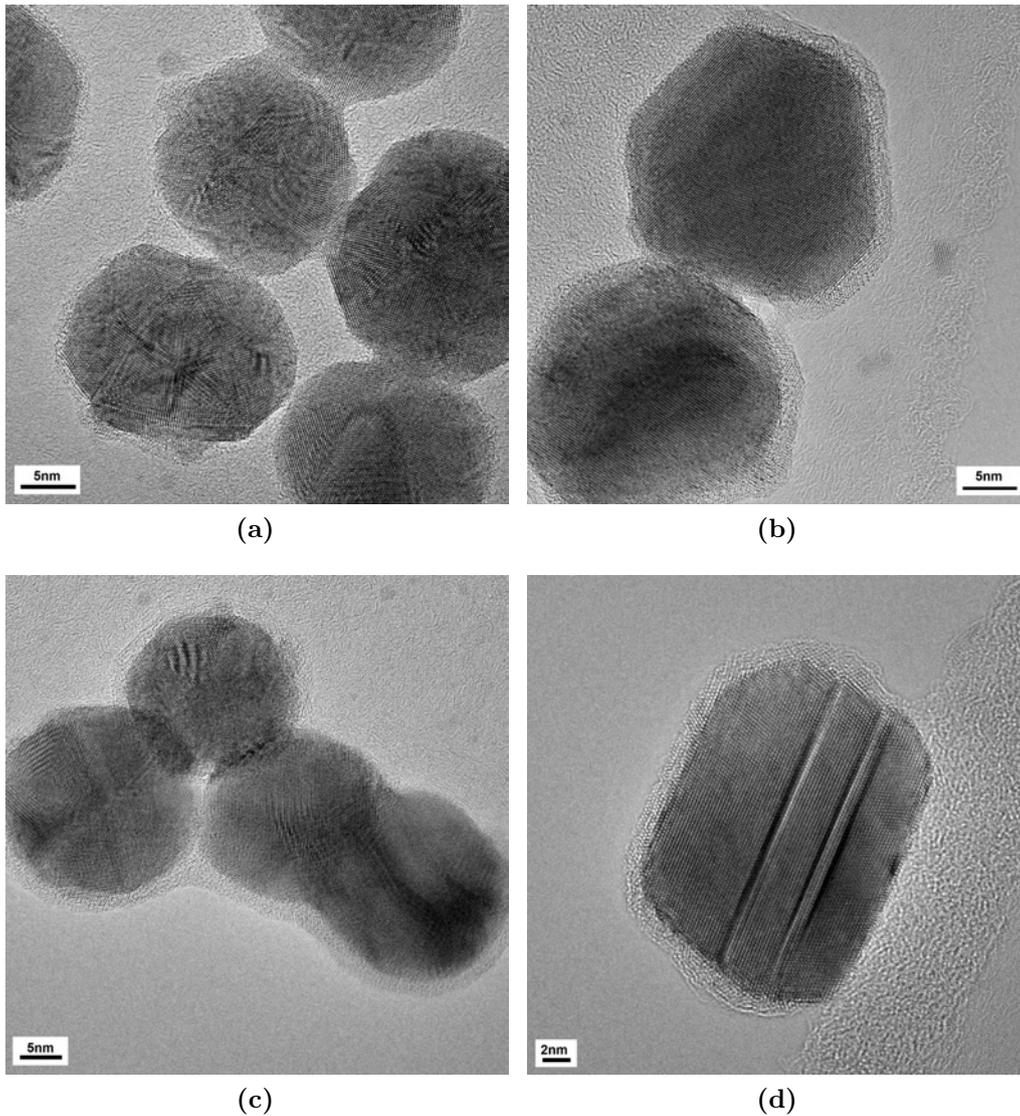


Abbildung 4.27.: TEM-Aufnahmen von Au@Pt mit Pt-Nanopartikeln. Die Aufnahmen zeigen sowohl einkristalline (b) als auch verzwilligte Partikel. Die Zwillingsgrenzen (a,c) und Stapelfehler (d) lassen sich in den atomar aufgelösten Aufnahmen sehr gut erkennen.

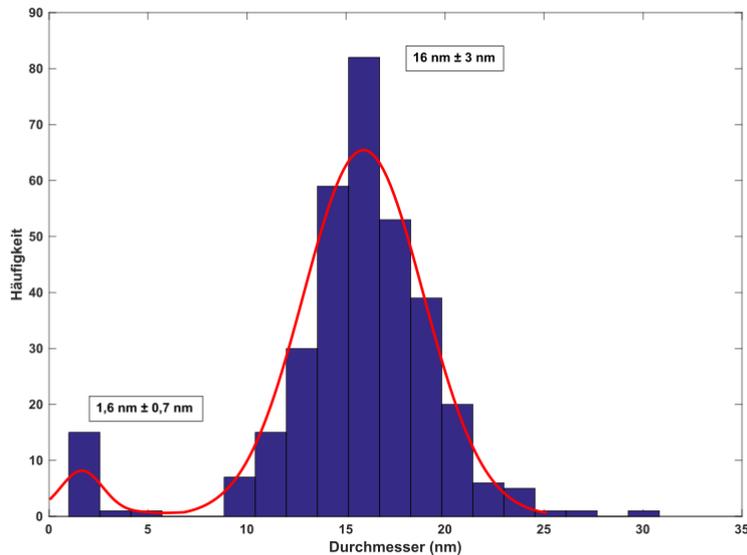


Abbildung 4.28.: Partikelgrößenverteilung der mit Natriumborhydrid reduzierten Au@Pt-Nanopartikel mit Pt-Nanopartikeln. Bei der Mischung von Pt-Partikeln mit Au@Pt sind die Partikel durchschnittlich 1,6 nm bzw. 16 nm groß. Neben dem Histogramm ist die normierte Verteilungsfunktionen der Partikelgrößen in rot dargestellt.

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung ergibt eine mittlere Größe von 16 nm \pm 3 nm der Au@Pt-Partikel. Die kleineren Platin-Partikel haben eine mittlere Größe von 1,6 nm \pm 0,7 nm, wie in Abbildung 4.28 zu sehen ist. Der Vergleich der Partikelgrößenverteilung der beiden Au@Pt-Proben zeigt, dass die Core-Shell-Partikel in Gegenwart der Platin-Nanopartikel im Mittel eine etwas geringere Größe haben, als ohne Platin-Partikel. Dies könnte damit erklärt werden, dass bei der Synthese der Core-Shell-Partikel mit zusätzlichen Nanopartikeln die Bildung der Hülle mit dem Wachstum der Nanopartikel konkurriert. Daher wird nur ein Teil der eingesetzten Platin-Ionen an der Bildung der Hülle beteiligt sein, was sich in einer dünneren Platin-Hülle und somit geringeren Partikelgröße äußert. Abgesehen von der leicht unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung und den zusätzlichen Platin-Partikeln in einer Probe gibt es jedoch keine erkennbaren Unterschiede

der mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln synthetisierten Core-Shell-Partikel hinsichtlich der beobachteten Formen.

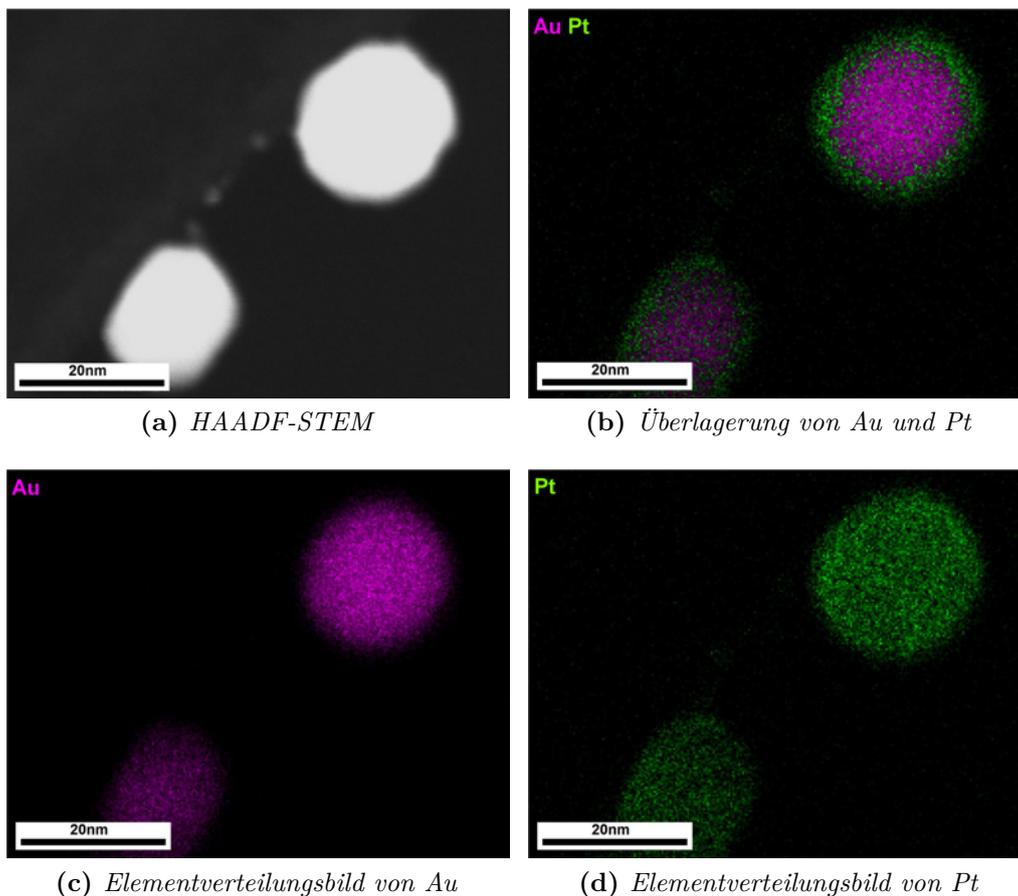


Abbildung 4.29.: EDX-Analyse der mit Citrat und Natriumborhydrid reduzierten Au@Pt Core-Shell-Partikel. In den Elementverteilungsbildern ist deutlich die Core-Shell-Struktur der Partikel zu erkennen.

Die Verteilung von Gold und Platin innerhalb der Partikel wurde auch bei dieser Probe über EDX-Elementverteilungsbilder untersucht. Viele der untersuchten Partikel zeigen eine Core-Shell-Struktur, wie beispielhaft in Abbildung 4.29 dargestellt. Neben den Core-Shell-Partikeln lassen sich jedoch auch Legierungspartikel finden, wie anhand der in Abbildung 4.30 dargestellten Elementverteilungsbilder deutlich wird. Die Form scheint keinen Zusammenhang mit der Elementverteilung innerhalb der Partikel zu haben. Für Partikel, die die Form eines abgestumpften Würfels oder

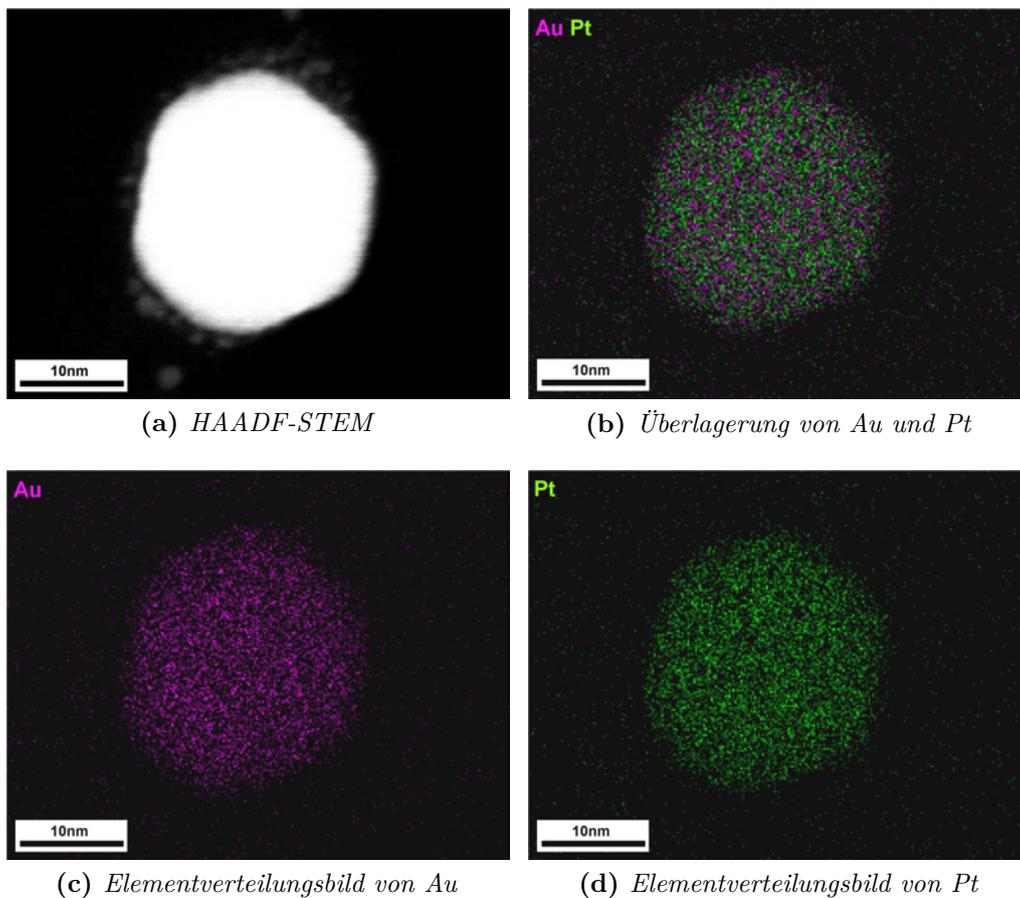


Abbildung 4.30.: EDX-Analyse der mit Citrat und Natriumborhydrid reduzierten Au@Pt Core-Shell-Partikel. Die Elementverteilungsbilder zeigen einen Gold-Platin-Legierungspartikel.

Kuboktaeders haben, können sowohl Legierungen als auch Core-Shell-Strukturen beobachtet werden (Abb. 4.22 und 4.30). Grundsätzlich ist es möglich, dass es durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls zu Phasenveränderungen innerhalb der Probe und so auch zur Bildung einer Legierung kommen kann. Für die Au@Pt-Partikel konnten jedoch auch nach längerer Bestrahlung keine Veränderungen des Kristallgitters beobachtet werden. Daher wird vermutet, dass die Legierungsbildung kein Effekt vom Energieeintrag des Elektronenstrahls ist, sondern bereits während der Synthese stattfindet. Anhand der vorliegenden Analyseergebnisse lässt sich jedoch keine Aussage darüber treffen, wie groß der Anteil der Legierungspartikel in der gesamten Probe ist, da bei den EDX-Analysen nur individuelle Nanopartikel untersucht wurden.

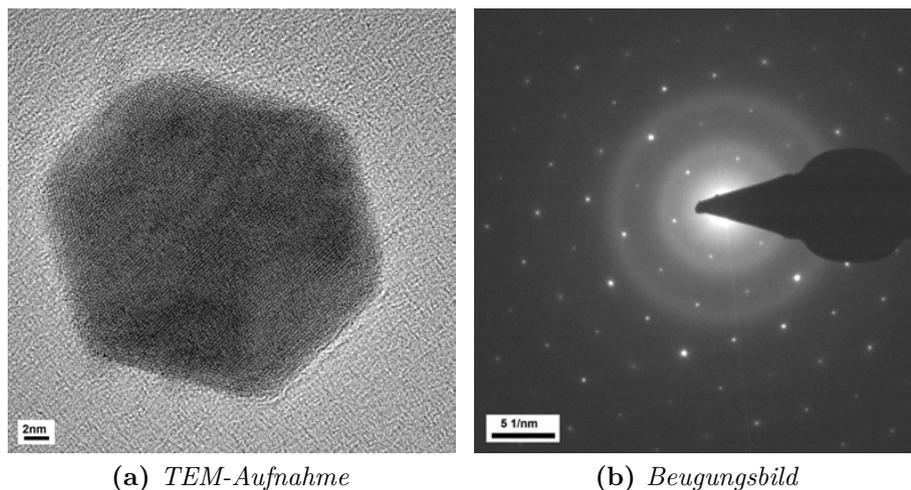


Abbildung 4.31.: TEM- und SAED-Aufnahmen eines einkristallinen Au@Pt Core-Shell-Partikels. Ausgehend von einem fcc-Kristall wäre der kuboktaedrische Partikel entlang der [111]-Zonenachse orientiert. Das Beugungsbild zeigt eine sechszählige Symmetrie, der Winkel zwischen zwei benachbarten Reflexen beträgt 60° .

Für die weitergehende Analyse der mit Natriumborhydrid reduzierten Au@Pt-Partikel wurden wie für die mit Citrat reduzierten Partikel Beugungsaufnahmen gemacht, um die Gitterkonstante zu bestimmen. Wie bereits beschrieben, wird für die Au@Pt-Partikel ein fcc-Kristall erwartet. Die Gitterkonstante des Gold-Platin-Partikels sollte den Gitterkonstanten von reinen Gold- bzw. Platin-Kristallen ähneln.

In Abbildung 4.31 ist das Beugungsbild eines einkristallinen Au@Pt-Partikels dargestellt. Das Beugungsbild hat eine sechszählige Symmetrie und der Winkel zwischen zwei benachbarten Reflexen beträgt 60° . Ausgehend von einem fcc-Kristall würde diese Symmetrie einer Orientierung entlang der [111]-Zonenachse entsprechen. Bei dieser Orientierung würden die inneren Reflexe als {220} indiziert. Der gemessene Netzebenenabstand für diese Reflexe von 0,2498 nm würde eine Gitterkonstante von 0,7021 nm ergeben. Dieser Wert weicht ungefähr um den Faktor $\sqrt{3}$ von der erwarteten Gitterkonstante ab.

Obwohl die Methode der Elektronenbeugung anfällig für Störungen und die Reproduzierbarkeit vergleichsweise gering ist, lassen sich so die großen Abweichungen nicht erklären. Sowohl für die reinen Gold-Partikel, als auch für die mit Citrat reduzierten Au@Pt-Partikel konnten auf die gleiche Art Ergebnisse gewonnen werden, die den Erwartungen entsprechen. Da alle Partikel mit dem gleichen Mikroskop untersucht wurden, lassen sich systematische Fehler wie eine falsche Kalibrierung ausschließen.

Für einen fcc-Kristall lässt sich keine Zonenachse finden, die sowohl zur beobachteten Symmetrie des Beugungsbildes, als auch zu den gemessenen Netzebenenabständen passt. Daher wird vermutet, dass der Partikel nicht in einem kubischen Kristallsystem vorliegt. Am wahrscheinlichsten wäre ein hexagonales Kristallsystem mit dichtester Packung (hexagonal dicht gepackt (hexagonal close-packed) (hcp)). Die kubische und hexagonal dichteste Kugelpackung haben die gleiche Raumerfüllung und unterscheiden sich nur durch die Stapelfolge der einzelnen Schichten: ABCABC für fcc und ABABAB für hcp. Der Energieunterschied zwischen fcc und hcp ist sehr gering, sodass ein Wechsel von der kubischen in die hexagonale Packung, und umgekehrt, möglich ist.^[164,165] Für bestimmte Partikelgrößen kann die hcp-Struktur sogar die energieärmste Form sein, und gegenüber den in Abschnitt 4.2.2.1 vorgestellten facettierten fcc-Kristallen bevorzugt werden.^[166]

Für Gold ist eine hcp-Struktur eher ungewöhnlich, da diese Struktur bislang als metastabile Phase^[167] galt, die nur bei sehr hohen Drücken^[168–170] auftritt, oder in direkter Nähe von Gitterfehlern^[171] wie Zwillingsgrenzen, Korngrenzen oder Versetzungen zu finden ist. Zusätzlich sind auch bei Clustern mit 18 bis 30 Atomen

men hexagonal dicht gepackte Gold-Atome in Gegenwart bestimmter Liganden bekannt.^[172–175] Über größere Gold hcp-Nanopartikel sind nur wenige Arbeiten bekannt.^[176–178] Insbesondere die beschriebenen quadratischen Gold-Plättchen^[176] scheinen wenig stabil zu sein und sich unter dem Einfluss des Elektronenstrahls in fcc-Kristalle umzuwandeln. Für die in dieser Arbeit untersuchten Au@Pt-Partikel konnte jedoch auch nach längerer Beleuchtung im TEM mit bis zu 300 kV Beschleunigungsspannung keine Umkristallisation oder Veränderung beobachtet werden.

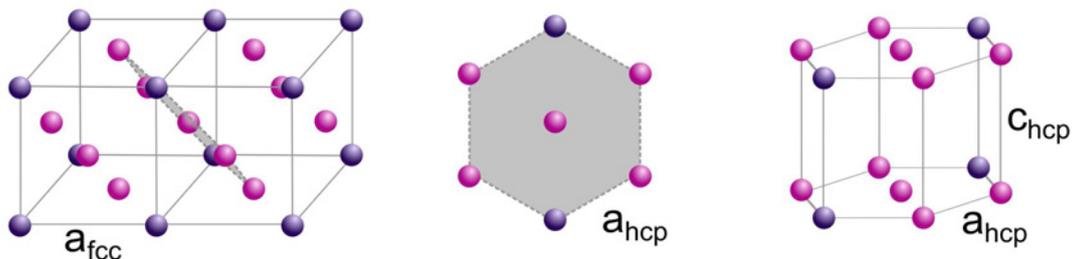


Abbildung 4.32.: Konstruktion einer hexagonalen Zellen aus der bekannten fcc-Zelle für Gold und Platin. Die dicht-gepackte $\{111\}$ -Schicht der kubischen Zelle (grau eingezeichnet) bildet die sechseckige Grundfläche der hexagonalen Zelle.

Um die Vermutung zu überprüfen, dass es sich bei den untersuchten Partikeln um hcp-Kristalle handeln könnte, wurde eine hexagonale Zelle ausgehend von der bekannten fcc-Zelle von Gold und Platin konstruiert, wie in Abbildung 4.32 dargestellt. Die dicht-gepackte $\{111\}$ -Schicht senkrecht zur Raumdiagonalen der kubischen Zelle stellt die Grundfläche der hexagonalen Zelle dar. Wie in Abbildung 4.32 zu erkennen ist, entspricht die Seitenlänge der sechseckigen Grundfläche der halben Flächendiagonalen des Würfels:

$$a_{hcp} = \frac{1}{2}d_{Fl} = \frac{1}{2}a_{fcc} \cdot \sqrt{2} \quad (4.4)$$

Für eine ideale hcp-Zelle gilt die folgende Beziehung zwischen den Gitterkonstanten a und c :^[163]

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 = \frac{2a^2}{3} \quad (4.5)$$

Aus Gleichung 4.5 ergibt sich folgendes Verhältnis für die Gitterkonstanten:

$$\frac{c_{hcp}}{a_{hcp}} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,63299 \quad (4.6)$$

Für Gold und Platin lassen sich aus den Gleichungen 4.4 und 4.6 die in Tabelle 4.5 aufgeführten Gitterkonstanten einer (theoretischen) hcp-Zelle berechnen.

Tabelle 4.5.: Berechnete Kristallstrukturdaten für Gold und Platin in der hexagonal dichtesten Packung

	Au	Pt
<i>Raumgruppe (angenommen)</i>	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ /mmc
<i>a (Å)</i>	2,878	2,775
<i>c (Å)</i>	4,970	4,531

Aus den berechneten Gitterkonstanten für die Gold- und Platin-hcp-Kristalle lassen sich über die folgende Gleichung die Netzebenenabstände d_{hkl} für verschiedene hkl berechnen:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.7)$$

Die so berechneten Netzebenenabstände können mit den experimentell bestimmten Abständen verglichen werden, um so die experimentellen Ergebnisse besser bewerten zu können.

Wird von einem hcp-Kristall ausgegangen, ergibt sich eine sechszählige Symmetrie, wenn auf die dicht-gepackte (0001)-Schicht geschaut wird. Für eine sechszählige Symmetrie im Beugungsbild wird daher einer Orientierung entlang der [0001]-Zonenachse erwartet. Die Indizierung der einzelnen Reflexe erfolgt durch Vergleich des experimentellen Beugungsbildes mit einem Standardbeugungsbild^[10,159] der entsprechenden Zonenachse. Die Abstände der in Abbildung 4.33 indizierten Reflexe zum Ursprung sind für das Beugungsbild in Tabelle 4.6 und für das FFT in Tabelle 4.7 aufgeführt. Für beide Methoden unterscheiden sich die experimentell bestimmten Werte kaum. Zusätzlich sind in beiden Tabellen die mit Gleichung 4.7 berechneten Abstände der Reflexe für reine Gold- und Platin-Kristalle aufgeführt.

Tabelle 4.6.: Gemessene Netzebenenabstände und Winkel für das Beugungsbild der [0001]-Zonenachse des Gold-Platin Core-Shell-Partikels aus Abbildung 4.33.

h	k	i	l	d (nm)	Winkel zu 1 (°)	d _{Au} (nm)	d _{Pt} (nm)
0	-1	1	0	0,249	0	0,249	0,240
-1	0	1	0	0,244	59,5	0,249	0,240
-1	1	0	0	0,249	118,7	0,249	0,240
0	1	-1	0	0,250	180,0	0,249	0,240
1	-1	0	0	0,249	61,4	0,249	0,240
0	-2	2	0	0,125	0	0,125	0,120
-2	0	2	0	0,121	59,7	0,125	0,120
-2	2	0	0	0,125	118,6	0,125	0,120
0	2	-2	0	0,125	180,0	0,125	0,120
2	-2	0	0	0,125	61,2	0,125	0,120
1	-2	1	0	0,145	30,6	0,144	0,139
-1	-1	2	0	0,142	30,2	0,144	0,139
-2	1	1	0	0,142	88,9	0,144	0,139
-1	2	-1	0	0,145	149,4	0,144	0,139
1	1	-2	0	0,142	149,8	0,144	0,139
0	-3	3	0	0,083	0	0,083	0,080
-3	0	3	0	0,081	59,5	0,083	0,080
-3	3	0	0	0,083	118,6	0,083	0,080
0	3	-3	0	0,083	180,0	0,083	0,080
3	-3	0	0	0,083	61,2	0,083	0,080
-1	-2	3	0	0,093	19,3	0,094	0,091
-2	-1	3	0	0,093	40,3	0,094	0,091
-3	1	2	0	0,092	78,1	0,094	0,091
-3	2	1	0	0,093	99,0	0,094	0,091
-2	3	-1	0	0,095	138,1	0,094	0,091
-1	3	-2	0	0,095	160,5	0,094	0,091
1	2	-3	0	0,095	160,8	0,094	0,091
2	1	-3	0	0,093	139,3	0,094	0,091
2	-3	1	0	0,095	41,7	0,094	0,091
1	-3	2	0	0,095	19,4	0,094	0,091

Tabelle 4.7.: Gemessene Netzebenenabstände und Winkel für das FFT der [0001]-Zonenachse des Au@Pt-Nanopartikels aus Abbildung 4.33.

h	k	i	l	d (nm)	Winkel zu 1 (°)	d _{Au} (nm)	d _{Pt} (nm)
0	-1	1	0	0,244	0	0,249	0,240
-1	0	1	0	0,240	62,3	0,249	0,240
-1	1	0	0	0,248	121,5	0,249	0,240
0	1	-1	0	0,250	178,2	0,249	0,240
1	0	-1	0	0,247	117,6	0,249	0,240
1	-1	0	0	0,236	58,0	0,249	0,240
0	-2	2	0	0,122	1,7	0,125	0,120
-2	0	2	0	0,124	62,1	0,125	0,120
-2	2	0	0	0,124	121,5	0,125	0,120
0	2	-2	0	0,125	178,3	0,125	0,120
2	0	-2	0	0,124	117,8	0,125	0,120
2	-2	0	0	0,124	58,5	0,125	0,120
1	-2	1	0	0,140	28,4	0,144	0,139
-1	-1	2	0	0,144	32,0	0,144	0,139
-2	1	1	0	0,143	91,8	0,144	0,139
-1	2	-1	0	0,144	151,6	0,144	0,139
1	1	-2	0	0,144	147,8	0,144	0,139
2	-1	-1	0	0,142	88,1	0,144	0,139

Der Vergleich der gemessenen und berechneten Netzebenenabstände zeigt nur geringe Abweichungen, die im Bereich des erwarteten Fehlers der Methode liegen. Daher bestätigt sich die Vermutung, dass der beobachtete Core-Shell-Partikel kein fcc- sondern ein hcp-Kristall sein könnte.

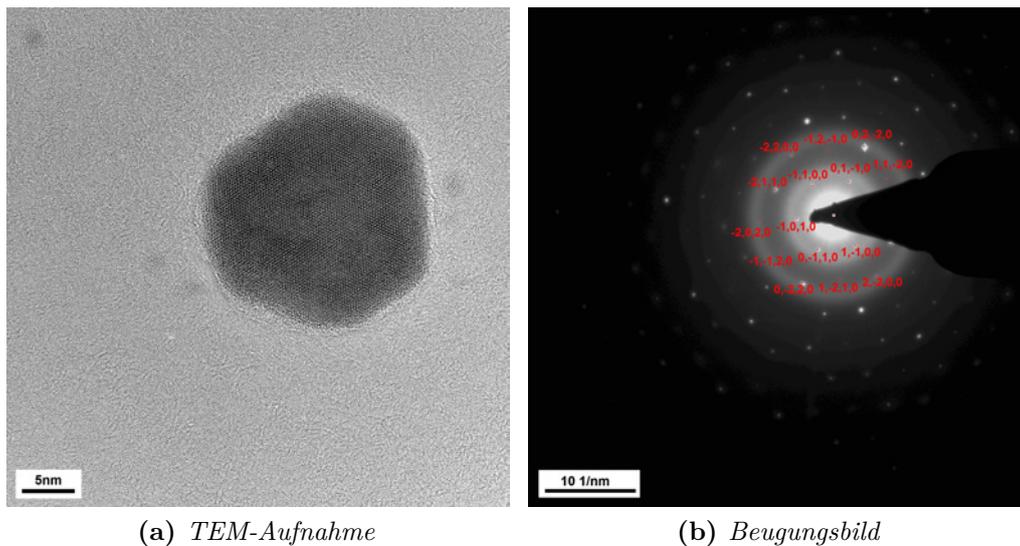


Abbildung 4.34.: TEM- und SAED-Aufnahmen eines einkristallinen Au@Pt Core-Shell-Partikels. Der abgestumpfte Würfel ist entlang der [0001]-Zonenachse orientiert. Das Beugungsbild und das FFT zeigen eine sechszählige Symmetrie, der Winkel zwischen zwei benachbarten {1100}-Reflexen beträgt 60° .

Bei der Analyse von einem weiteren mit Natriumborhydrid reduzierten Partikel, dargestellt in Abbildung 4.34, ergibt sich ein ähnliches Ergebnis. Das Beugungsbild zeigt eine deutliche sechszählige Symmetrie, sodass für einen kubischen Kristall andere Orientierungen als die [111]-Zonenachse ausgeschlossen werden können. Die in Tabelle 4.8 aufgeführten Netzebenenabstände weichen jedoch stark von den erwarteten Werten ab. Wie für den Partikel aus Abbildung 4.33 entsprechen die gemessenen Abstände den berechneten Werten für einen hcp-Kristall. Es scheint daher mehrere Au@Pt-Partikel zu geben, die entgegen der Erwartung nicht als kubisch sondern als hexagonal dichteste Packung vorliegen.

Tabelle 4.8.: Gemessene Netzebenenabstände und Winkel für das Beugungsbild der [0001]-Zonenachse des Au@Pt-Nanopartikels aus Abbildung 4.34.

h	k	i	l	d (nm)	Winkel zu 1 (°)	d _{Au} (nm)	d _{Pt} (nm)
0	-1	1	0	0,241	0	0,249	0,240
-1	0	1	0	0,245	59,8	0,249	0,240
-1	1	0	0	0,247	121,4	0,249	0,240
0	1	-1	0	0,241	180,0	0,249	0,240
1	-1	0	0	0,244	59,7	0,249	0,240
0	-2	2	0	0,121	0,1	0,125	0,120
-2	0	2	0	0,125	59,6	0,125	0,120
-2	2	0	0	0,123	121,3	0,125	0,120
0	2	-2	0	0,120	179,1	0,125	0,120
2	-2	0	0	0,121	59,6	0,125	0,120
1	-2	1	0	0,139	30,1	0,144	0,139
-1	-1	2	0	0,141	28,9	0,144	0,139
-2	1	1	0	0,143	90,4	0,144	0,139
-1	2	-1	0	0,140	151,1	0,144	0,139
1	1	-2	0	0,140	150,1	0,144	0,139

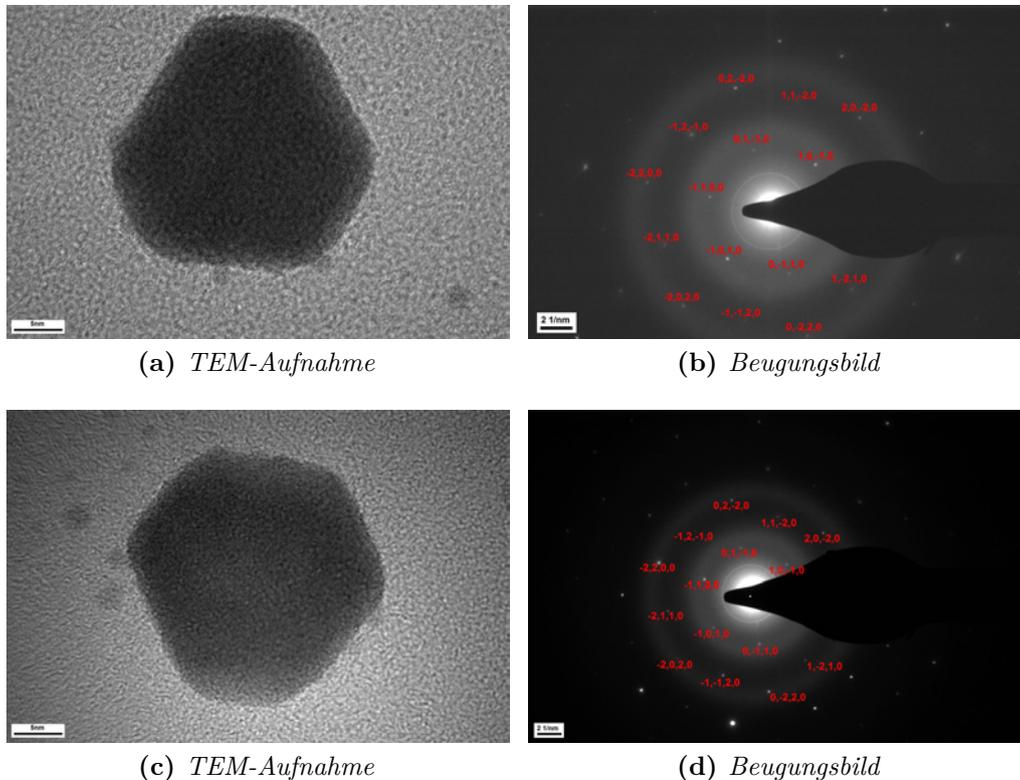


Abbildung 4.35.: TEM- und SAED-Aufnahmen von Au@Pt Core-Shell-Partikeln in hexagonaler dichtester Packung (Mikroskop: Philips CM200 FEG).

Um diese Beobachtungen weiter zu prüfen, wurde eine zweite Probe der mit Natriumborhydrid reduzierten Au@Pt-Partikel präpariert. Die untersuchten einkristallinen Partikel dieser Probe zeigen ähnliche Eigenschaften wie die zuvor untersuchten Au@Pt-Partikel (Abbildungen 4.33 und 4.34). In Abbildung 4.35 sind die TEM- und SAED-Aufnahmen von zwei einkristallinen Partikeln aus der zweiten präparierten Probe dargestellt. In den Beugungsbildern ist deutlich eine sechszählige Symmetrie zu erkennen, die gemessenen Netzebenenabstände weichen stark von den Abständen eines fcc-Kristalls ab. Da die gemessenen Werte den berechneten Abständen eines hcp-Kristalls entsprechen, kann auch bei diesen Partikeln von einer hexagonal dichtesten Packung ausgegangen werden.

Erstaunlich ist, dass für die mit Natriumborhydrid reduzierten Gold-Platin-Partikel nur einkristalline hcp-Kristalle gefunden werden konnten und keine fcc-Kristalle.

Es lässt sich jedoch nicht ausschließen, dass bei dieser Synthesestrategie nicht auch einkristalline fcc-Partikel entstehen. Bei der Analyse der Au@Pt-Partikel konnten neben (mehrfach) verzwilligten Partikeln nur hcp-Kristalle identifiziert werden. Es sollte jedoch bedacht werden, dass die untersuchten Partikel nur einen kleinen Teil der gesamten Probe darstellen, die nicht unbedingt repräsentativ für das gesamte Material sein müssen. Daher ist es notwendig diese Ergebnisse mit komplementären Analytikmethoden, bei denen das gesamte Probenmaterial untersucht wird, zu unterstützen.

4.3. Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Struktur von Platin, Gold und Gold-Platin Core-Shell-Partikeln untersucht. Die Platin-Partikel, die nach der Polyol-Methode hergestellt wurden, zeigten eine sphärische Struktur und eine mittlere Partikelgröße von 3 nm. Da die Synthese bei höheren Temperaturen (bis 200 °C) durchgeführt wurde und keine ein- oder mehrdimensionalen Gitterfehler beobachtet werden konnten, wurde darauf geschlossen, dass die Partikel die thermodynamisch stabilste Form angenommen haben.

Für die Gold-Partikel konnten sehr unterschiedliche einkristalline und verzwilligte Formen beobachtet werden. Neben zweidimensionalen Gitterfehlern wie Stapelfehlern wurden vor allem verzwilligte Strukturen in Form von Dekaedern gefunden. Neben der elektronenmikroskopischen Charakterisierung der Partikel wurden Modelle für die am häufigsten gefundenen Formen von Gold-Nanopartikeln entwickelt, die die experimentellen Ergebnisse unterstützen sollten.

Die auf zwei unterschiedliche Arten hergestellten Gold-Platin Core-Shell-Partikel zeigten ähnliche Formen wie die Gold-Nanopartikel. Wie für reine Goldpartikel wurden für die Au@Pt-Partikel neben einkristallinen auch verzwilligte Strukturen in Form von Dekaedern oder Ikosaedern beobachtet. Die zwei Proben der Au@Pt-Partikel lassen sich optisch nur anhand der zusätzlichen Platin-Nanopartikel, bei Reduktion mit Natriumborhydrid, unterscheiden. Eine Analyse der Elementverteilung innerhalb der Partikel bestätigt die Synthese einer Core-Shell-Struktur,

auch wenn daneben homogene Legierungspartikel gefunden wurden. Aus aufgenommenen Beugungsbildern und berechneten FFTs wurde die Gitterkonstante der Gold-Platin-Partikel bestimmt. Für die reinen Au@Pt-Partikel wurden Gitterkonstanten berechnet, die zwischen den Gitterkonstanten von Gold und Platin liegen. Die Kristallstruktur dieser Partikel unterscheidet sich daher nicht deutlich von der der elementspezifischen Platin- oder Goldpartikel. Die untersuchten Partikel der mit Natriumborhydrid reduzierten Au@Pt-Partikel wurden als hexagonal dichteste Kugelpackung identifiziert, da sich für die aufgenommenen Beugungsbilder keine Zonenachse eines kubischen Systems finden ließ, die sowohl der beobachteten Symmetrie als auch den gemessenen Abständen entspricht. Der Vergleich der experimentellen Werte mit denen einer theoretischen hexagonalen Zelle für Gold und Platin bestätigt die Vermutung, dass es sich bei den analysierten Partikeln um hcp-Kristalle handeln könnte.

Weiterführend wäre es interessant, den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Struktur der Nanopartikel zu untersuchen. So könnte eine mögliche Erklärung gefunden werden, weshalb bei der Reduktion mit Natriumborhydrid bei niedrigen Temperaturen hcp-Kristalle entstehen, während sich bei der Reduktion mit Citrat fcc-Kristalle bilden. Zusätzlich könnte versucht werden, durch Variation der Reaktionsbedingungen eine definierte Form von Core-Shell-Partikeln zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang könnte auch das Verhalten unterschiedlicher Elemente unter ähnlichen Reaktionsbedingungen überprüft werden. Für ein katalytisch-interessantes System könnten die Reaktionsbedingungen schließlich so angepasst werden, dass selektiv die aktivste Form hergestellt werden kann.

5. Platin-Nickel-Partikel in graphitischen Kohlenstoffhohlkugeln

5.1. Einleitung

5.1.1. Verwendung von Pt-Ni-Nanopartikeln eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln

Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen (PEM-FCs) sind eine wichtige Klasse von Brennstoffzellen, mit denen aus Wasserstoff und Sauerstoff elektrische Energie gewonnen werden kann. Die auch als Polymerelektrolytbrennstoffzellen bekannten Systeme bestehen im wesentlichen aus zwei Elektroden, die von einer protonendurchlässigen Membran getrennt sind. Die Elektroden sind mit einem Katalysator beschichtet. Üblicherweise besteht der Katalysator aus Edelmetallen wie Platin oder Ruthenium, welche auf einem kohlenstoffhaltigen Trägermaterial, wie beispielsweise Ruß, aufgebracht sind.^[179,180] Das Funktionsprinzip dieser Brennstoffzellen basiert darauf, dass Wasserstoff an der Anode oxidiert wird und die entstandenen Elektronen über einen Verbraucher an die Kathode geleitet werden. Dort wird Sauerstoff reduziert. Die an der Anode entstandenen Protonen können durch die Membran auf die Kathodenseite gelangen und sich mit den Sauerstoffanionen zu Wasser verbinden.

Die Effizienz der Brennstoffzelle hängt von verschiedenen Faktoren ab, eine Schlüsselrolle hat die Aktivität des Katalysators für die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathodenseite (Oxygen reduction reaction (ORR)). Bei der Entwicklung neuer Katalysatoren wird daher versucht die Aktivität für die ORR zu erhöhen. Eine

Möglichkeit dafür besteht in möglichst fein-verteilten Nanopartikel auf dem Trägermaterial, damit die (elektrochemisch) aktive Oberfläche maximiert werden kann.^[181] Eine andere Möglichkeit ist das Legieren von Platin mit 3d-Übergangsmetallen wie Nickel oder Cobalt, um so die Aktivität durch Legierungseffekte zu erhöhen.^[182–186]

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Katalysatorsystem handelt es sich um legierte Platin-Nickel-Partikel mit einer feinen Verteilung über das Trägermaterial. Dieser Katalysator zeigt eine hohe Aktivität für die Reduktion von Sauerstoff.^[187]

5.1.2. Synthese der eingebetteten Pt-Ni-Nanopartikel

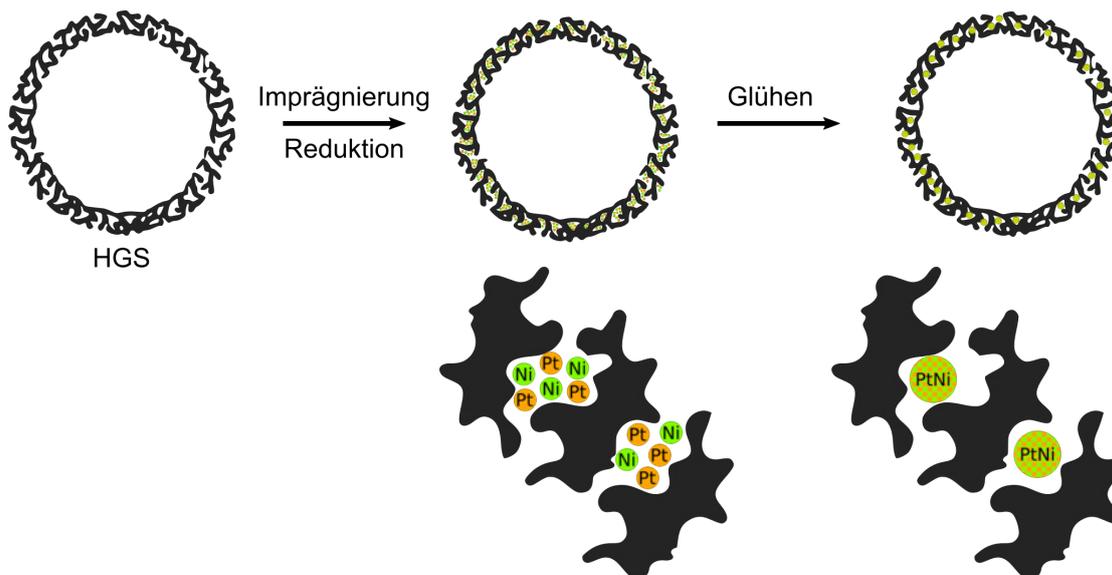


Abbildung 5.1.: Die Synthese von Pt-Ni@HGS nach der Methode des „Confined Space Alloying“ (in Anlehnung^[188]).

Die Synthese der eingebetteten Platin-Nickel-Partikel erfolgt in drei Schritten, wie in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Der erste Schritt ist die Imprägnierung des Trägermaterials (in diesem Fall Graphitische Kohlenstoffhohlkugeln (hollow graphitic spheres) (HGS)^[189,190]) mit Salzlösungen der gewünschten Metalle. Die Imprägnierung erfolgt nach der sogenannten „ultrasound assisted incipient wetness impregnation“.^[188] Bei dieser Methode wird das trockene Trägermaterial mit den

Metallsalzlösungen versetzt und anschließend im Ultraschallbad behandelt. So soll sichergestellt werden, dass der Metall-Precursor in die Poren des Trägermaterials eindringt. Im Anschluss an die Imprägnierung werden die Metall-Ionen im Wasserstoff/Argon-Strom reduziert, sodass sich wenige Nanometer große Metallcluster in den Poren des Trägermaterials bilden. Der dritte Schritt der Synthese von Pt-Ni@HGS ist das Tempern der Metallpartikel bei hohen Temperaturen (850 °C für Pt-Ni), wodurch sie sich innerhalb der Poren legieren. Der große Vorteil dieses „Confined Space Alloying“^[187] besteht darin, dass das Legieren der Metallpartikel in einem begrenzten Raum stattfindet und so die Partikelgröße der Legierungspartikel bestimmt wird. Die nach dieser Methode synthetisierten Metallpartikel zeichnen sich durch eine relativ schmale Partikelgrößenverteilung aus. Zusätzlich wird durch die Einbettung der Metallpartikel in die Poren des mesoporösen Trägermaterials verhindert, dass während der katalytischen Reaktionen die Metallpartikel agglomerieren und dadurch die Aktivität des Katalysators sinkt, wie es bei anderen Trägermaterialien oft der Fall ist.^[191,192]

Die vorgestellte Methode kann nicht nur mit HGS als Trägermaterial durchgeführt werden, es sind auch andere mesoporöse Trägermaterialien wie mesoporöse Kohlenstoffhohlkugeln, graphitische Kohlenstoffkugeln oder auch mesoporöse Oxide wie SiO₂ und Al₂O₃ möglich.^[190,193] Somit stellt diese Methode eine vielseitige Synthesestrategie für unterschiedliche katalytisch-interessante Materialien dar. Zusätzlich ist es möglich diese Trägermaterialien in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen, sodass sie auch in einem größeren Maßstab verfügbar sind.^[194]

5.1.3. Ziel der Untersuchungen

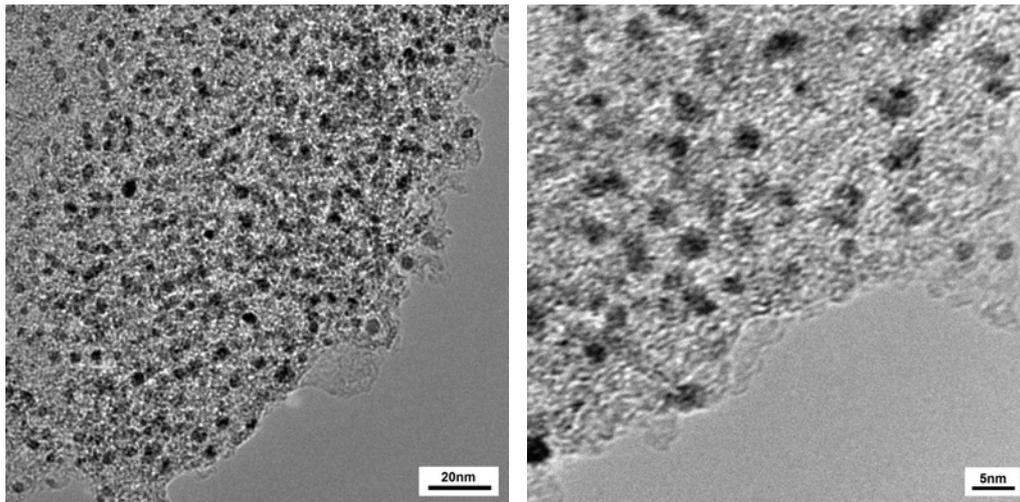
Das Ziel der Untersuchungen war die Analyse von Pt₃Ni@HGS nach der Synthese und nach elektrochemischer Degeneration. Der Fokus der Untersuchung lag dabei vor allem auf der Aufklärung der elementaren Verteilung von Platin und Nickel innerhalb der metallischen Partikel. Zusätzlich sollte der Vergleich der Partikel vor und nach der elektrochemischen Behandlung den Einfluss der Degeneration zeigen. Um die experimentellen Ergebnisse zu unterstützen, wurde die elementare Verteilung für drei mögliche Strukturen der Partikel (Legierung, Core-Shell-Partikel

und eine Mischung aus beidem) simuliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

5.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

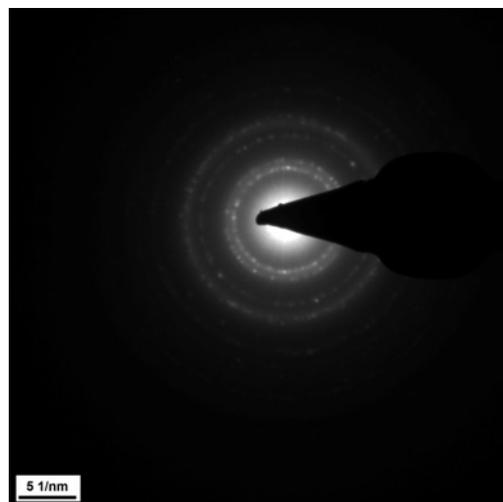
5.2.1. Pt-Ni-Nanopartikel eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln nach der Synthese

Die frisch synthetisierten und getemperten Pt₃Ni@HGS wurden mit unterschiedlichen elektronenmikroskopischen Methoden untersucht. In den TEM-Aufnahmen (Abb. 5.2) sind deutlich die mesoporösen Kohlenstoffhohlkugeln zu erkennen. Es ist auch zu sehen, dass die metallischen Nanopartikel gleichmäßig in der Hülle der Kohlenstoffhohlkugeln verteilt sind. Es war nicht einfach möglich, die kristalline Struktur der Partikel im TEM aufzulösen. Die metallischen Partikel schienen sich bei längerer Bestrahlung zu verändern, was einen Hinweis auf Strahlungsschäden sein könnte. Um auszuschließen, dass die Partikel erst durch die Bestrahlung zu kristallisieren beginnen, wurde ein Beugungsbild zu Beginn der Bestrahlung und nach 60 minütiger Bestrahlung aufgenommen und verglichen (Abb. 5.3). Zu Beginn der Bestrahlung kann das Beugungsbild einer polykristallinen Substanz beobachtet werden. Die auftretenden Reflexe könnten ein Hinweis auf die kristalline Struktur der Partikel sein. Nach 60 Minuten hat sich das Beugungsbild nicht wesentlich verändert. Die Metallpartikel scheinen somit nicht erst durch die Bestrahlung zu kristallisieren. Das Kohlenstoffmaterial scheint jedoch nicht stabil zu sein, in den TEM-Aufnahmen sind deutliche Unterschiede zu erkennen und die Kohlenstoffkugel wirkt nach der Bestrahlung löchriger und weniger strukturiert als zu Beginn. Diese Beobachtung lässt sich auf Strahlschäden durch die sehr lange Bestrahlung zurück führen. Das Experiment sollte vor allem zeigen, dass die metallischen Partikel wahrscheinlich nicht erst durch den Elektronenstrahl in eine kristalline Ordnung gebracht werden, sondern nach der Synthese so vorliegen. Da in der Elektronenmikroskopie Strahlschäden nie ausgeschlossen werden können, ist es wichtig zu wissen,



(a) TEM

(b) TEM



(c) SAED

Abbildung 5.2.: TEM-Aufnahmen von PtNi-Partikeln. Die Partikel zeigen keine kristalline Struktur, im Beugungsbild sind jedoch deutlich Reflexe zu erkennen.

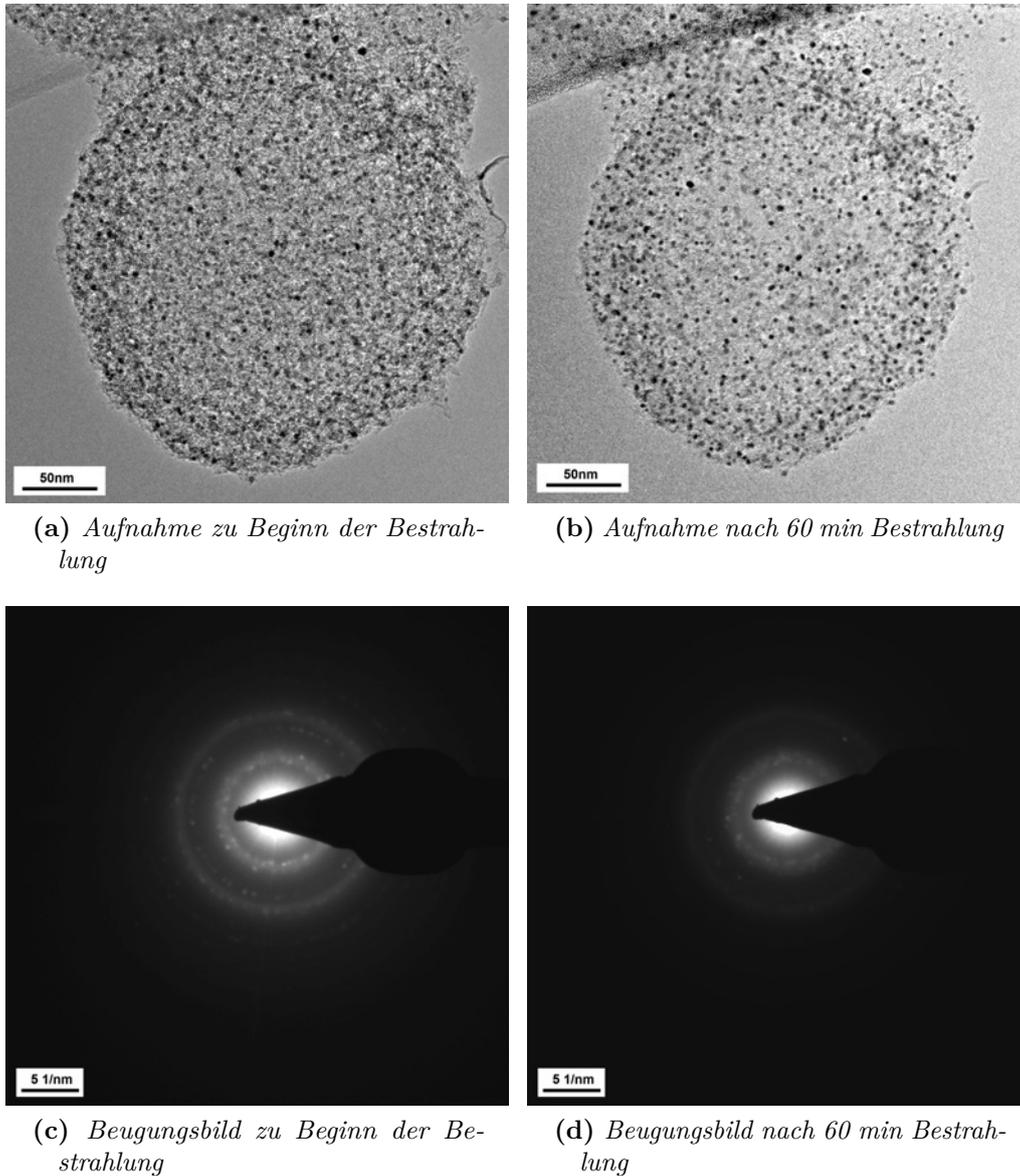


Abbildung 5.3.: Vergleich der Pt-Ni@HGS vor und nach 60 minütiger Bestrahlung. Zu Beginn der Bestrahlung sind deutliche Reflexe im Beugungsbild zu erkennen, die auch nach der Bestrahlung noch vorhanden sind. Die Kohlenstoffkugel weist deutlich sichtbare Strahlschäden auf.

welchen Einfluss sie auf das zu untersuchende Material haben (siehe auch Abschnitt 2.2.3.3).

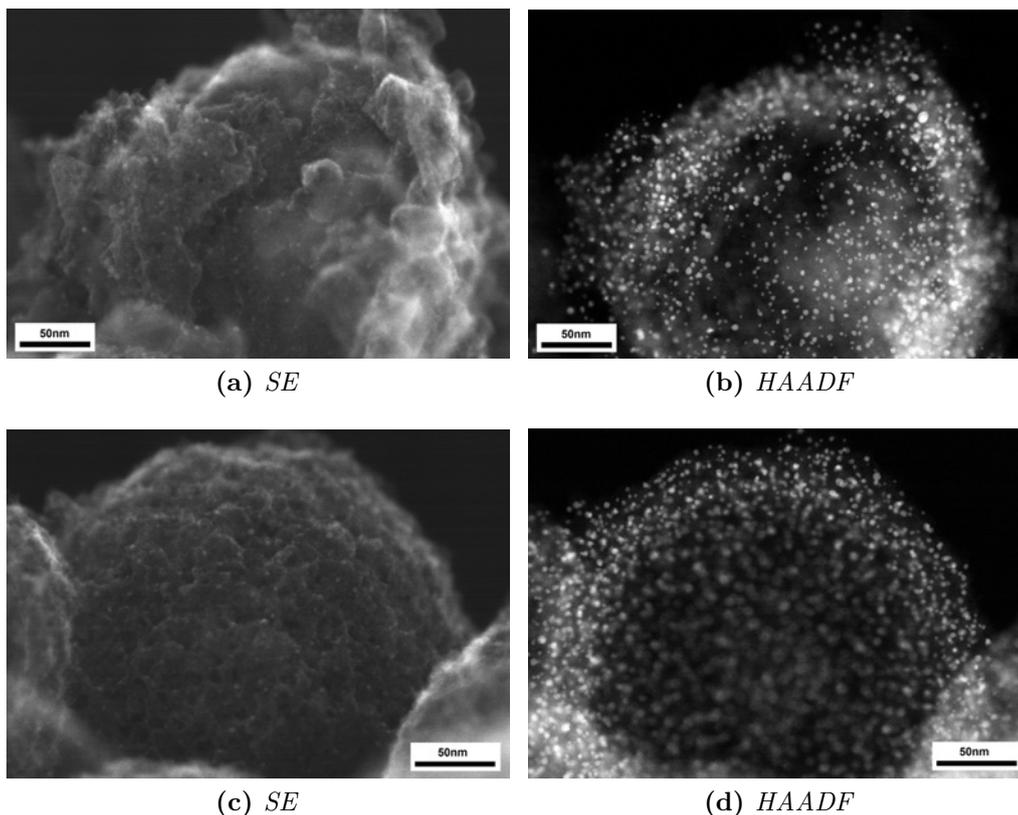


Abbildung 5.4.: Vergleich der Oberfläche und des Volumens der Pt-Ni@HGS. Die HAADF-STEM-Aufnahmen (b,d) zeigen die Verteilung der Metallpartikel innerhalb der HGS. In den SE-Aufnahmen (a,c) sind vereinzelt Partikel auf der Oberfläche der Kugeln zu erkennen.

Die STEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Metallpartikel gleichmäßig über die gesamte Kohlenstoffhülle verteilt sind. In den SE-Aufnahmen zeigen sich jedoch auch Metallpartikel, die an der Oberfläche der Kugeln liegen (Abb. 5.4). Dies ist nicht verwunderlich, da die Poren, in denen die Metallpartikel entstehen, nicht nur innerhalb der Kohlenstoffhülle zu finden sind, sondern auch oberflächennah. In höherer Vergrößerung sind die graphitischen Bereiche innerhalb der Kohlenstoffhülle zu erkennen (Abb. 5.5b). Zusätzlich können von einigen Metallpartikel Netzebenen aufgelöst werden, wie in Abbildung 5.5c und d dargestellt. Dies ist eine weitere

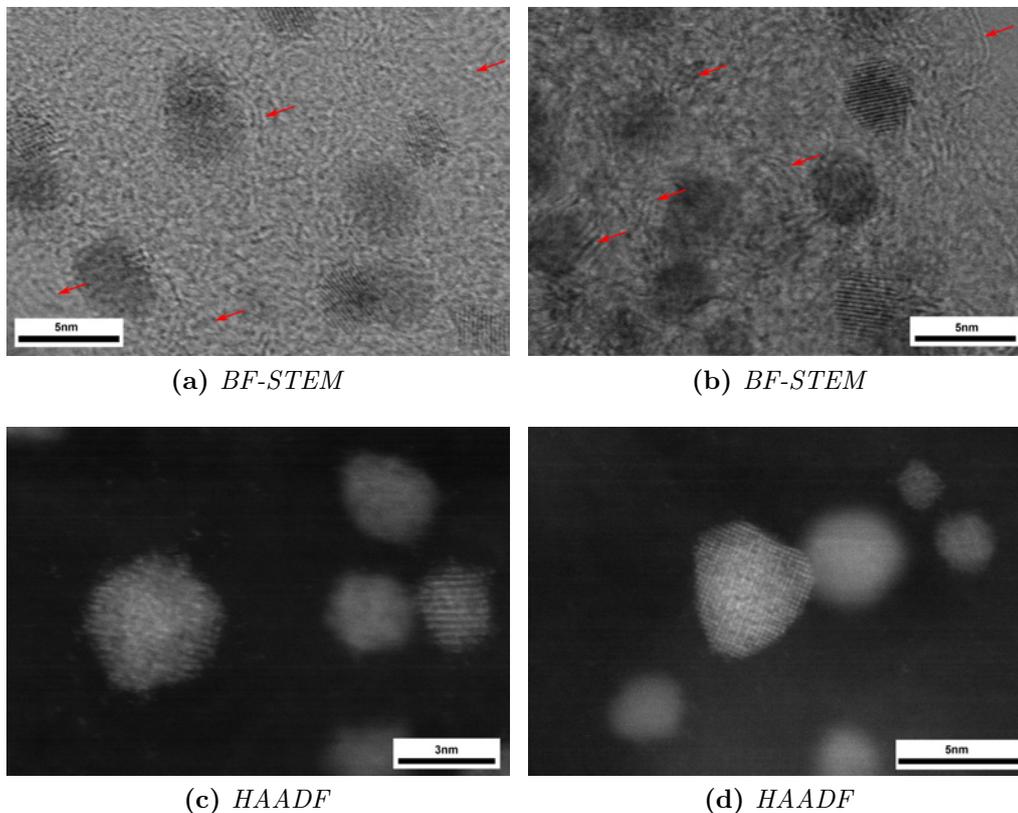


Abbildung 5.5.: *HR-STEM-Aufnahmen der eingebetteten Metallpartikel in Pt₃Ni@HGS. In den BF-STEM-Aufnahmen sind die graphitischen Bereiche der Kugeln, markiert durch Pfeile, sichtbar. Die HAADF-Aufnahmen zeigen die kristalline Struktur der Pt-Ni-Partikel.*

Bestätigung, dass die Metallpartikel kristallin vorliegen, wie bereits mit den SAED-Aufnahmen (Abb. 5.2 und 5.3) gezeigt wurde.

Die Zusammensetzung der metallischen Partikel wurde mithilfe von EDX-Analysen an einem C_S -korrigierten dedizierten STEM untersucht, das mit einem 100 mm² SDD-EDX-Detektor ausgerüstet ist. Dieser Aufbau ist für die Untersuchung der Pt-Ni-Partikel notwendig, da die Partikel mit 3-4 nm sehr klein sind und daher eine hohe Ortsauflösung benötigt wird. Zudem ist die zu erwartende Signalintensität sehr gering, sodass ein Mikroskop mit kaltem Feldemitter bevorzugt wird, da der Elektronenstrahl so eine entsprechend hohe Energiedichte hat (siehe auch Abschnitt 2.5.1).

Es sind mehrere Arbeiten bekannt, bei denen ähnliche Nanopartikel mit sehr hoher Ortsauflösung untersucht wurden. Bei der Charakterisierung der Pt-Ni,^[195,196] PtCo^[197] und Pt₃Co^[198] Partikel wurde hauptsächlich EELS als Analytikmethode verwendet. Auch wenn die EELS-Analyse von Platin aufgrund der hohen Energie der stark ausgeprägten Ionisationskanten schwierig ist, wurde diese Methode für die hochauflösende Analyse der Nanopartikel gegenüber EDX bevorzugt. Eine Erklärung dafür ist, dass EELS mit einer Detektionseffizienz von nahezu 100 % deutlich besser für die Analyse kleinster Partikel geeignet ist, da so eine höhere Signalintensität erreicht werden kann (siehe Abschnitt 2.5.2). Obwohl EELS möglicherweise vorteilhafter für die hochauflösende Analyse von Nanopartikel sein könnte, wurde für die Analyse der hier vorgestellten Pt-Ni@HGS ausschließlich EDX als Analytikmethode eingesetzt.

Ein EDX-Elementverteilungsbild der Partikel, wie in Abbildung 5.6 dargestellt, hat dabei nur eine relativ geringe Aussagekraft. Die dargestellten Verteilungsbilder zeigen dabei lediglich, dass sowohl Platin als auch Nickel in den Partikel enthalten ist. Über eine genauere Verteilung der beiden Elemente innerhalb der Partikel lässt sich auf dieser Basis keine Aussage treffen. Die Aufnahme von Elementverteilungsbildern ist für dieses Material nicht die am besten geeignete Technik, da eine hohe Zählrate benötigt wird, um ein aussagekräftiges Bild zu erhalten. Bei sehr kleinen Partikeln, die in ein anderes Material eingebaut ist, wie es bei Pt-Ni@HGS der Fall ist, ist es sehr schwierig, eine ausreichende hohe Zählrate für ein aussagekräftiges Verteilungsbild zu bekommen. Häufig lässt sich eine geringe Zählrate jedoch durch eine längere Messzeit kompensieren. In diesem Fall war dies nicht möglich, da das untersuchte Material nicht über längere Zeit strahlstabil war, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, und sich schnell Kontaminationen bildeten.

Eine besser geeignete Methode für die Untersuchung von Pt₃Ni@HGS ist die Messung eines EDX-Linienprofils. Diese Methode hat eine bessere räumliche Auflösung entlang der gewählten Linie und die Elementverteilung innerhalb der zu untersuchenden Probe wird besser dargestellt. In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind die Linienprofile für Platin und Nickel von vier untersuchten Partikeln dargestellt. Zu besserer Anschaulichkeit wurden für die gemessenen Werte Regressionskurven bestimmt und in die Diagramme eingezeichnet.

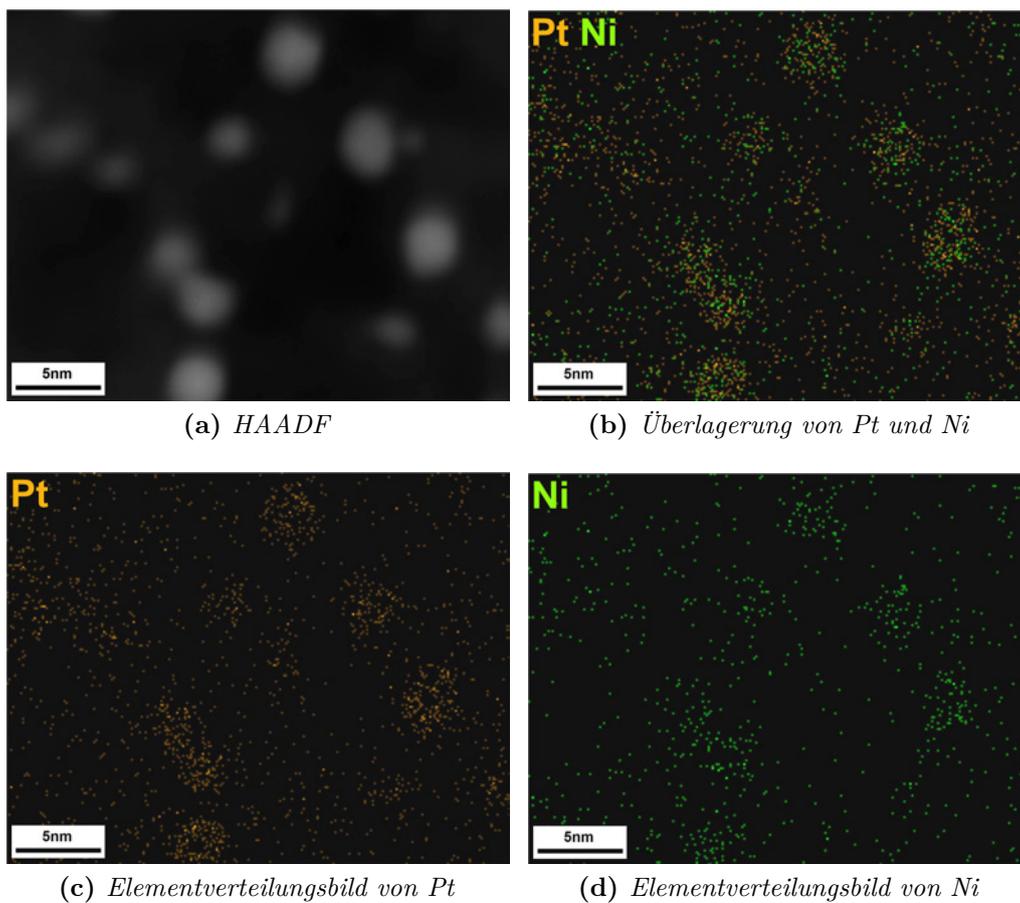


Abbildung 5.6.: EDX-Analyse von PtNi@HGS. Die Elementverteilungsbilder zeigen, dass sowohl Platin als auch Nickel in den Partikeln enthalten ist. Genauere Aussagen über die Struktur der Partikel lassen sich anhand dieser Ergebnisse nicht machen.

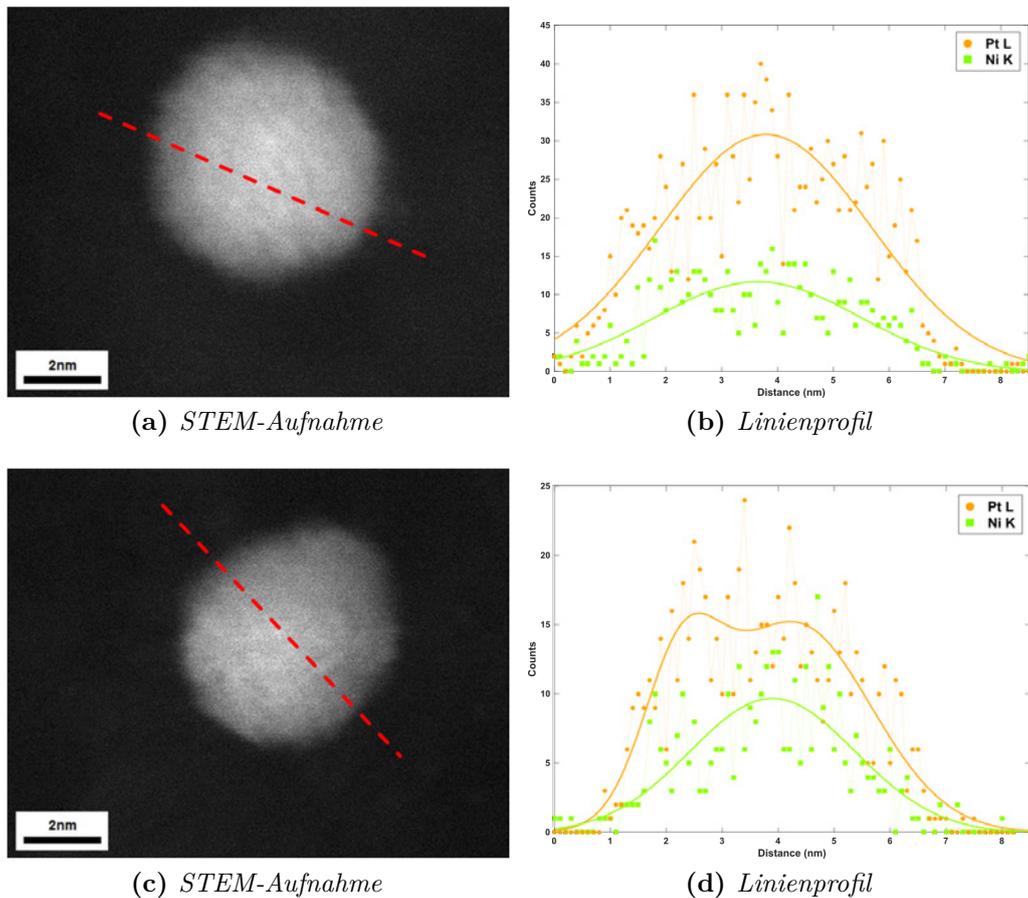


Abbildung 5.7.: *STEM-Aufnahmen und EDX-Linienprofile von Pt-Ni Partikeln. Die eingezeichneten Linien entsprechen den berechneten Regressionskurven der Messwerte.*

Die gemessenen Linienprofile haben Ähnlichkeit mit gaußschen Glockenkurven. Das erwartete Linienprofil für einen kugelförmigen Partikel entspricht einer Faltung aus der Projektion der Elementverteilung der Probe, die einer Kreisfunktion entsprechen sollte, mit dem gaußschen Intensitätsprofil des Elektronenstrahls. Der Durchmesser des Elektronenstrahls, angegeben als full width at tenth maximum (FWTM) der Intensitätsverteilung,^[10] wird durch Streuung innerhalb des Probenvolumens zusätzlich verbreitert (siehe Abb. 2.20). Abhängig vom Partikeldurchmesser und dem Durchmesser des Elektronenstrahls kann folglich die Form des gemessenen Profils unterschiedlich sein. Insbesondere für kleine Partikel werden meist Profile beobachtet, die größere Ähnlichkeit zu Glockenkurven zeigen. Um die Zusammen-

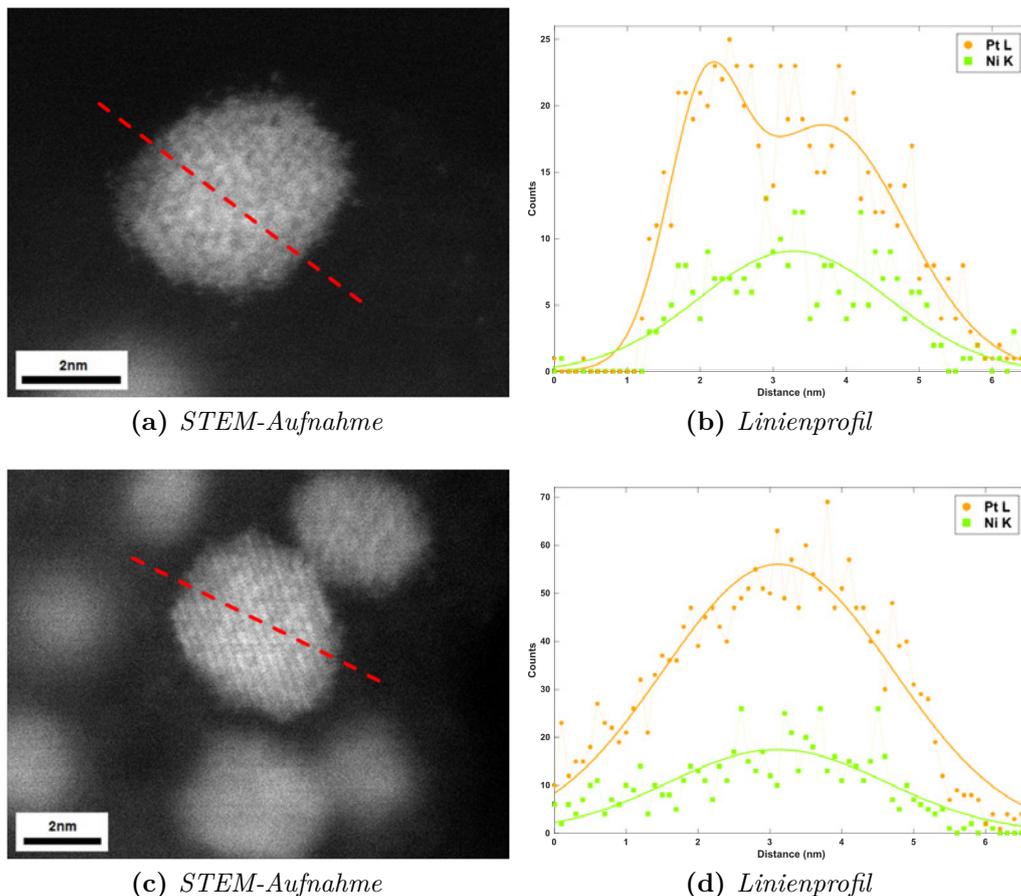


Abbildung 5.8.: STEM-Aufnahmen und EDX-Linienprofile von Pt-Ni Partikeln mit berechneten Regressionskurven. Die gemessenen Linienprofile entsprechen den erwarteten Profilen eines Pt-Ni-Legierungspartikels.

setzung der Partikel aufzuklären, ist der Vergleich der Linienprofile von Platin und Nickel hilfreich. Bei den vorliegenden Messungen beginnt die Steigung der Platin- und Nickel-Kurven beim gleichen x-Wert und auch die Maxima befinden sich näherungsweise beim gleichen x-Wert (Abb. 5.7b und 5.8d). Das bedeutet, dass die Elemente Platin und Nickel in ähnlichem Verhältnis gleichmäßig über den gesamten Partikel verteilt sind, es sich folglich um eine Legierung handelt. Bestätigt wird die Vermutung durch Vergleich der experimentellen Linienprofile mit dem simulierten Profil eines 4 nm großen Pt_3Ni -Partikels, das in Abbildung 5.9 dargestellt ist. Die Simulation erfolgte auf Basis von Monte-Carlo-Simulationen mit dem Programm CASINO.^[19,20] Die simulierten Profile zeigen einen ähnlichen charakteristischen

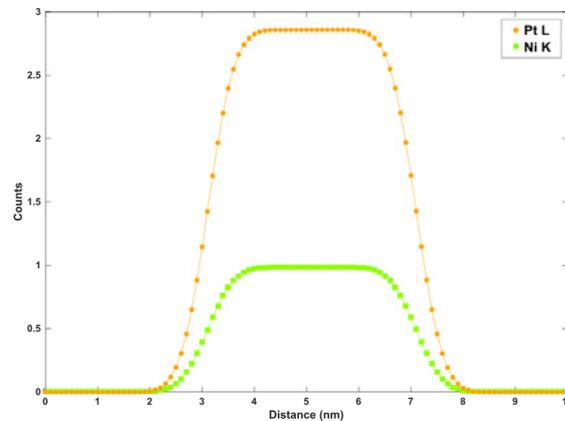
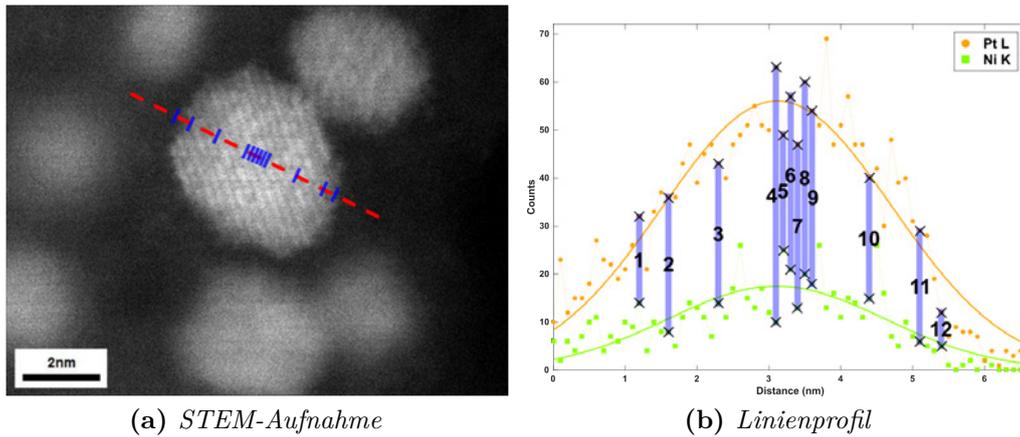


Abbildung 5.9.: *Simuliertes EDX-Linienprofil eines 4 nm Pt₃Ni-Partikels*

Kurvenverlauf wie die experimentellen Profile. Bei den experimentellen Linienprofilen ist jedoch zu beachten, dass Messwerte teilweise stärker verrauscht sind, was unter anderem daran liegt, dass die untersuchten Partikel mit 3-4 nm recht klein und in ein streuendes Material eingebettet sind. Bei der Simulation wurde zwar versucht die experimentellen Bedingungen möglichst genau zu reproduzieren, jedoch wurde der Einfluss des streuenden Kohlenstoffmaterials, in das die Partikel eingebettet sind, vernachlässigt. Die genauen Mess- und Simulationsparameter sind im experimentellen Teil angegeben.

Die quantitative Analyse des Platin- und Nickelgehaltes eines Partikels, wie in Abbildung 5.10 dargestellt, zeigt deutlich, dass das Verhältnis von Platin zu Nickel über den gesamten Querschnitt des Partikels nahezu identisch bleibt. Es sind größere Abweichungen der Ergebnisse als der zu erwartende Fehler der Methode ($\pm 5\%$)^[46] zu beobachten. Die Ursache dafür ist die geringe Partikelgröße und die daraus resultierende geringe Signalintensität, weshalb die Messwerte stärker verrauscht sind. Grundsätzlich lässt sich jedoch keine ortsabhängige Veränderung des Platin-Nickel-Verhältnisses beobachten, sodass von einer Pt-Ni-Legierung ausgegangen werden kann. Die Zusammensetzung der Legierung scheint für diesen Partikel entgegen der Erwartungen eher PtNi₂ zu sein. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht repräsentativ für das gesamte Probenmaterial, da lokale Abweichungen nie ausgeschlossen werden können. Eine repräsentative Untersuchung der Zusammensetzung sollte daher mit Analytikmethoden erfolgen, bei denen eine größere Probenmenge betrachtet wird,



Messpunkt	Pt (at%)	Ni (at%)	Verhältnis Pt:Ni
1	31,38	68,62	1:2
2	37,82	62,18	1:1,6
3	36,14	63,86	1:2
4	37,42	62,58	1:1,6
5	27,7	72,3	1:2,6
6	33,45	66,55	1:2
7	44,15	55,85	1:1,3
8	40,8	59,2	1:1,5
9	36,48	63,52	1:2
10	34,38	65,62	1:2
11	35,65	64,35	1:2
12	31,46	68,54	1:2,2

(c) Quantifizierung

Abbildung 5.10.: Quantifizierung des Platin- und Nickelgehaltes an verschiedenen Stellen innerhalb des Partikels aus Abbildung 5.8c. Das Verhältnis von Platin und Nickel ist über den gesamten Querschnitt des Partikels nahezu identisch.

wie beispielsweise über massenspektrometrische Techniken (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry) (ICP-MS)).^[199]

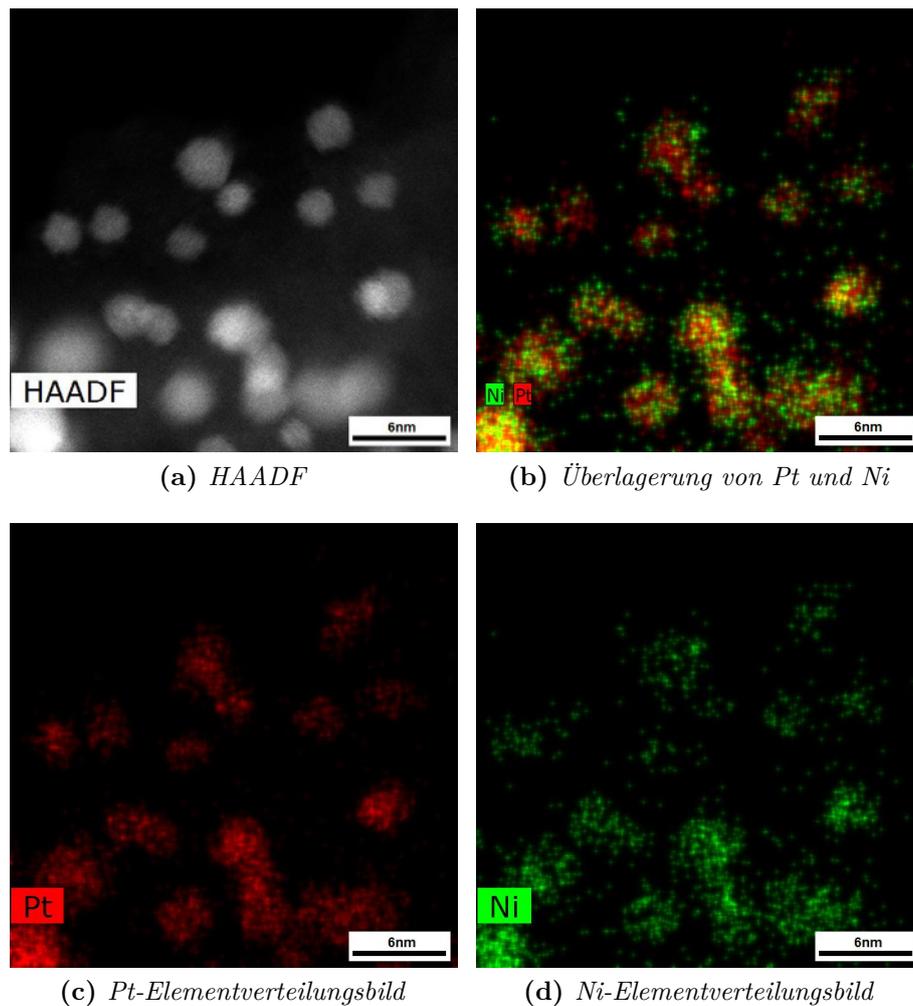


Abbildung 5.11.: EDX-Analyse von PtNi@HGS am ChemiSTEM. Die Elementverteilungsbilder zeigen, dass sowohl Platin als auch Nickel in den Partikeln enthalten ist. Ein Hinweis auf den Legierungscharakter der Partikel gibt die Überlagerung der Elementverteilung von Pt und Ni (b).

Für die weitergehende Untersuchung der Pt₃Ni@HGS-Partikel wurden Vergleichsmessungen an einem C_S-korrigierten „ChemiSTEM“^[200] durchgeführt. Bei diesem Mikroskop wird das Signal von vier EDX-Detektoren kombiniert. So kann auch

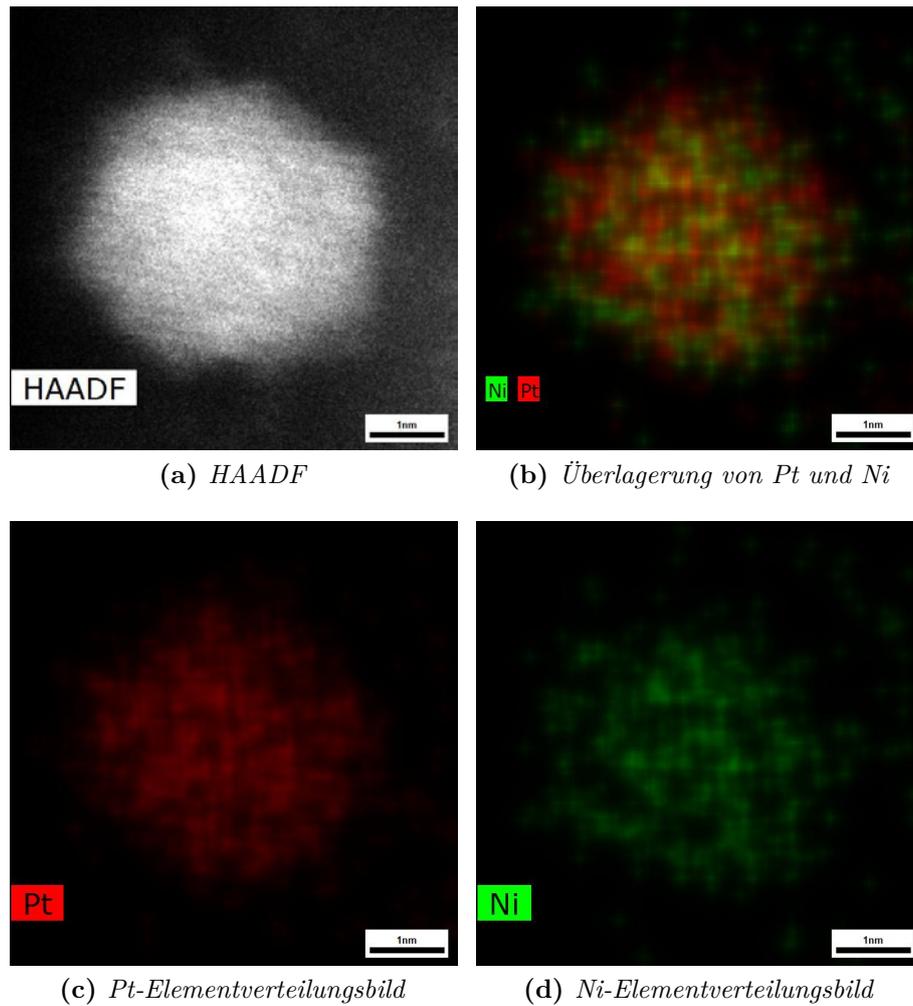


Abbildung 5.12.: EDX-Analyse eines Pt-Ni-Partikels am ChemiSTEM. Die Elementverteilungsbilder zeigen, dass der Partikel sowohl Platin als auch Nickel enthält. Der Legierungscharakter des Partikels ist in der Überlagerung der Pt- und Ni-Elementverteilung (b) leicht zu erkennen.

mit einer kleinen Detektorfläche des einzelnen Detektors ein großer Raumwinkel erfasst werden. In Abbildung 5.11 sind die Elementverteilungsbilder von mehreren Pt-Ni-Partikeln dargestellt. Abbildung 5.12 zeigt die Verteilungsbilder von einem einzelnen Partikel. In beiden Abbildung ist deutlich zu sehen, dass Platin und Nickel innerhalb der gesamten Partikel verteilt sind. Besonders die Überlagerungen von Pt und Ni (Abb. 5.11b und 5.12b) zeigen deutlich den Legierungscharakter der Partikel. Im Vergleich zu den vorgestellten Linienprofilen ergibt sich kein Informationsgewinn, die Elementverteilungsbilder erscheinen jedoch etwas anschaulicher.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass nach der Synthese bimetallische Pt-Ni-Partikel eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln beobachtet werden können. Die Partikel sind kristallin, wie sich mit Hilfe von Beugungsbildern und STEM-Aufnahmen zeigen lässt. Die Partikel sind gleichmäßig über die gesamte Kohlenstoffhülle verteilt, es finden sich jedoch auch einige Partikel an der Oberfläche der Kugeln, was besonders in SE-Aufnahmen deutlich wird. Die EDX-Analyse der Partikel zeigte, dass Platin und Nickel wahrscheinlich als Legierung in den Partikeln vorliegen, was besonders im Vergleich der experimentellen Linienprofile mit einem simulierten Profil deutlich wurde. Vergleichsmessungen mit einem anderen C_S -korrigierten STEM ergeben ähnliche Ergebnisse. Die so aufgenommenen Elementverteilungsbilder zeigen anschaulich den Legierungscharakter der Pt-Ni-Partikel. Diese Ergebnisse bestätigen die Vorstellung, wie der Katalysator Pt-Ni@HGS nach der Synthese vorliegt.

5.2.2. Pt-Ni-Nanopartikel eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln nach der elektrochemischen Degeneration

Die Pt-Ni@HGS wurden mithilfe eines speziellen Verfahrens elektrochemisch degeneriert („accelerated degradation protocol“) und so die langfristige Verwendung des Katalysators in einer Brennstoffzelle nachgestellt.^[188,199] Die untersuchten Partikel wurden in Start-Stop-Zyklen degeneriert und so das mehrfache Ein- und Ausschalten der Zelle simuliert. Nach 10.000 Zyklen wurden die Pt-Ni@HGS untersucht und mit den frisch-synthetisierten Pt-Ni@HGS verglichen. Für die elektronenmikroskopische Untersuchung des degenerierten Katalysators wurden die Partikel direkt aus der isopropanolhaltigen Elektrolytlösung auf ein Kupfer-Netzchen aufgebracht und vorsichtig mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das präparierte Netzchen über Nacht bei 50 °C im Vakuum getrocknet, um so Lösemittelrückstände und weitere Verunreinigungen zu entfernen. So sollten Kontaminationen der Probe im Mikroskop reduziert werden, da Plasmareinigen der Probe vermieden werden musste, um die metallischen Nanopartikel nicht zu verändern.

In STEM-Aufnahmen des degenerierten Katalysators sind deutlich metallische Nanopartikel eingebettet in die Kohlenstoffhohlkugeln zu sehen, wie in Abbildung 5.13 dargestellt. Hierbei können in den SE-Aufnahmen auch wieder einige Nanopartikel an der Oberfläche der Kugeln beobachtet werden. Im Vergleich mit den in Abbildung 5.4 dargestellten Kugeln scheinen in den elektrochemisch behandelten Kugeln weniger Metallpartikel eingebettet zu sein. Die Größe der Metallpartikel von 3-4 nm hat sich im Vergleich zu den frisch synthetisierten Pt-Ni@HGS nicht verändert. Ob durch die elektrochemische Degeneration einige Metallpartikel aus den Kohlenstoffkugeln herausgelöst werden, lässt sich anhand dieser Messungen nicht eindeutig bestimmen. Dazu würde eine IL-(S)TEM-Messung^[201–203] helfen, bei der zu sehen ist, wie die Metallpartikel vor und nach der elektrochemischen Behandlung innerhalb einer Kugel verteilt sind. Nur so kann eine Aussage darüber gemacht werden, ob durch die elektrochemische Degeneration Partikel aus den Kohlenstoffkugel herausgelöst werden.

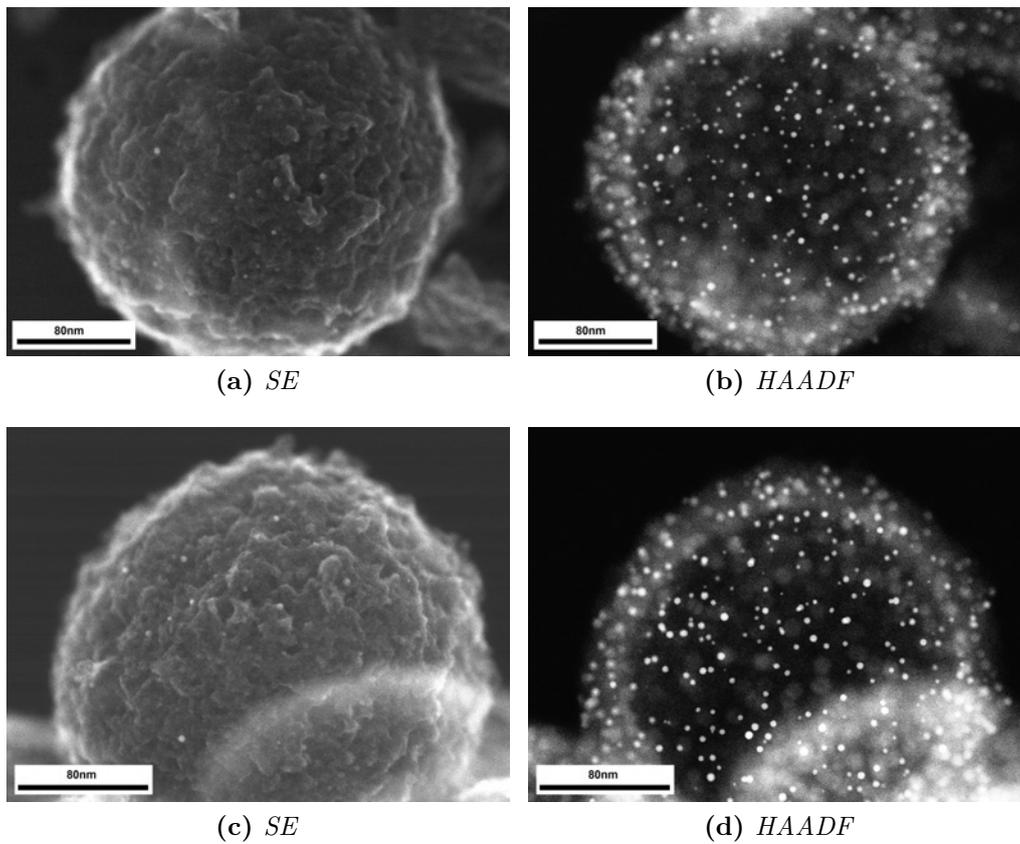


Abbildung 5.13.: *STEM* Aufnahmen von *Pt-Ni@HGS*. Die *SE*-Aufnahmen zeigen die poröse Oberfläche der *HGS* und wenige Metallpartikel. In den *HAADF*-Aufnahmen sind deutlich mehr Partikel auch im Inneren der Hülle zu erkennen.

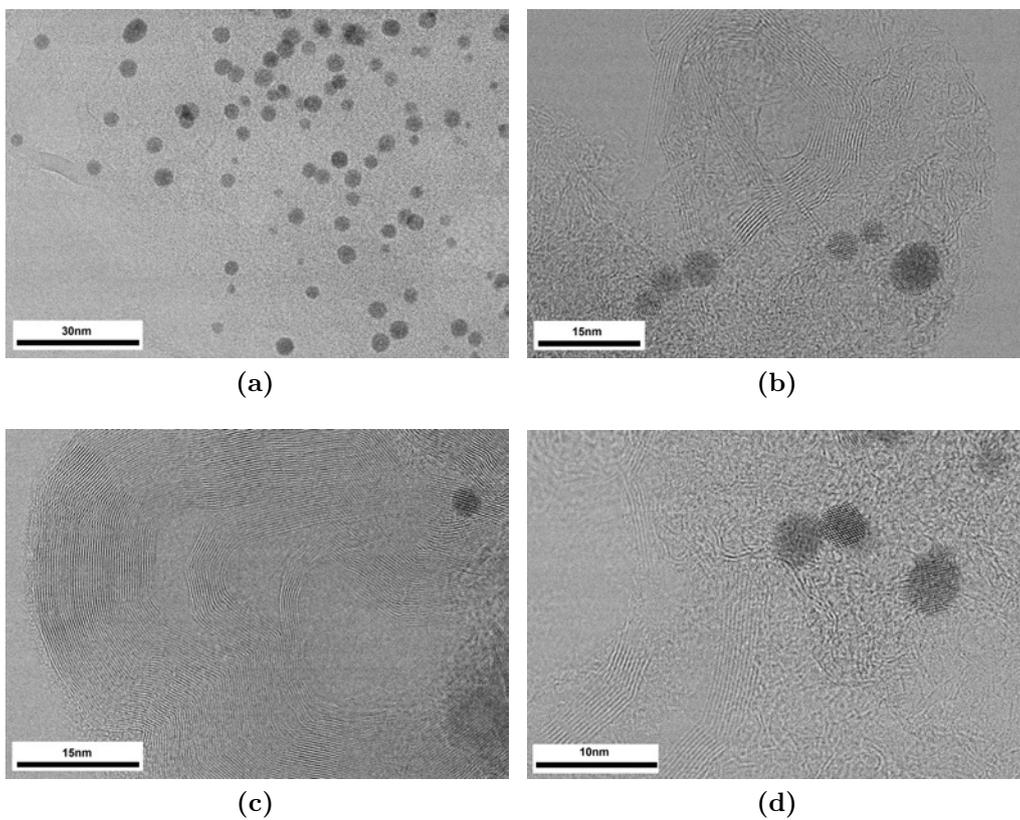


Abbildung 5.14.: *BF-STEM* Aufnahmen von *Pt-Ni@HGS*. Es sind deutlich die graphitischen Bereiche der Kohlenstoffkugeln (b,c) und die kristalline Struktur der Nanopartikel zu erkennen (d).

In BF-STEM-Aufnahmen der degenerierten Pt-Ni@HGS sind deutlich die metallischen Nanopartikel zu erkennen, wie in Abbildung 5.14 dargestellt. Die Nanopartikel liegen kristallin vor, in den Abbildungen 5.14b und 5.14d sind Netzebenen einiger Partikel aufgelöst. In den STEM-Aufnahmen sind zudem die graphitischen Stellen der Kohlenstoffhohlkugeln zu erkennen.

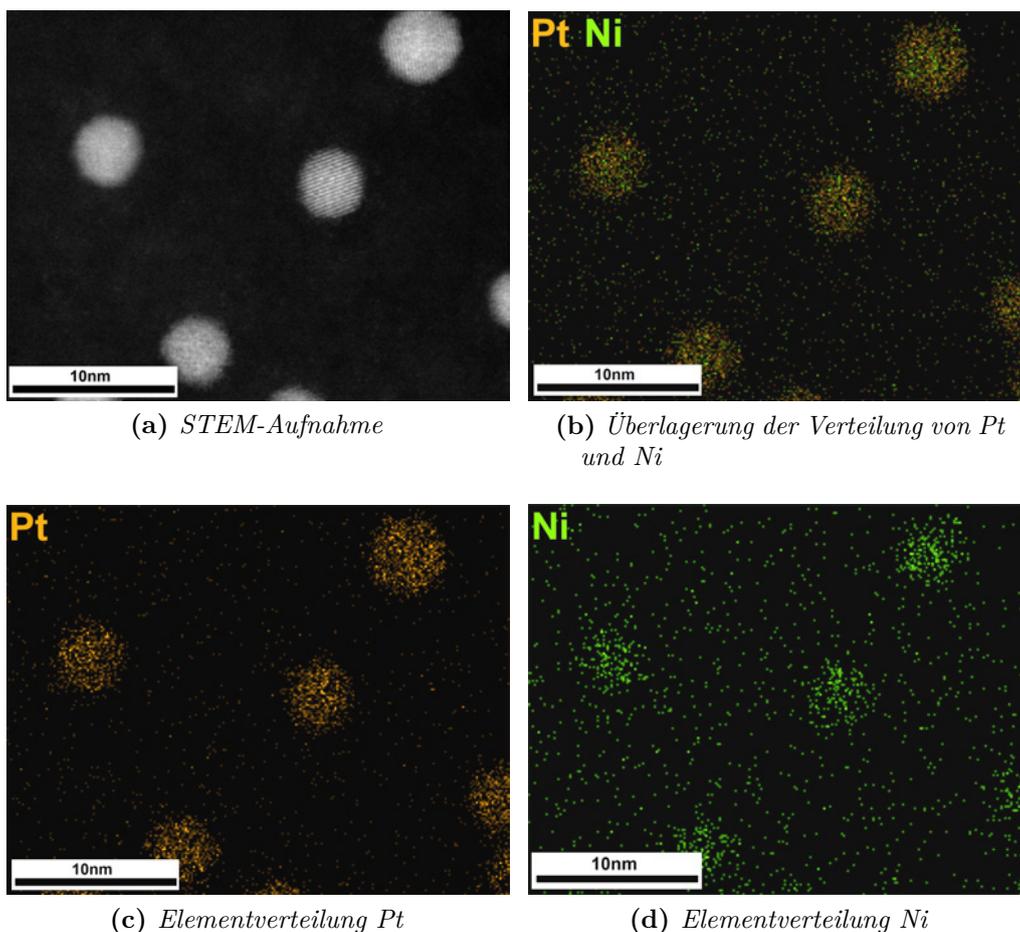


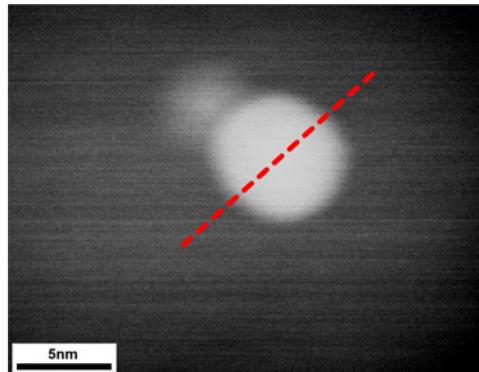
Abbildung 5.15.: EDX-Analyse von PtNi-Partikeln. Die Elementverteilungsbilder zeigen deutlich, dass beide Elemente in den Partikeln enthalten sind.

Die elementare Zusammensetzung der Partikel lässt sich anhand der Elementverteilungsbilder von Platin und Nickel in Abbildung 5.15 nur schwer bestimmen. Es ist zu erkennen, dass beide Elemente in einem Partikel enthalten sind. Die Intensität des Nickel-Signals ist geringer als die von Platin, woraus sich folgern lässt, dass die Partikel weniger Nickel als Platin enthalten. Dies entspricht den Erwartungen für

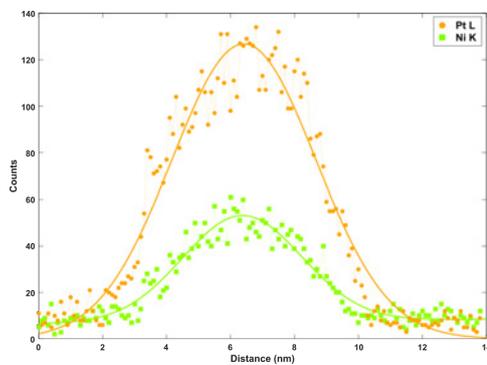
die Verbindung Pt_3Ni . Für die weiterführende Analyse der räumlichen Verteilung von Platin und Nickel wurden Linienprofile einzelner Partikel gemessen. In den Abbildungen 5.16, 5.17 und 5.18 sind die Profile von drei unterschiedlichen Partikeln dargestellt. Zur besseren Anschaulichkeit wurden Regressionskurven zu den gemessenen Werten bestimmt und in den Diagrammen dargestellt. Die Linienprofile ähneln gaußschen Glockenkurven, wie es für sphärische Partikel dieser Größe zu erwarten wäre. Der Vergleich der Kurvenverläufe von Platin und Nickel untereinander zeigt, dass die Kurve von Nickel verzögert ansteigt und früher wieder abfällt als die Kurve von Platin. Dies ist besonders in den Darstellungen der untergrundkorrigierten Netto-Profile (Abb. 5.16c und 5.17b) sichtbar. Diese Beobachtungen zeigen, dass Nickel wahrscheinlich nicht homogen über den gesamten Partikel verteilt ist und folglich keine Pt-Ni-Legierung vorliegt, wie es bei den frisch synthetisierten Partikeln der Fall ist.

Bei einem Legierungspartikel sollte das stöchiometrische Verhältnis der beiden Metalle über den gesamten Querschnitt des Partikels gleich bleiben, unabhängig von der gemessenen Stelle, wie es für die frisch synthetisierten $\text{Pt}_3\text{Ni}@HGS$ gezeigt werden konnte. Am Rand des Partikels, wo weniger Material gemessen wird, sollte demnach das gleiche stöchiometrische Verhältnis bestimmt werden können, wie in der Mitte des Partikels, an der mehr Material vorliegt. Für zwei Pt-Ni-Partikel der degenerierten Pt-Ni@HGS wurden an verschiedenen Punkten innerhalb des Partikels EDX-Spektren quantifiziert und das Verhältnis von Pt zu Ni bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.19 und 5.20 dargestellt. Bei beiden Partikeln zeigt sich, dass Nickel in der Mitte des Partikels konzentriert ist, während der Rand platinreich ist. Diese Ergebnisse sprechen für einen Core-Shell-Aufbau der degenerierten Partikel.

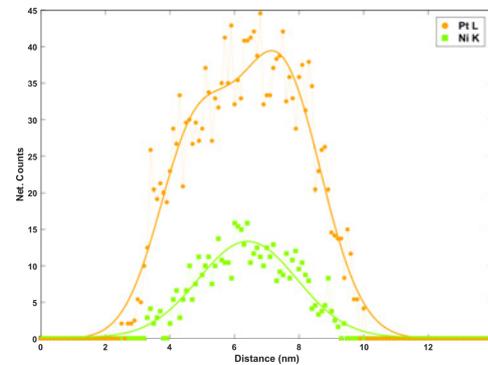
Um die experimentellen Ergebnisse zu unterstützen und die Struktur der Nanopartikel genauer zu beschreiben, wurden theoretische EDX-Linienprofile mit dem Programm CASINO auf der Basis von Monte-Carlo-Simulationen berechnet.^[204,205] Es wurden drei unterschiedliche Strukturen von 4 nm großen Pt-Ni-Partikel angenommen: eine Legierung (Pt_3Ni), ein Ni@Pt Core-Shell-Partikel und eine Mischung aus Legierung und Core-Shell („PtNi@Pt“). Für die Core-Shell-Partikel wurde eine Hülle von 0,5 nm Dicke und ein Kern mit 3 nm Durchmesser angenommen.



(a) STEM-Aufnahme

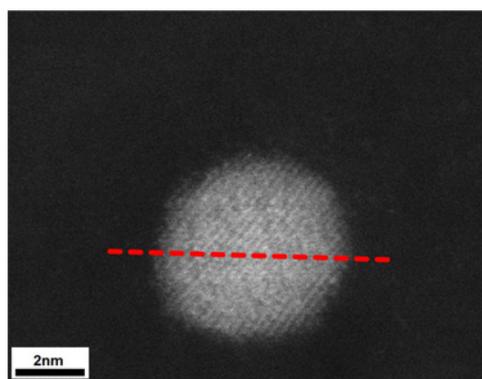


(b) Linienprofil

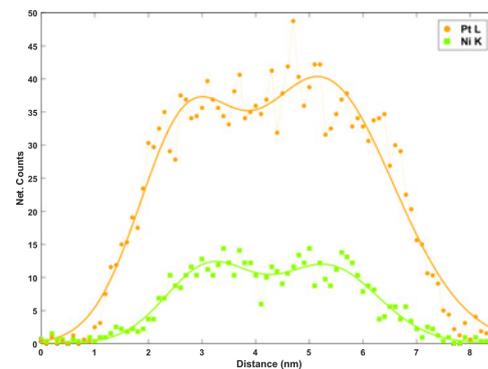


(c) Netto-Linienprofil

Abbildung 5.16.: HAADF-STEM-Aufnahme und EDX-Linienprofil eines degenerierten Pt-Ni Partikels. Neben dem gemessenen Linienprofil (b) ist auch das untergrundkorrigierte Netto-Linienprofil (c) dargestellt.



(a) STEM-Aufnahme



(b) Netto-Linienprofil

Abbildung 5.17.: HAADF-STEM-Aufnahme und EDX-Linienprofil eines Pt-Ni Partikels nach der elektrochemischen Degeneration. Dargestellt ist das untergrundkorrigierte Netto-Linienprofil.

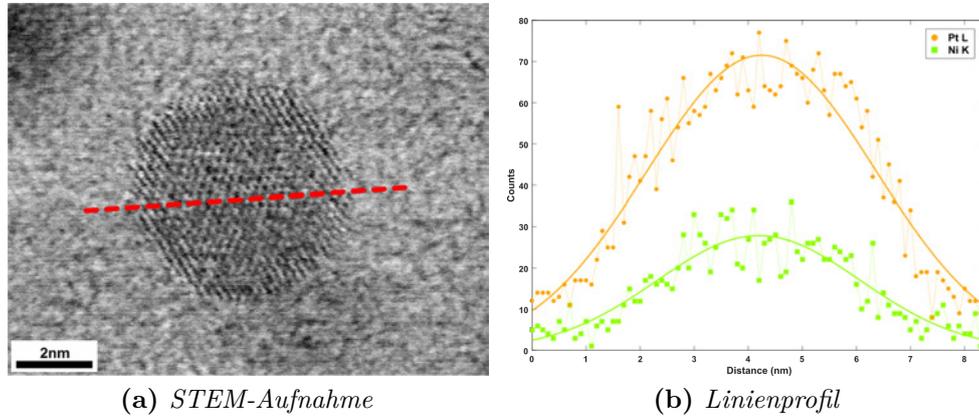
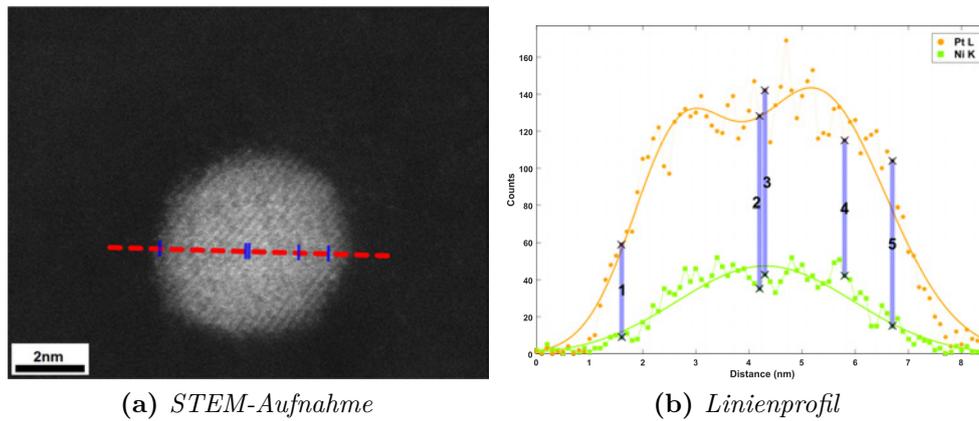


Abbildung 5.18.: BF-STEM-Aufnahme und EDX-Linienprofil eines Pt-Ni Partikels.

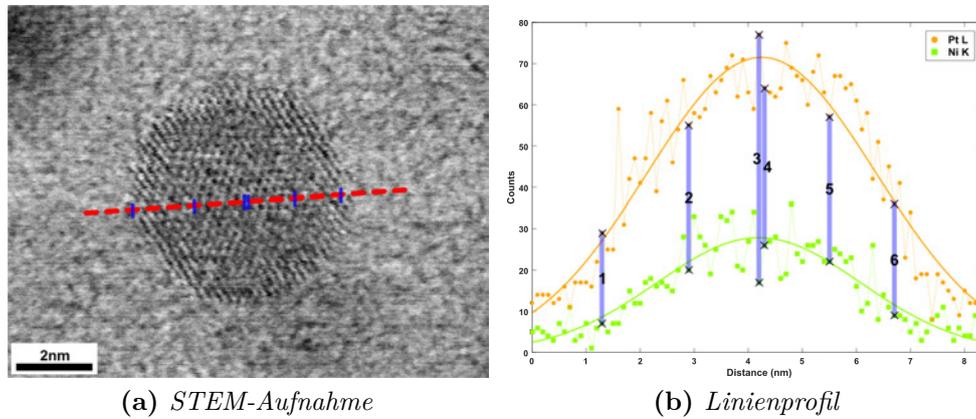


Messpunkt	Pt (at%)	Ni (at%)	Verhältnis Pt:Ni
1	73,25	26,75	$\approx 3 : 1$
2	70,14	29,86	$\approx 2,3 : 1$
3	70,89	29,11	$\approx 2,3 : 1$
4	65,75	34,25	$2 : 1$
5	75,55	24,45	$3 : 1$

(c) Quantifizierung

Abbildung 5.19.: Quantifizierung des Platin- und Nickelgehaltes an verschiedenen Stellen innerhalb des Partikels aus Abbildung 5.17. In der Mitte des Partikels scheint im Verhältnis zu Platin mehr Nickel vorzuliegen.

5.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen



Messpunkt	Pt (at%)	Ni (at%)	Verhältnis Pt:Ni
1	78,1	21,9	$\approx 4 : 1$
2	73,83	26,17	$\approx 3 : 1$
3	82,49	17,51	$\approx 4,7 : 1$
4	72,49	27,51	$\approx 2,6 : 1$
5	76,4	23,6	$\approx 3 : 1$
6	79,18	20,82	$\approx 4 : 1$

(c) Quantifizierung

Abbildung 5.20.: Quantifizierung des Platin- und Nickelgehaltes an verschiedenen Stellen innerhalb des Partikels aus Abbildung 5.18. In der Mitte des Partikels scheint im Verhältnis zu Platin mehr Nickel vorzuliegen.

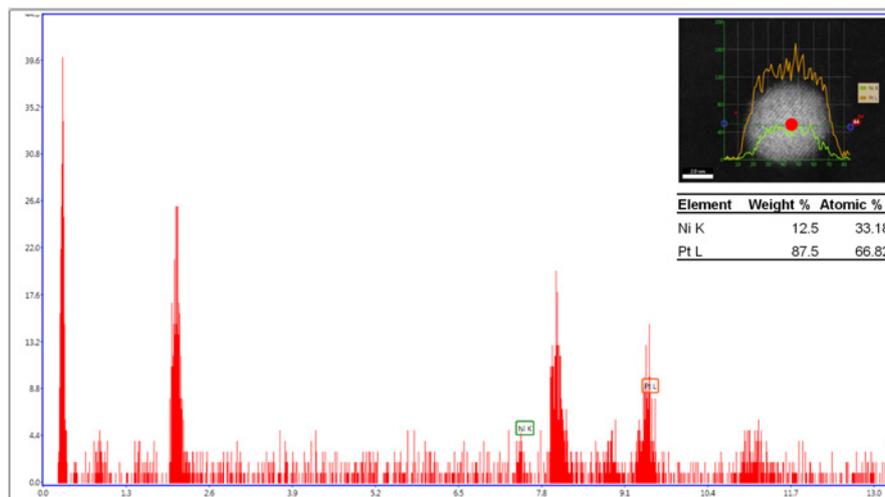


Abbildung 5.21.: Extrahiertes EDX-Spektrum des markierten Bereichs aus der Partikelmitte eines Pt-Ni-Partikels und resultierende Quantifizierung.

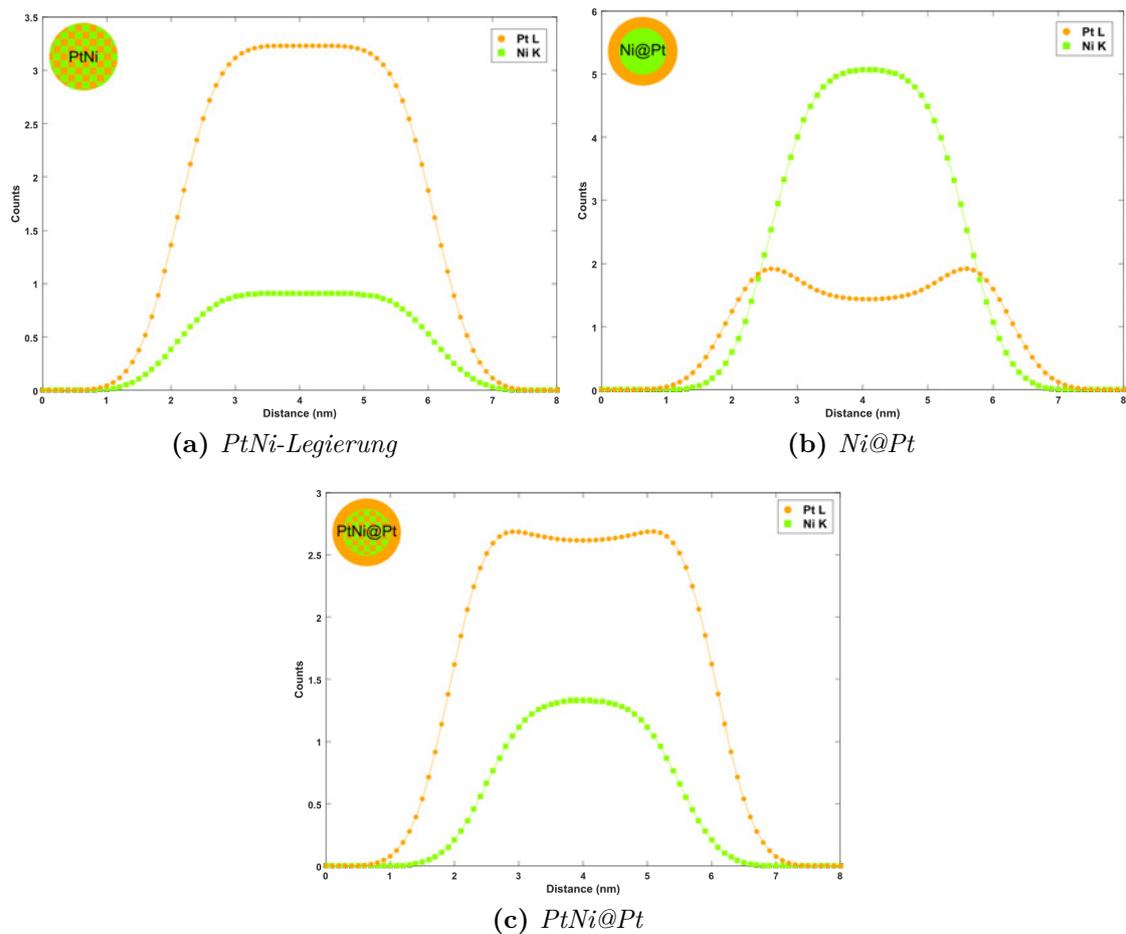


Abbildung 5.22.: Simulationen von EDX-Linescans von 4 nm großen Pt-Ni-Partikeln unterschiedlicher Struktur. Der Nickelgehalt des Legierungspartikel entspricht 12 %, ^[199] der des Legierungskerns des PtNi@Pt-Partikels 33 %. Für die Core-Shell-Partikel wurde eine 0,5 nm dicke Hülle angenommen.

Für den Legierungspartikel wurde eine Zusammensetzung von 12 % Nickel und 88 % Platin angenommen. Diese Werten entsprechen der mittels ICP-MS bestimmten Zusammensetzung der degenerierten Partikel.^[199] Für den Legierungskern des PtNi@Pt-Partikels wurde eine Zusammensetzung von 33 % Nickel und 67 % Platin angenommen. Diese Werte wurden durch die quantitative Auswertung eines EDX-Spektrums aus der Partikelmitte, wie in Abbildung 5.21 dargestellt, bestimmt. Unter der Annahme, dass der gesamte Partikel einen Nickelgehalt von 12 % hat, sollte der Nickelgehalt des Legierungskerns entsprechend höher sein. Die weiteren Simulationsparameter wie die Beschleunigungsspannung, der Strahldurchmesser und Abnahmewinkel des EDX-Detektors orientieren sich dabei an den experimentellen Bedingungen um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Die simulierten Linienprofile für die Pt-Ni-Partikel sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

Der Vergleich der simulierten und experimentellen Linienprofile lässt vermuten, dass die degenerierten Pt-Ni-Partikel eine Core-Shell-artige Struktur haben. So lässt sich der verzögerte Anstieg und das frühere Abfallen des Nickelprofils im Vergleich zum Platinprofil erklären. Die Ni@Pt Core-Shell-Struktur lässt sich jedoch auch ausschließen, da sich der charakteristische Verlauf des Profils in der Partikelmitte nicht in den experimentellen Profilen wiederfinden lässt. Für einen reinen Core-Shell-Partikel hat das Profil des Kernmaterials das Maximum in der Partikelmitte. Dort ist die Menge des Materials, das zur Signalentstehung beiträgt, am größten, da der Querschnitt des Kerns seinem Durchmesser entspricht. Das Profil des Hüllenmaterials hat an dieser Stelle ein lokales Minimum. Hier ist der Querschnitt durch die Hülle kleiner als an Bereichen rechts und links neben der Partikelmitte. Das Profil des Core-Shell-artigen PtNi@Pt-Partikels zeigt einen ähnlichen Verlauf, jedoch ist das lokale Minimum des Hüllenmaterials nicht so deutlich ausgeprägt wie für den Ni@Pt-Partikel. Zudem ist die gesamte Intensität des Platin-Profils für den Core-Shell-artigen Partikel deutlich höher, was an der größeren Menge an Platin innerhalb des Partikels liegt. Die experimentellen Profile zeigen einen ähnlichen Verlauf, sodass für die untersuchten Partikel eine Core-Shell-artige Struktur angenommen wird.

Wie für die Pt-Ni-Partikel nach der Synthese wurden auch für die degenerierten Pt-Ni-Partikel Vergleichsmessungen am ChemiSTEM durchgeführt. In Abbildung

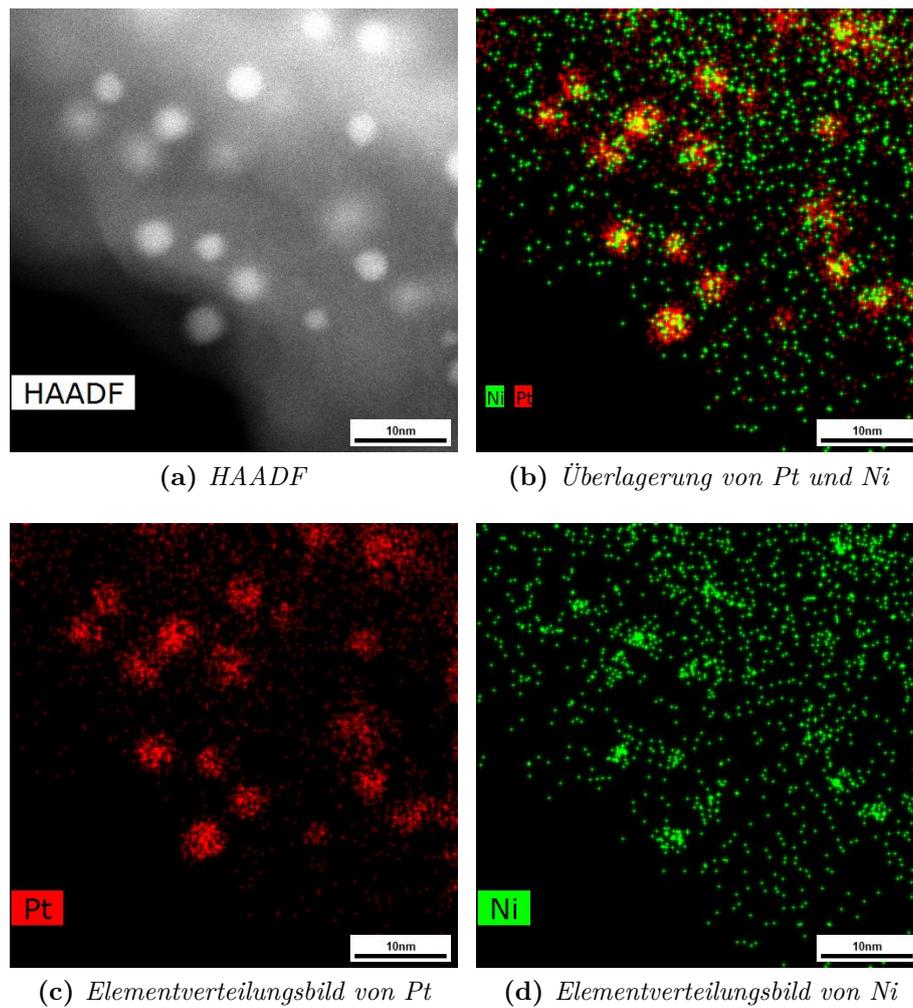


Abbildung 5.23.: EDX-Analyse von Pt-Ni@HGS am ChemiSTEM. Die Elementverteilungsbilder zeigen deutlich eine Core-Shell-Struktur der Partikel. Platin scheint über den gesamten Partikel verteilt zu sein, während Nickel hauptsächlich im Kern der Partikel vorhanden ist.

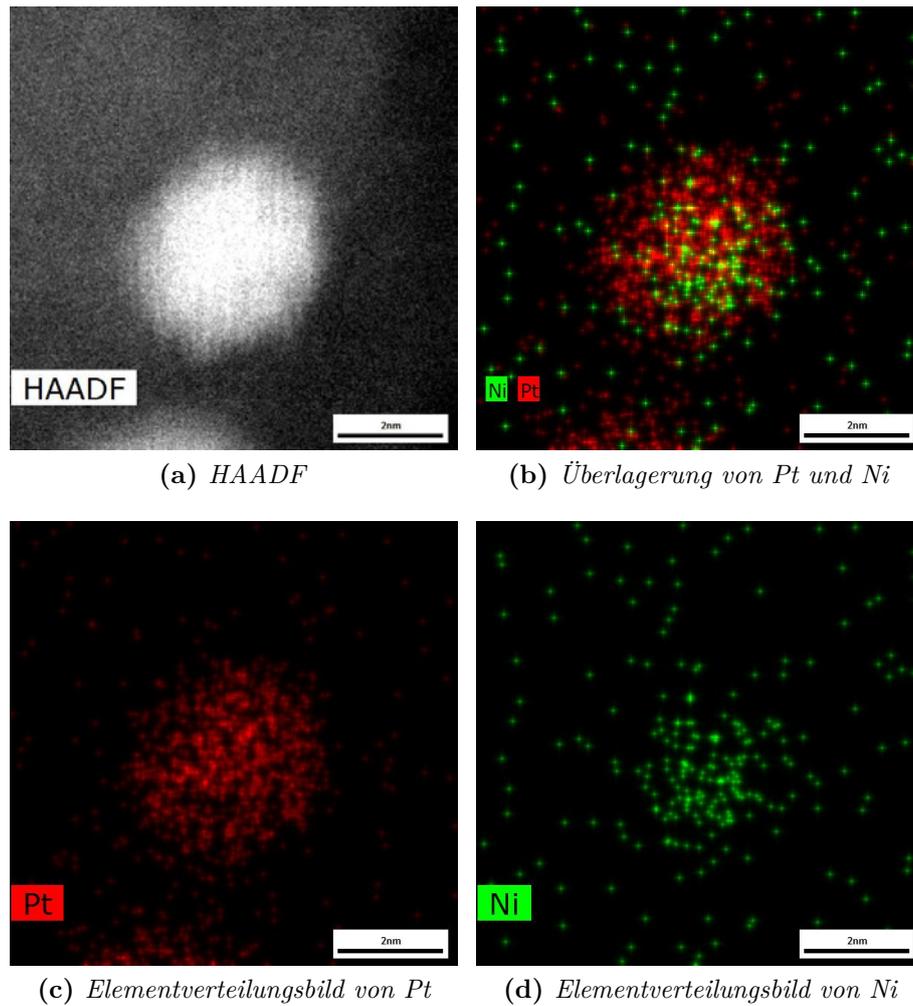


Abbildung 5.24.: EDX-Analyse eines einzelnen Pt-Ni-Partikels am ChemiSTEM. Anhand der Elementverteilungsbilder ist eine Core-Shell-Struktur des Partikels mit platinreicher Hülle zu erkennen. Über die Zusammensetzung des Kerns lässt sich keine Aussage treffen.

5.23 sind Elementverteilungsbilder mit mehreren Partikeln dargestellt. Abbildung 5.24 zeigt Elementverteilungsbilder von einem einzelnen Partikel. In diesen Bildern ist deutlich eine Core-Shell-Struktur mit einer platinreichen Hülle zu erkennen. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse, die mithilfe der Linienprofile gewonnen werden konnten. Nur durch Betrachtung der Elementverteilungsbilder ist es jedoch schwierig, eine Aussage über die Zusammensetzung des Kerns zu treffen. In diesem Zusammenhang scheint die Aufnahme von Linienprofilen die geeignetere Methode zur Untersuchung der Pt-Ni-Partikel zu sein, da so relativ gut zwischen einer Core-Shell-Struktur (Ni@Pt) und einer Core-Shell-artigen Struktur (PtNi@Pt) unterschieden werden konnte.

Zusammengefasst ergeben die Messergebnisse, dass die elektrochemische Degeneration die Struktur der Platin-Nickel-Partikel verändert. Anhand der STEM-Aufnahmen konnten keine Veränderung der Pt-Ni@HGS beobachtet werden. Erst in den EDX-Analysen zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen frisch präparierten und degenerierten Pt-Ni-Partikel. Die degenerierten Partikel zeigen einen Core-Shell-artigen Aufbau (PtNi@Pt). In der Hülle liegt hauptsächlich Platin vor, der Kern besteht wahrscheinlich aus einer Legierung aus Platin und Nickel. Dies wurde durch die Aufnahme von EDX-Linienprofilen gezeigt. Die experimentellen Linienprofile wurden mit simulierten Profilen unterschiedlicher Struktur (Legierung, Core-Shell und Core-Shell-artig) verglichen, um die experimentellen Ergebnisse zu bestätigen. Vergleichsmessungen am ChemiSTEM bestätigen die Bildung einer Core-Shell-Struktur. In den dargestellten Elementverteilungsbildern ist deutlich eine platinhaltige Hülle zu erkennen. Jedoch lassen sich anhand dieser Verteilungsbilder keine genauen Aussagen über die Zusammensetzung des Kerns treffen. Die Elementverteilungsbilder enthalten daher nicht mehr Informationen als die Linienprofile, sodass die Aufnahme von Linienprofilen die Methode der Wahl für eine Untersuchung dieser und ähnlicher Partikel darstellt.

5.3. Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Katalysator Pt-Ni@HGS vor und nach der elektrochemischen Degeneration untersucht. Vor der Degeneration konnten metallische Nanopartikel eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln beobachtet werden. Da sich die Metallpartikel in den TEM-Untersuchungen nicht atomar auflösen ließen, wurden Beugungsexperimente durchgeführt, um die kristalline Struktur der Partikel zu bestätigen. Mit EDX-Analysen wurde die elementare Verteilung von Platin und Nickel innerhalb der Partikel untersucht. Linienprofile einzelner Partikel ergaben einen Verlauf, der einer homogenen Verteilung beider Elemente über den Partikel entspricht. Somit sollte es sich bei den Partikel vor elektrochemischer Degeneration um eine Legierung handeln.

Nach der elektrochemischen Degeneration wurden Nanopartikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln beobachtet, die atomar aufgelöst werden konnten. Anhand von EDX-Linienprofilen konnte gezeigt werden, dass sich die elementare Verteilung von Platin und Nickel verglichen mit den nicht-degenerierten Partikeln verändert hat. Der Verlauf der Linienprofile deutet auf eine Core-Shell-artige Struktur der Partikel hin. Die Hülle dieser Partikel ist platinreich, der Kern enthält sowohl Nickel als auch Platin. Zusammenfassend könnte diese Struktur als PtNi@Pt bezeichnet werden.

Um die experimentellen Ergebnisse zu unterstützen wurde der Verlauf von EDX-Linienprofilen für einen Pt-Ni-Legierungspartikel, einen Ni@Pt Core-Shell-Partikel und den PtNi@Pt Core-Shell-Partikel simuliert. Die experimentellen Linienprofile haben die größte Ähnlichkeit mit dem simulierten Profil von PtNi@Pt. Weiterführend könnte es interessant sein, die Struktur von Pt-Ni@HGS nach der Degeneration unter anderen Bedingungen oder mit unterschiedlichen Platin-Nickel-Verhältnissen zu untersuchen. Diese Ergebnisse wären hilfreich, um die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren für den Einsatz in Brennstoffzellen zu vergleichen. Zusätzlich wäre es interessant die gleichen Partikel vor und nach der elektrochemischen Degeneration zu beobachten, um genauere Aussagen über den Einfluss der elektrochemischen Behandlung machen zu können. Dies wäre einerseits über eine IL-(S)TEM-Untersuchung möglich. Andererseits könnte mit einem speziellen Halter

die Degeneration direkt im Mikroskop durchgeführt und gleichzeitig beobachtet werden. So könnten vermutlich weitergehende Informationen über die Stabilität der Katalysatormaterialien gewonnen und der Einfluss der Reaktionsbedingungen besser verstanden werden.

Zusätzlich wurde anhand der vorgestellten Ergebnisse gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, EDX-Analysen mit sehr hoher Ortsauflösung durchzuführen. Die ineffiziente Detektion der Röntgenstrahlung und daraus folgend die geringe Signalintensität muss dabei über einen Detektor mit großem Raumwinkel und idealerweise einen kalten Feldemitter kompensiert werden. Für die größtmögliche Ortsauflösung wird zusätzlich ein C_S -korrigiertes STEM mit sehr kleinem Strahldurchmesser benötigt. Somit gibt es alternative Methoden zu EELS für die hochauflösende Untersuchung von Nanopartikeln. Dies ist besonders interessant für Proben mit schweren Elementen wie beispielsweise Platin oder Iridium, die für EELS aufgrund der Lage der Ionisationskanten eher ungünstig sind.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten unterschiedliche feste Katalysatorsysteme mithilfe elektronenmikroskopischer Methoden untersucht werden. In diesem Zusammenhang wurde auch das Potential der Elektronenmikroskopie als Analytikmethode für Nanopartikel und nanostrukturierte Systeme vorgestellt. Durch Auswahl verschiedener Techniken sollte eine möglichst umfangreiche Charakterisierung der einzelnen Katalysatorsysteme erreicht werden.

Bei der Untersuchung der bimetallischen PtCo@HCS wurden die Produkte der einzelnen Reaktionsschritte betrachtet. Zusätzlich wurde der Katalysator nach der Verwendung in vier Katalysezyklen untersucht. Das Ziel der Untersuchung war ein besseres Verständnis der während der Synthese stattfindenden Prozesse und die Analyse der Stabilität des Katalysators unter Reaktionsbedingungen. Als geeignete Methoden für die Untersuchung haben sich vor allem hochauflösende TEM- und HAADF-STEM-Aufnahmen von Querschnitten der Proben herausgestellt. Mithilfe eines C_S -korrigierten dedizierten STEMs konnten von den Querschnitten EDX-Elementverteilungsbilder mit guter Signalintensität aufgenommen werden. So konnte die Verteilung von Platin und Cobalt innerhalb der Hohlkugeln gezeigt werden. Nach der Pyrolyse wurden neben bimetallischen PtCo-Partikeln auch deutlich kleinere Co-haltige Partikel beobachtet. Diese Partikel werden wahrscheinlich nicht, wie zuerst vermutet wurde, durch eine bewusste Oxidation der PtCo@HCS nach der Pyrolyse gebildet. In HR-STEM-Aufnahmen einer nicht-passivierten Probe sind die Co-haltigen Partikel bereits zu erkennen. Die EDX-Elementverteilungsbilder zeigen an diesen Stellen ein höheres Cobalt- und Sauerstoff-Signal, sodass es sich hierbei um Cobaltoxid-Partikel handeln könnte, die während der Pyrolyse gebildet werden.

Die Gold-, Platin- und Core-Shell-Nanopartikel wurden bezüglich ihrer Form und möglicher Gitterfehler untersucht. Um die in HR-TEM-Aufnahmen beobachteten Formen aufzuklären, wurden Modelle der häufigsten Formen von einkristallinen und verzwilligten Gold-Kristallen erstellt. Von besonderem Interesse war die Analyse der Kristallstruktur von einkristallinen Au- und Au@Pt-Partikeln anhand von Feinbereichsbeugungsbildern und den aus HR-TEM-Aufnahmen berechneten FFTs. Für die Gold-Partikel und mit Natriumcitrat reduzierte Au@Pt Core-Shell-Partikel konnte wie erwartet eine fcc-Struktur ermittelt werden. Die berechnete Gitterkonstante der Gold-Partikel entspricht den Literaturwerten. Für die Core-Shell-Partikel konnte eine Gitterkonstante ermittelt werden, die zwischen den Konstanten von Gold und Platin liegt. Daher unterscheidet sich die Kristallstruktur dieser Partikel kaum von der reiner Platin- oder Goldpartikel. Für eine zweite Probe von Au@Pt Core-Shell-Partikeln, die mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel synthetisiert wurden, konnte aus den Beugungsbildern und FFTs für ein kubisches System keine sinnvolle Gitterkonstante bestimmt werden. Da Fehler der Methode ausgeschlossen werden konnten, wurde vermutet, dass diese Partikel in einem anderen Kristallsystem vorliegen. Diese Vermutung wurde überprüft, indem eine hexagonale Zelle für Gold und Platin konstruiert wurde. Der Vergleich der experimentell bestimmten Netzebenenabstände mit den entsprechenden Abständen für die konstruierten hcp-Zellen für Au und Pt zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Dementsprechend wird bei den untersuchten Au@Pt-Partikeln, die mit Natriumborhydrid reduziert wurden, von einer hcp-Struktur ausgegangen.

Die Untersuchung der Pt-Ni@HGS erfolgte in Hinblick auf die Zusammensetzung der metallischen Nanopartikel vor und nach der elektrochemischen Degeneration. Hierbei war vor allem die Verteilung von Platin und Nickel innerhalb der ≤ 4 nm kleinen Partikel von Bedeutung. Mithilfe eines C_S -korrigierten STEMs konnten EDX-Linienprofilen mit sehr hoher Ortsauflösung ($\leq 0,2$ nm) aufgenommen werden. Diese Profile zeigen deutlich eine Veränderung der Elementverteilung nach der elektrochemischen Behandlung. Die frisch präparierten Pt₃Ni@HGS wurden, wie erwartet, als Legierungspartikel mit homogener Platin- und Nickelverteilung innerhalb der Partikel identifiziert. Nach der elektrochemischen Degeneration zeigen die Linienprofile die Bildung einer Pt-reichen Hülle. Die Struktur der Partikel

nach der Degeneration kann als PtNi@Pt beschrieben werden. Um die experimentellen Ergebnisse zu unterstützen, wurden theoretische EDX-Linienprofile von Pt-Ni-Partikeln unterschiedlicher Struktur auf Basis von Monte-Carlo-Simulationen berechnet. Der Vergleich der experimentellen Profile der degenerierten Partikel mit dem berechneten Profil für PtNi@Pt zeigt eine gute Übereinstimmung. Folglich scheinen nach der Degeneration Core-Shell-artige PtNi@Pt-Partikel vorzuliegen.

Anhand der verwendeten Techniken konnten die vorgestellten Materialien bereits umfangreich charakterisiert werden. Neben der (hochauflösenden) Abbildung haben sich vor allem die analytischen Möglichkeiten der Elektronenmikroskopie als sehr hilfreich für die Untersuchung der bimetallicen Partikel herausgestellt. Wie gezeigt werden konnte, hat auch die Auswertung von Beugungsbildern oder FFTs ein großes Potential für die Strukturaufklärung von Nanopartikeln.

Bisher ist die elektronenmikroskopische Charakterisierung der Katalysatoren hauptsächlich auf das Material selbst limitiert. Veränderungen des Katalysators können, wie gezeigt wurde, durch Untersuchungen vor und nach der Reaktion sichtbar gemacht werden. Dynamische Prozesse wie die Adsorption von Reaktanden an der Katalysatoroberfläche können derzeit nur in sehr begrenztem Umfang im Mikroskop beobachtet werden. Die Entwicklung der *in-situ* Methoden ist aktuell noch nicht so weit fortgeschritten, dass reale und technisch relevante Katalysatorsysteme unter Reaktionsbedingungen auf diesem Weg untersucht werden können. Fortschritte auf diesem Gebiet könnten eine sinnvolle Ergänzung zur *ex-situ* Analyse der Katalysatoren darstellen. Doch auch im Bereich der *ex-situ* Methoden können weitere Entwicklungen den Anwendungsbereich der Elektronenmikroskopie für die heterogene Katalyse erweitern. Durch Entwicklung von Korrektoren für die sphärische und chromatische Aberration ist es bereits möglich, höchstauflösende Abbildungen auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen zu erhalten. Auch hochauflösende EDX-Analysen sind mithilfe eines korrigierten Mikroskops, das mit einem Detektor mit großem Raumwinkel ausgerüstet ist, möglich. Zukünftig kann die Auflösung der chemischen Analysen vermutlich noch weiter verbessert werden. Auch eine Kombination der chemischen Analyse mit tomographischen Methoden könnte durch dreidimensionale Elementverteilungsbilder einen tieferen Einblick in die Struktur der Katalysatoren geben.

Die Bedeutung der Elektronenmikroskopie als Analytikmethode für feste Katalysatoren kann mit der Entwicklung neuer Techniken zur Datenaufnahme und Auswertung weiter vergrößert werden. Dennoch ist es für ein umfassendes Verständnis der Eigenschaften eines Katalysators nötig, die elektronenmikroskopischen Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer Charakterisierungsmethoden und theoretischer Studien zu ergänzen.

7. Experimenteller Teil

7.1. PtCo-Partikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln

Die Pt@HPS, Pt@HPS-Co²⁺ und PtCo@HCS wurden von Ann-Christin Swertz und Guang-Hui Wang synthetisiert. Guang-Hui Wang führte die katalytische Reaktion durch. Die Probenpräparation und die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden von Ann-Christin Swertz durchgeführt.

7.1.1. Hydrothermale Synthese von Pt-Partikeln in Polymerhohlkugeln

In 60 mL entionisiertem Wasser wurden 1,2 mmol DA und 0,5 mmol HMT gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 20 mL einer zweiten wässrigen Lösung mit 0,24 mmol SO, 7,5 μ mol P123 und 0,06 mmol K₂PtCl₄ zugegeben. Nach 10 min Rühren wurde die Lösung in einen mit Teflon ausgekleideten Stahl-Autoklaven (Fassungsvermögen 120 mL) gefüllt, der Autoklav fest verschlossen und in einen Ofen gestellt. Der Autoklave wurde auf 450 °C erhitzt mit einer Aufheizrate von 1 °C min⁻¹ und für 2 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Autoklave geöffnet und die entstandene Suspension 10 min mit 16.500 min⁻¹ zentrifugiert. Der Rückstand wurde dreimal in 50 mL Wasser aufgenommen und anschließend zentrifugiert. Das orange-braune Produkt wurde bei 50 °C über Nacht im Vakuum getrocknet.

7.1.2. Ionenaustausch mit Cobalt-Ionen

Die frisch synthetisierten Pt@HPS wurden in 8 mL einer wässrigen Lösung mit 0,18 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 2 mL Ammoniumhydroxid-Lösung (28-30 % dispergiert und für 4 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit 16.500 min^{-1} zentrifugiert und der Rückstand dreimal mit Wasser gewaschen. Das braune Produkt wurde 8 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

7.1.3. Synthese von PtCo eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln

PtCo@HCS entsteht aus Pt@HPS- Co^{2+} durch Pyrolyse in H_2/Ar (5%/95%). Dazu wurde das Pt@HPS- Co^{2+} mit $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf 400 °C aufgeheizt und für 3 h bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde mit $1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf 500 °C erhitzt und für 2 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Probe im Sauerstoffstrom (2 % in N_2) für 2 h passiviert.

7.1.4. Charakterisierung

7.1.4.1. Probenpräparation

Die Pt@HPS, Pt@HPS- Co^{2+} und PtCo@HCS wurden als Pulver auf die Trägernetzchen aufgebracht und ohne weitere Aufbereitung untersucht. Zusätzlich wurden die Pt@HPS- Co^{2+} und PtCo@HCS in Epoxid-Harz (spurr) eingebettet. Mit dem Mikrotom wurden 30-50 nm dünne Querschnitte der Proben angefertigt. Die PtCo@HCS wurden außerdem direkt nach der Pyrolyse in der Glove-Box auf ein Netzchen präpariert und mit dem Vakuumtransfer-Halter unter Luftausschluss ins Mikroskop gebracht.

7.1.4.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die SEM-Aufnahmen von Pt@HPS-Co²⁺ und PtCo@HCS wurden an einem HITACHI S-5500 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV im SE-Modus und 30 kV im BF- und HAADF-STEM-Modus durchgeführt. Die TEM- und HAADF-STEM-Bilder wurden mit einem C_S -abbildungskorrigierten FEI TITAN 80-300 TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV aufgenommen. Die STEM-Aufnahmen und EDX-Analysen wurden mit einem C_S -korrigierten HITACHI HD-2700 SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV ausgerüstet mit einem EDAX OCTANE T ULTRA W EDX-Detektor durchgeführt.

7.2. Gold, Platin und Gold-Platin Nanopartikel

Johannes Knossalla synthetisierte die Gold-, Platin-, und Core-Shell-Partikel. Ann-Christin Swertz präparierte die Proben und führte die elektronenmikroskopischen Untersuchungen durch.

7.2.1. Synthese von Au-Nanopartikeln

Zu 425 mL siedendem Millipore-Wasser wurde unter Rühren eine HAuCl₄-Lösung (50 mL wässrige Au³⁺ Lösung c=2,54 mmol/L) zugefügt. Sobald die Lösung wieder siedete wurde eine wässrige Natriumcitrat-Dihydrat-Lösung (0,250 g in 12,5 g Wasser) zugetropft und für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Kolloid-Lösung wurde mit PVP (0,675 mL, c=12,8 mg/mL in Wasser) versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung für 50 min zentrifugiert (10.000 min⁻¹). Der Rückstand wurde in soviel Wasser aufgenommen, dass sich 24 g Kolloid-Lösung ergaben.

7.2.2. Synthese von Pt-Nanopartikeln

Zuerst wurde K_2PtCl_4 in Ethylenglykol oder Glycerin gelöst und schnell auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Zu dieser Lösung wurde PVP (55.000 g/mol) gegeben und für weitere 4 h erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 450 mL Aceton zu der dunkelbraunen Lösung gegeben um das Kolloid zu fällen. Die Mischung wurde für 20 min zentrifugiert (13.000 min^{-1}). Wenn der Überstand noch eine starke braune Färbung aufwies, wurden weitere 50 mL Aceton zugegeben und erneut zentrifugiert. Nachdem der Rückstand nochmal mit Aceton gewaschen wurde, wurden die Platin-Partikel in 16 g Wasser oder Ethanol aufgenommen und im Ultraschallbad dispergiert.

7.2.3. Synthese von Au-Pt Core-Shell-Partikeln

7.2.3.1. Au-Pt Core-Shell-Partikeln durch Reduktion mit Citrat

Zu 212,5 mL siedendem Millipore-Wasser wurde unter Rühren eine HAuCl_4 -Lösung (0,5 mL Au^{3+} Lösung in 24,5 g Wasser) zugefügt. Sobald die Lösung wieder siedete wurde eine wässrige Natriumcitrat-Dihydrat-Lösung (0,250 g in 12,5 g Wasser) zuge-
tropft und für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Die abgekühlte Kolloid-Lösung wurde mit 0,0647 g $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ versetzt und für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt um die Platin-Ionen zu reduzieren. Die entstandene tief violett-rote Lösung wurde mit PVP (0,35 mL, 6 mg/mL in Wasser) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung für 50 min zentrifugiert (10.000 min^{-1}). Der Rückstand wurde in soviel Wasser aufgenommen, dass sich 12 g Kolloid-Lösung ergaben.

7.2.3.2. Au-Pt Core-Shell-Partikel und Pt Partikel durch Reduktion mit Natriumborhydrid

In 60 mL Wasser wurden 115 μL einer 0,25 M HAuCl_4 -Lösung (0,029 mmol, 1 eq.) gelöst. Unter Rühren wurde 20 mg Citrat (0,069 mmol, 2,3 eq.) zugegeben. Die rote Lösung wurde 6 h bei Raumtemperatur belassen. Anschließend wurden die Hälfte

dieser Lösung im Eisbad zu einer Lösung aus 7,2 mg $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,014 mmol, 1 eq.) und 0,5 mg Natriumborhydrid (0,014 mmol, 1 eq.) gegeben. Nach einer weiteren Stunde wurde die violette Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit PVP (0,35 mL, 6 mg/mL in Wasser) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurden die Nanopartikel bei 14.000 min^{-1} für 15 Minuten abgeschieden, der farblose Überstand verworfen und mehrfach mit Wasser gewaschen.

7.2.4. Charakterisierung

7.2.4.1. Probenpräparation

Die Kolloidlösungen wurden nach der „Drei-Tropfen-Methode“ für die Elektronenmikroskopie präpariert. Dazu wurde je ein Tropfen der jeweiligen Kolloid-Lösung neben drei Tropfen Wasser auf ein Stück Parafilm gegeben. Das Trägernetzchen wurde mit der beschichteten Seite nach unten zuerst in den Tropfen des Kolloids gehalten und anschließend nacheinander für etwa 2 Sekunden in die Wassertropfen. Auf diese Weise können die Nanopartikel einfach gewaschen und so die Stabilisatoren entfernt werden.

7.2.4.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die TEM- und Beugungsbilder wurden mit einem PHILLIPS CM200 FEG TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einem C_S -abbildungskorrigierten FEI TITAN 80-300 TEM mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV aufgenommen. Die STEM-Aufnahmen und EDX-Analysen wurden mit einem C_S -korrigierten HITACHI HD-2700 dedizierten STEM mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV ausgerüstet mit einem EDAX OCTANE T ULTRA W EDX-Detektor durchgeführt.

7.3. Pt-Ni Partikel eingebettet in graphitische Kohlenstoffhohlkugeln

Die Pt-Ni@HGS wurden von Stefano Mezzavilla synthetisiert. Claudio Baldizzone (Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf) führte die elektrochemische Degeneration der Pt-Ni@HGS durch. Ann-Christin Swertz präparierte die Proben für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen und machte die STEM-Aufnahmen und EDX-Analysen.

7.3.1. Synthese von Pt-Ni in graphitischen Kohlenstoffhohlkugeln

7.3.1.1. Synthese von graphitischen Kohlenstoffhohlkugeln

Zu einer Lösung aus 50 g Ethanol, 12 mL Wasser und 3,29 mL Ammoniak (28%) wurden unter Rühren nach 10 min 2,36 mL Tetraethylorthosilicat (TEOS) getropft. Diese Lösung wurde anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzer Zeit konnte eine leichte Trübung beobachtet werden. Eine Lösung aus 1,41 mL TEOS und 0,57 mL Octadecyltrimethoxysilan (OTMS) (1,34 mmol, 0,12 eq) wurde innerhalb von 20 Minuten zugetropft und die resultierende weiße Emulsion ohne Rühren 4 Stunden bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Die Emulsion wurde anschließend 5 min zentrifugiert (15.000 min^{-1}) und der farblose Überstand verworfen. Der farblose Rückstand ($\text{SiO}_2@m\text{-SiO}_2$) wurde über Nacht bei 75°C getrocknet. Anschließend wurde das Pulver mit 2°C min^{-1} auf 550°C erhitzt und bei dieser Temperatur 30 min calciniert. Das entstandene weiße Pulver wurde nach dem Abkühlen in kleinen Portionen mit insgesamt 3,97 mL einer 2 M ethanolischen Eisen(III)-Nitrat-Lösung ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) versetzt. Die Mischung wurde über Nacht bei 75°C getrocknet und vor der Imprägnierung mit den Polymervorstufen 1 h evakuiert. Im Argonstrom wurde das Pulver langsam mit einer Mischung aus 0,37 mL Divinylbenzol und 12 mg 2,2-Azobis(2-methylpropionnitril) versetzt. Die hellbraune, pulverförmige Substanz wurde anschließend 24 h bei 75°C polymerisiert

und anschließend mit 5 °C min^{-1} auf 1000 °C erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur carbonisiert. Das schwarze Pulver wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 25 mL 10 %iger Flußsäure versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Nach dem Sedimentieren wurde der Überstand verworfen und mit CaCl_2 neutralisiert. Der schwarze Rückstand wurde zunächst mit Wasser, dann mit 30 mL 2 M Salzsäure versetzt und 12 h reagieren gelassen, um den Eisenkatalysator aus der Kohlenstoffhülle herauszulösen. Der Überstand wurde nach dem Sedimentieren mit NaOH neutralisiert. Der Rückstand wurden viermal mit Millipore Wasser und einmal mit Ethanol gewaschen und zwischen den Waschschritten zentrifugiert (14.000 min^{-1} , 5 min). Die fertigen graphitischen Kohlenstoffhohlkugeln wurden über Nacht bei 75 °C getrocknet.

7.3.1.2. Imprägnierung der HGS mit Platin und Nickel

Die Kohlenstoffkugeln wurden mit wässrigen Nickel- und Platin-Lösungen versetzt ($1,08\text{ M H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Pt wt% = $39\% \pm 1\%$ und $2,77\text{ M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und das feuchte Pulver anschließend für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Das verbleibende Lösungsmittel wurde 30 min im Argon-Strom bei 120 °C (Heizrate 3 °C min^{-1}) entfernt. Danach wurde das getrocknete Pulver im Wasserstoff/Argon-Strom (15 vol% H_2) auf 200 °C erhitzt um die Metall-Ionen zu reduzieren. Nach 1,5 h wurde der H_2 -Fluss abgestellt und das Pulver auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Metall-Partikel bei 850 °C für 7 h unter Argon-Atmosphäre getempert (Heizrate 5 °C min^{-1}).

7.3.2. Elektrochemische Degeneration von Pt-Ni Partikeln in HGS

Die elektrochemische Degeneration wurde bei Raumtemperatur in einer Teflon-Zelle mit drei Abteilen und drei Elektroden durchgeführt. Für eine typisches Experiment wurden 6,39 mg der Pt-Ni@HGS in 5 mL ultrareinem Wasser dispergiert und im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden 20 μL dieser Suspension auf die Spitze einer mit Teflon ummantelten Elektrode gegeben. Nach dem Trocknen der

Suspension wurden 7 μL einer Nafion-Lösung (5 wt% in Isopropanol) auf die Elektrodenspitze gegeben, um den Katalysatorfilm zu stabilisieren. Die Spitze wurde mit einer rotating disk electrode (Radiometer Analytical, Frankreich) verbunden und als Arbeitselektrode verwendet. Als Gegenelektrode wurde ein Graphit-Stab verwendet, als Referenzelektrode diente eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode (Metrohm). Die Gegen- und Referenzelektroden wurden jeweils in getrennten Abteilen untergebracht. Zusätzlich wurde eine Nafion-Membran verwendet um die Arbeits- und Referenzelektrode zu separieren und Chlorid-Kontaminationen zu verhindern. Als Elektrolyt wurde 0,1 M HClO_4 verwendet. Zu Beginn der elektrochemischen Experimente wurden 200 Reinigungszyklen (0,05-1,4 V_{RHE} , 0,2 Vs^{-1}) durchgeführt und so der Katalysator elektrochemisch aktiviert. Vor der eigentlichen elektrochemischen Degeneration wurde das Elektrolyt gegen frische HClO_4 ausgetauscht. Für die Start-Stopp-Degeneration wurden 10.800 Zyklen von 0,4-1,4 V_{RHE} mit 1 Vs^{-1} durchgeführt.

7.3.3. Charakterisierung

7.3.3.1. Probenpräparation

Die frisch-hergestellten Pt-Ni Partikel in HGS wurden als Pulver auf die Trägernetzchen aufgebracht und ohne weitere Aufbereitung untersucht. Die degenerierten Pt-Ni Partikel in HGS wurden nach der „Drei-Tropfen-Methode“ für die Elektronenmikroskopie präpariert. Dazu wurde je ein Tropfen der Elektrolytlösung (Lösungsmittel Isopropanol) neben drei Tropfen Wasser auf ein Stück Parafilm gegeben. Das Trägernetzchen wurde mit der beschichteten Seite nach unten zuerst in den Tropfen des Kolloids gehalten und anschließend nacheinander für etwa 2 Sekunden in die Wassertropfen. Das präparierte Trägernetzchen wurde über Nacht bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

7.3.3.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die STEM-Aufnahmen und EDX-Analysen wurden mit einem C_S -korrigierten HITACHI HD-2700 dedizierten STEM mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV ausgerüstet mit einem EDAX OCTANE T ULTRA W EDX-Detektor durchgeführt. Zum Vergleich wurden zusätzliche Elementverteilungsbilder und Linienprofile an einem C_S -korrigierten FEI TITAN G2 80-200 CHEMISTEM mit SUPER-X EDX-Detektor mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen.

7.3.3.3. Simulation der EDX-Linienprofile

Die Simulation der EDX-Linienprofile erfolgte auf der Basis von Monte-Carlo-Simulationen^[19,20] mit der Software CASINO. Für das Mikroskop wurden folgende Werte verwendet: Beschleunigungsspannung 200 kV, Strahldurchmesser 0,2 nm und Abnahmewinkel des EDX-Detektors 24,5°. Die Linienprofile wurden für einen Bereich von 0-10 nm mit einer Schrittweite von 0,1 nm simuliert. Für jeden Punkt wurden 300 Elektronen simuliert. Als Probe wurden Pt-Ni-Partikel mit 4 nm Durchmesser angenommen. Die Ni@Pt-Partikel bestehen aus einer 0,5 nm dünnen Platin-Hülle und einem 3 nm Nickel-Kern. Die Core-Shell-artigen PtNi@Pt-Partikel bestehen aus einem 3 nm PtNi-Kern (67 % Pt, 33 % Ni) und einer 0,5 nm dünnen Platin-Hülle. Die PtNi-Legierungspartikel bestehen aus 88 % Platin und 12 % Nickel.

Literaturverzeichnis

- [1] Reschetilowski, W. *Einführung in die Heterogene Katalyse*; Springer Science + Business Media, 2015.
- [2] Gai, P. L.; Boyes, E. D. *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis*; CRC Press, 2003.
- [3] Yang, J. C.; Small, M. W.; Grieshaber, R. V.; Nuzzo, R. G. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 8179.
- [4] Delannay, F. *Catalysis Reviews* **1980**, *22*, 141–170.
- [5] Thomas, J. M.; Ducati, C.; Leary, R.; Midgley, P. A. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2560–2579.
- [6] Goodhew, P. J.; Humphreys, J.; Beanland, R.; Cartwright, L. E. *Electron Microscopy and Analysis*; Taylor & Francis Ltd, 2000.
- [7] Schmidt, P. F.; Balk, L. J.; Blaschke, R. *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*; Expert-Verlag GmbH, 1994.
- [8] Egerton, R. F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*; Springer Verlag GmbH, 2011.
- [9] Hell, S. W.; Wichmann, J. *Optics Letters* **1994**, *19*, 780.
- [10] Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy*; Springer-Verlag New York Inc., 2009.
- [11] Ruska, E. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, *26*, 595–605.

- [12] Pennycook, S. J., Nellist, P. D., Eds. *Scanning Transmission Electron Microscopy*; Springer New York, 2011.
- [13] Bleloch, A.; Lupini, A. *Materials Today* **2004**, *7*, 42–48.
- [14] Hawkes, P. W. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2009**, *367*, 3637–3664.
- [15] Hren, J. J., Goldstein, J. I., Joy, D. C., Eds. *Introduction to Analytical Electron Microscopy*; Springer Science + Business Media, 1979.
- [16] Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy*; Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [17] Joy, D. C., Romig, A. D., Goldstein, J. I., Eds. *Principles of Analytical Electron Microscopy*; Springer Science + Business Media, 1986.
- [18] Joy, D. C. *Monte Carlo Modeling For Electron Microscopy and Microanalysis*; Oxford University Press (OUP), 1995.
- [19] Drouin, D.; Couture, A. R.; Joly, D.; Tastet, X.; Aimez, V.; Gauvin, R. *Scanning* **2007**, *29*, 92–101.
- [20] Demers, H.; Poirier-Demers, N.; Couture, A. R.; Joly, D.; Guilmain, M.; de Jonge, N.; Drouin, D. *Scanning* **2011**, *33*, 135–146.
- [21] Instruction Manual HD-2700 Scanning Transmission Electron Microscope (User's Guide). Hitachi High-Technologies Corporation, 2014.
- [22] Suga, M. et al. *Progress in Solid State Chemistry* **2014**, *42*, 1–21.
- [23] Tamochi, R.; Sakaue, M.; Takagi, O. Let's Familiarize Ourselves with the SEM! Hitachi High-Technologies, 2013.
- [24] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*; Springer, 2013.
- [25] Takeshi, S. *Microscopy and Microanalysis* **2012**, *18*, 372–373.
- [26] Michler, G.; Lebek, W. *Ultramikrotomie in der Materialforschung*; Hanser, 2004.

- [27] Jones, L.; Nellist, P. D. *Microscopy and Microanalysis* **2013**, *19*, 1050–1060.
- [28] Egerton, R.; Li, P.; Malac, M. *Micron* **2004**, *35*, 399–409.
- [29] de Graef, M. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*; Cambridge University Press, 2010.
- [30] Let's Familiarize Ourselves with the TEM! Hitachi High-Technologies, 2014.
- [31] Kimoto, K. *Microscopy* **2014**, *63*, 337–344.
- [32] Reimer, L.; Kohl, H.-H. *Transmission Electron Microscopy Physics of Image Formation*; Springer-Verlag GmbH, 2008.
- [33] Scherzer, O. *Zeitschrift für Physik* **1936**, *101*, 593–603.
- [34] Brydson, R., Ed. *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy*; Wiley-Blackwell, 2011.
- [35] Alexander, H. *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*; Springer Science + Business Media, 1997.
- [36] Krivanek, O. L.; Dellby, N.; Lupini, A. R. *Ultramicroscopy* **1999**, *78*, 1–11.
- [37] Haider, M.; Uhlemann, S.; Schwan, E.; Rose, H.; Kabius, B.; Urban, K. *Nature* **1998**, *392*, 768–769.
- [38] Haider, M.; Rose, H.; Uhlemann, S.; Kabius, B.; Urban, K. *Journal of Electron Microscopy* **1998**, *47*, 395–405.
- [39] Haider, M.; Hartel, P.; Müller, H.; Uhlemann, S.; Zach, J. *Microscopy and Microanalysis* **2010**, *16*, 393–408.
- [40] Tillmann, K.; Barthel, J.; Houben, L. *Journal of large-scale research facilities JLSRF* **2015**, *1*.
- [41] Thomas, J.; Gemming, T. *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie*; Springer Science + Business Media, 2013.
- [42] Zou, X.; Hovmöller, S.; Oleynikov, P. *Electron Crystallography Electron Microscopy and Electron Diffraction*; Oxford University Press (OUP), 2011.

- [43] Zhu, Y.; Inada, H.; Nakamura, K.; Wall, J. *Nature Materials* **2009**, *8*, 808–812.
- [44] Zaluzec, N. J. *Microscopy and Microanalysis* **2014**, *20*, 1318–1326.
- [45] Williams, D. B., Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Eds. *X-Ray Spectrometry in Electron Beam Instruments*; Springer, 2012.
- [46] Eggert, F. *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse (mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop)*; Books on Demand, 2005.
- [47] Newbury, D. E.; Ritchie, N. W. M. *Scanning* **2012**, *35*, 141–168.
- [48] Cliff, G.; Lorimer, G. W. *Journal of Microscopy* **1975**, *103*, 203–207.
- [49] Wood, J. E.; Williams, D. B.; Goldstein, J. I. *Journal of Microscopy* **1984**, *133*, 255–274.
- [50] Egerton, R. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*; Springer Nature, 2011.
- [51] Crozier, P.; McCartney, M. *Journal of Catalysis* **1996**, *163*, 245–254.
- [52] Ayache, J.; Beaunier, L.; Boumendil, J.; Ehret, G.; Laub, D. *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*; Springer Science + Business Media, 2010.
- [53] Robinson, D. G.; Ehlers, U.; Herken, R.; Herrmann, B.; Mayer, F.; Schürmann, F.-W. *Präparationsmethodik in der Elektronenmikroskopie*; Springer Science + Business Media, 1985.
- [54] Román-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A. *Nature* **2007**, *447*, 982–985.
- [55] Zhong, S.; Daniel, R.; Xu, H.; Zhang, J.; Turner, D.; Wyszynski, M. L.; Richards, P. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 2891–2899.
- [56] Carrasquillo-Flores, R.; Kåldström, M.; Schüth, F.; Dumesic, J. A.; Rinaldi, R. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 993–997.

- [57] Borgna, A.; Anderson, B. G.; Saib, A. M.; Bluhm, H.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Kuiper, A. E. T. T.; Tamminga, Y.; Niemantsverdriet, J. W. H. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 17905–17914.
- [58] Tsang, S. C.; Cailuo, N.; Oduro, W.; Kong, A. T. S.; Clifton, L.; Yu, K. M. K.; Thiebaut, B.; Cookson, J.; Bishop, P. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2547–2553.
- [59] Wu, B.; Huang, H.; Yang, J.; Zheng, N.; Fu, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 3440–3443.
- [60] Wang, G.-H.; Hilgert, J.; Richter, F. H.; Wang, F.; Bongard, H.-J.; Spliethoff, B.; Weidenthaler, C.; Schüth, F. *Nature Materials* **2014**, *13*, 293–300.
- [61] Xin, X.; Xu, G.; Wang, Y.; Mao, H.; Zhang, Z. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 3246–3255.
- [62] Ganguly, R.; Aswal, V. K.; Hassan, P. A.; Gopalakrishnan, I. K.; Kulshreshtha, S. K. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 9843–9849.
- [63] Nakashima, K.; Bahadur, P. *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *123-126*, 75–96.
- [64] Wang, G.-H.; Sun, Q.; Zhang, R.; Li, W.-C.; Zhang, X.-Q.; Lu, A.-H. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4537–4542.
- [65] Niesz, K.; Grass, M.; Somorjai, G. A. *Nano Letters* **2005**, *5*, 2238–2240.
- [66] Sakai, T.; Alexandridis, P. *Langmuir* **2004**, *20*, 8426–8430.
- [67] Sakai, T.; Alexandridis, P. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 7766–7777.
- [68] Piao, Y.; Jang, Y.; Shokouhimehr, M.; Lee, I. S.; Hyeon, T. *Small* **2007**, *3*, 255–260.
- [69] Wang, C.; Daimon, H.; Lee, Y.; Kim, J.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6974–6975.
- [70] Yin, A.-X.; Min, X.-Q.; Zhang, Y.-W.; Yan, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3816–3819.

- [71] Yin, A.-X.; Min, X.-Q.; Zhu, W.; Wu, H.-S.; Zhang, Y.-W.; Yan, C.-H. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 543–545.
- [72] Gatan Inc., Gatan Microscopy Suit Digital Micrograph. Software, 1996-2012; Version 2.11.1404.4.
- [73] Eckerlin, P.; Kandler, H. *Structure Data of Elements and Intermetallic Phases*; Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter; Springer Science + Business Media, 1971; Vol. 6; pp 445–459.
- [74] Boudias, C.; Monceau, D. CaRIne Crystallography v3.1. Software, 1989-1998; <http://carine.crystallography.pagespro-orange.fr/index.html>, Divergent S. A. Centre de Trandfert 60200 Compiègne France.
- [75] Franke, P.; Neuschütz, D. In *Binary systems. Part 2: Elements and Binary Systems from B – C to Cr – Zr*; Franke, P., Neuschütz, D., Eds.; Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry ; Springer-Verlag, 2004; Vol. 19B2.
- [76] Rotello, V. *Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology*; Springer US, 2012.
- [77] Harikumar, K. R.; Ghosh, S.; Rao, C. N. R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 536–540.
- [78] Han, S. W.; Kim, Y.; Kim, K. *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *208*, 272–278.
- [79] Koch, C. C. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 1403–1414.
- [80] Karch, J.; Birringer, R.; Gleiter, H. *Nature* **1987**, *330*, 556–558.
- [81] Schmid, G.; Chi, L. F. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 515–526.
- [82] Wang, D.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1044–1060.
- [83] Esparza, R.; Rosas, G.; Valenzuela, E.; Gamboa, S.; Pal, U.; Pérez, R. *Matéria (Rio J.)* **2008**, *13*.
- [84] Ino, S. *Journal of the Physical Society of Japan* **1966**, *21*, 346–362.

- [85] Yacamán, M.; Heinemann, K.; Yang, C.; Poppa, H. *Journal of Crystal Growth* **1979**, *47*, 187–195.
- [86] Heinemann, K.; Yacamán, M.; Yang, C.; Poppa, H. *Journal of Crystal Growth* **1979**, *47*, 177–186.
- [87] Allpress, J.; Sanders, J. *Surface Science* **1967**, *7*, 1–25.
- [88] Gai, P. L.; Goringe, M. J.; Barry, J. C. *Journal of Microscopy* **1986**, *142*, 9–24.
- [89] Hofmeister, H. *Crystal Research and Technology* **1998**, *33*, 3–25.
- [90] Yacamán, M. J.; Ascencio, J. A.; Liu, H. B.; Gardea-Torresdey, J. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 1091.
- [91] Gao, P. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* **1990**, *15*, 175–181.
- [92] Reyes-Gasga, J.; Tehuacanero-Nuñez, S.; Montejano-Carrizales, J. M.; Gao, X.; Jose-Yacaman, M. *Topics in Catalysis* **2007**, *46*, 23–30.
- [93] Azubel, M.; Koivisto, J.; Malola, S.; Bushnell, D.; Hura, G. L.; Koh, A. L.; Tsunoyama, H.; Tsukuda, T.; Pettersson, M.; Hakkinen, H.; Kornberg, R. D. *Science* **2014**, *345*, 909–912.
- [94] Barnard, A. S.; Chen, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 12239.
- [95] Buffat, P.-A.; Flüeli, M.; Spycher, R.; Stadelmann, P.; Borel, J.-P. *Faraday Discuss.* **1991**, *92*, 173–187.
- [96] Lim, B.; Camargo, P. H. C.; Xia, Y. *Langmuir* **2008**, *24*, 10437–10442.
- [97] Carballido-Landeira, J.; Goy-López, S.; Muñuzuri, A. P.; Taboada, P.; Mosquera, V. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1347–1353.
- [98] Liao, H.-G.; Shao, Y.; Wang, C.; Lin, Y.; Jiang, Y.-X.; Sun, S.-G. *Materials Letters* **2014**, *116*, 299–303.
- [99] Yuan, J.; Chen, Y.; Han, D.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Wang, Z.; Niu, L. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4689–4694.

- [100] Cho, S. J.; Mei, X.; Ouyang, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 15793.
- [101] Whetten, R. L.; Price, R. C. *Science* **2007**, *318*, 407–408.
- [102] Guan, G.; Liu, S.; Cai, Y.; Low, M.; Bharathi, M. S.; Zhang, S.; Bai, S.; Zhang, Y.-W.; Han, M.-Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3427–3432.
- [103] He, R.; Wang, Y.-C.; Wang, X.; Wang, Z.; Liu, G.; Zhou, W.; Wen, L.; Li, Q.; Wang, X.; Chen, X.; Zeng, J.; Hou, J. G. *Nature Communications* **2014**, *5*.
- [104] Huang, R.; Wen, Y.-H.; Shao, G.-F.; Zhu, Z.-Z.; Sun, S.-G. *RSC Advances* **2014**, *4*, 7528.
- [105] Huang, X.; Li, H.; Li, S.; Wu, S.; Boey, F.; Ma, J.; Zhang, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 12245–12248.
- [106] Ma, Y.; Zeng, J.; Li, W.; McKiernan, M.; Xie, Z.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1930–1934.
- [107] Elechiguerra, J. L.; Reyes-Gasga, J.; Yacamán, M. J. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3906.
- [108] Giorgio, S.; Urban, J. *Journal of Physics F: Metal Physics* **1988**, *18*, L147.
- [109] Marks, L.; Smith, D. J. *Journal of Crystal Growth* **1981**, *54*, 425–432.
- [110] Smith, D. J.; Marks, L. *Journal of Crystal Growth* **1981**, *54*, 433–438.
- [111] Li, P.; Li, Z.; Zhang, L.; Shi, E.; Shang, Y.; Cao, A.; Li, H.; Jia, Y.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 24721.
- [112] Sun, Y.; Ren, Y.; Liu, Y.; Wen, J.; Okasinski, J. S.; Miller, D. J. *Nature Communications* **2012**, *3*, 971.
- [113] Yoon, J.; Khi, N. T.; Kim, H.; Kim, B.; Baik, H.; Back, S.; Lee, S.; Lee, S.-W.; Kwon, S. J.; Lee, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 573–575.
- [114] Lim, B.; Lu, X.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Lee, E. P.; Xia, Y. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4043–4047.

- [115] Song, Y.; Dorin, R. M.; Garcia, R. M.; Jiang, Y.-B.; Wang, H.; Li, P.; Qiu, Y.; van Swol, F.; Miller, J. E.; Shelnutt, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12602–12603.
- [116] Renou, A.; Penisson, J. *Journal of Crystal Growth* **1986**, *78*, 357–368.
- [117] Niu, Z.; Peng, Q.; Gong, M.; Rong, H.; Li, Y. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 6315–6319.
- [118] Zheng, J.-N.; He, L.-L.; Chen, F.-Y.; Wang, A.-J.; Xue, M.-W.; Feng, J.-J. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12899.
- [119] Li, Z.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y. *Nano Letters* **2008**, *8*, 3052–3055.
- [120] Zhang, G.; Jasinski, J. B.; Howell, J.; Patel, D.; Stephens, D. P.; Gobin, A. M. *Nanoscale Res Lett* **2012**, *7*, 337.
- [121] Li, C.; Fan, F.; Yin, B.; Chen, L.; Ganguly, T.; Tian, Z. *Nano Res.* **2012**, *6*, 29–37.
- [122] Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298*, 2176–2179.
- [123] Kou, X.; Zhang, S.; Tsung, C.-K.; Yang, Z.; Yeung, M. H.; Stucky, G. D.; Sun, L.; Wang, J.; Yan, C. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 2929–2936.
- [124] Zhang, L.-F.; Wang, L.; Zhong, S.-L.; Huang, Y.-X.; Xu, A.-W. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 4948.
- [125] Kim, D. Y.; Li, W.; Ma, Y.; Yu, T.; Li, Z.-Y.; Park, O. O.; Xia, Y. *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 4759–4764.
- [126] Zeng, J.; Ma, Y.; Jeong, U.; Xia, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 2290.
- [127] Jia, W.; Li, J.; Lin, G.; Jiang, L. *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 3822–3827.
- [128] Ma, Y.; Kuang, Q.; Jiang, Z.; Xie, Z.; Huang, R.; Zheng, L. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8901–8904.

- [129] Cuenya, B. R. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3127–3150.
- [130] Zhang, S.-H.; Jiang, Z.-Y.; Xie, Z.-X.; Xu, X.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9416–9421.
- [131] Lim, B.; Jiang, M.; Tao, J.; Camargo, P. H. C.; Zhu, Y.; Xia, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 189–200.
- [132] Douglas, F.; Yañez, R.; Ros, J.; Marín, S.; de la Escosura-Muñiz, A.; Alegret, S.; Merkoçi, A. *Journal of Nanoparticle Research* **2008**, *10*, 97–106.
- [133] Ju-Nam, Y.; Lead, J. R. *Science of The Total Environment* **2008**, *400*, 396–414.
- [134] LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [135] Goesmann, H.; Feldmann, C. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1362–1395.
- [136] Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [137] Ostwald, W. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1900**, *34*, 495–503.
- [138] Lifshitz, I.; Slyozov, V. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, *19*, 35–50.
- [139] Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 1465–1476.
- [140] Dunworth, W. P.; Nord, F. F. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4197–4198.
- [141] Toshima, N.; Yonezawa, T.; Harada, M.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 815–818.
- [142] Toshima, N.; Yonezawa, T. *New Journal of Chemistry* **1998**, *22*, 1179–1201.
- [143] Faraday, M. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1857**, *147*, 145–181.

- [144] Xiong, Y.; Cai, H.; Yin, Y.; Xia, Y. *Chemical Physics Letters* **2007**, *440*, 273–278.
- [145] Xiong, Y.; McLellan, J. M.; Yin, Y.; Xia, Y. *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 804–808.
- [146] Silvert, P.-Y.; Vijayakrishnan, V.; Vibert, P.; Herrera-Urbina, R.; Elhsissen, K. *Nanostructured Materials* **1996**, *7*, 611–618.
- [147] Brayner, R., Fiévet, F., Coradin, T., Eds. *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*; Springer Nature, 2013.
- [148] Sra, A. K.; Schaak, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6667–6672.
- [149] Brown, K. R.; Natan, M. J. *Langmuir* **1998**, *14*, 726–728.
- [150] Kodama, D.; Shinoda, K.; Sato, K.; Konno, Y.; Joseyphus, R. J.; Motomiya, K.; Takahashi, H.; Matsumoto, T.; Sato, Y.; Tohji, K.; Jeyadevan, B. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3154–3159.
- [151] Alayoglu, S.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Eichhorn, B. *Nature Materials* **2008**, *7*, 333–338.
- [152] Wulff, G. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1901**, *34*.
- [153] von Laue, M. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1943**, *105*.
- [154] Herring, C. *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 87–93.
- [155] Marks, L. *Journal of Crystal Growth* **1983**, *61*, 556–566.
- [156] Cleveland, C. L.; Landman, U. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 7376.
- [157] Goris, B.; Beenhouwer, J. D.; Backer, A. D.; Zanaga, D.; Batenburg, K. J.; Sánchez-Iglesias, A.; Liz-Marzán, L. M.; Aert, S. V.; Bals, S.; Sijbers, J.; Tendeloo, G. V. *Nano Letters* **2015**, *15*, 6996–7001.
- [158] Marks, L. D. *Reports on Progress in Physics* **1994**, *57*, 603.
- [159] Zuo, J. M.; Mabon, J. C. *Microscopy and Microanalysis* **2004**, *10*, 1000–1001.

- [160] Yun, K.; Cho, Y.-H.; Cha, P.-R.; Lee, J.; Nam, H.-S.; Oh, J. S.; Choi, J.-H.; Lee, S.-C. *Acta Materialia* **2012**, *60*, 4908–4916.
- [161] Vegard, L. *Zeitschrift für Physik* **1921**, *5*, 17–26.
- [162] Leppert, L.; Albuquerque, R. Q.; Kümmel, S. *Physical Review B* **2012**, *86*.
- [163] Kleber, W.; Bautsch, H.; Bohm, J. *Einführung in die Kristallographie*; Verlag Technik, 1998.
- [164] Woodcock, L. V. *Nature* **1997**, *385*, 141–143.
- [165] Bolhuis, P. G.; Frenkel, D.; Mau, S.-C.; Huse, D. A. *Nature* **1997**, *388*, 235–236.
- [166] Krainyukova, N. V. *The European Physical Journal D* **2007**, *43*, 45–48.
- [167] Jona, F.; Marcus, P. M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16*, 5199–5204.
- [168] Ahuja, R.; Rekhi, S.; Johansson, B. *Physical Review B* **2001**, *63*.
- [169] Söderlind, P. *Physical Review B* **2002**, *66*.
- [170] Liu, Z.-L.; Tao, Y.-P.; Zhang, X.-L.; Cai, L.-C. *Computational Materials Science* **2016**, *114*, 72–78.
- [171] Medlin, D. L.; Hamilton, J. C. *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 3608–3617.
- [172] Das, A.; Liu, C.; Byun, H. Y.; Nobusada, K.; Zhao, S.; Rosi, N.; Jin, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 3140–3144.
- [173] Chen, S.; Xiong, L.; Wang, S.; Ma, Z.; Jin, S.; Sheng, H.; Pei, Y.; Zhu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10754–10757.
- [174] Higaki, T.; Liu, C.; Zeng, C.; Jin, R.; Chen, Y.; Rosi, N. L.; Jin, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 6694–6697.
- [175] Higaki, T.; Zeng, C.; Chen, Y.; Hussain, E.; Jin, R. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 6979–6986.

- [176] Huang, X.; Li, S.; Huang, Y.; Wu, S.; Zhou, X.; Li, S.; Gan, C. L.; Boey, F.; Mirkin, C. A.; Zhang, H. *Nature Communications* **2011**, *2*, 292.
- [177] Ting, H.-W.; Lin, Y.-K.; Wu, Y.-J.; Chou, L.-J.; Tsai, C.-J.; Chen, L.-J. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 3593.
- [178] Fan, Z.; Zhu, Y.; Huang, X.; Han, Y.; Wang, Q.; Liu, Q.; Huang, Y.; Gan, C. L.; Zhang, H. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 5672–5676.
- [179] Grove, W. *Philosophical Magazine Series 3* **1839**, *14*, 127–130.
- [180] Zhang, J., Ed. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*; Springer Science + Business Media, 2008.
- [181] Nesselberger, M.; Ashton, S.; Meier, J. C.; Katsounaros, I.; Mayrhofer, K. J. J.; Arenz, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17428–17433.
- [182] Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Marković, N. M. *Science* **2007**, *315*, 493–497.
- [183] Toda, T.; Igarashi, H.; Uchida, H.; Watanabe, M. *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, *146*, 3750.
- [184] Rabis, A.; Rodriguez, P.; Schmidt, T. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 864–890.
- [185] Strasser, P.; Koh, S.; Anniyev, T.; Greeley, J.; More, K.; Yu, C.; Liu, Z.; Kaya, S.; Nordlund, D.; Ogasawara, H.; Toney, M. F.; Nilsson, A. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 454–460.
- [186] Liu, W.; Rodriguez, P.; Borchardt, L.; Foelske, A.; Yuan, J.; Herrmann, A.-K.; Geiger, D.; Zheng, Z.; Kaskel, S.; Gaponik, N.; Kötter, R.; Schmidt, T. J.; Eychmüller, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 9849–9852.
- [187] Baldizzone, C.; Mezzavilla, S.; Carvalho, H. W. P.; Meier, J. C.; Schuppert, A. K.; Heggen, M.; Galeano, C.; Grunwaldt, J.-D.; Schüth, F.; Mayrhofer, K. J. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 14250–14254.
- [188] Mezzavilla, S. Nanostructured Catalysts for the Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Ph.D. thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2015.

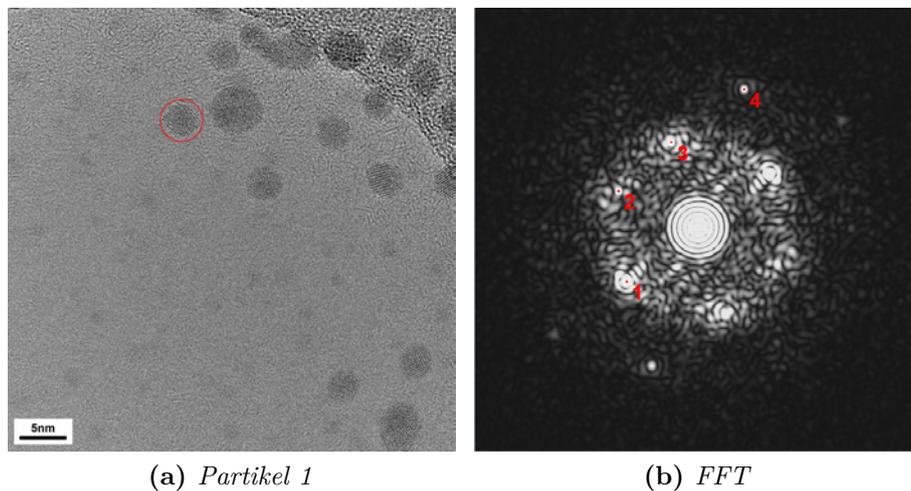
- [189] Galeano, C.; Meier, J. C.; Peinecke, V.; Bongard, H.; Katsounaros, I.; Topalov, A. A.; Lu, A.; Mayrhofer, K. J. J.; Schüth, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20457–20465.
- [190] Galeano, C. Nanostructured Carbon Materials for Applications in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. Ph.D. thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2013.
- [191] Prieto, G.; Zečević, J.; Friedrich, H.; de Jong, K. P.; de Jongh, P. E. *Nature Materials* **2012**, *12*, 34–39.
- [192] Lu, A.-H.; Nitz, J.-J.; Comotti, M.; Weidenthaler, C.; Schlichte, K.; Lehmann, C. W.; Terasaki, O.; Schüth, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14152–14162.
- [193] Mezzavilla, S.; Baldizzone, C.; Mayrhofer, K. J. J.; Schüth, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 12914–12922.
- [194] Knossalla, J.; Mezzavilla, S.; Schüth, F. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4361–4366.
- [195] Gan, L.; Cui, C.; Heggen, M.; Dionigi, F.; Rudi, S.; Strasser, P. *Science* **2014**, *346*, 1502–1506.
- [196] Gan, L.; Heggen, M.; Rudi, S.; Strasser, P. *Nano Letters* **2012**, *12*, 5423–5430.
- [197] Xin, H. L.; Mundy, J. A.; Liu, Z.; Cabezas, R.; Hovden, R.; Kourkoutis, L. F.; Zhang, J.; Subramanian, N. P.; Makharia, R.; Wagner, F. T.; Muller, D. A. *Nano Letters* **2012**, *12*, 490–497.
- [198] Lopez-Haro, M.; Dubau, L.; Guétaz, L.; Bayle-Guillemaud, P.; Chatenet, M.; André, J.; Caqué, N.; Rossinot, E.; Maillard, F. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *152-153*, 300–308.
- [199] Mezzavilla, S.; Baldizzone, C.; Swertz, A.-C.; Hodnik, N.; Pizzutilo, E.; Polymeros, G.; Keeley, G. P.; Knossalla, J.; Heggen, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Schüth, F. *ACS Catalysis* **2016**, 8058–8068.
- [200] Kovács, A.; Schierholz, R.; Tillmann, K. *Journal of large-scale research facilities JLSRF* **2016**, *2*.

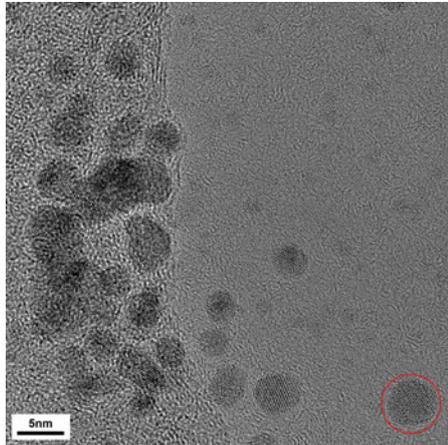
- [201] Mayrhofer, K. J.; Ashton, S. J.; Meier, J. C.; Wiberg, G. K.; Hanzlik, M.; Arenz, M. *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 734–739.
- [202] Mayrhofer, K. J.; Meier, J. C.; Ashton, S. J.; Wiberg, G. K.; Kraus, F.; Hanzlik, M.; Arenz, M. *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1144–1147.
- [203] Meier, J. C.; Katsounaros, I.; Galeano, C.; Bongard, H. J.; Topalov, A. A.; Kostka, A.; Karschin, A.; Schüth, F.; Mayrhofer, K. J. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 9319.
- [204] Gauvin, R.; Michaud, P. *Microscopy and Microanalysis* **2009**, *15*, 488–489.
- [205] Poirier, D.; Gauvin, R. *Scanning* **2011**, *33*, 126–134.

A. Zusatzmaterial

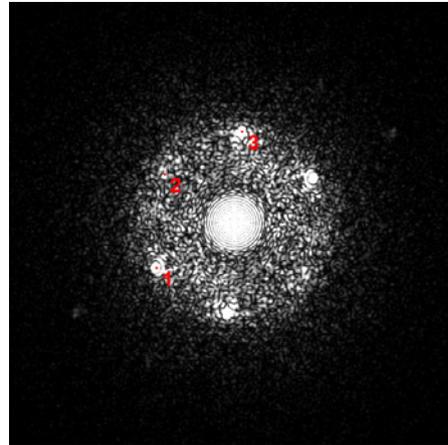
A.1. Bimetallische PtCo-Partikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln

Um die Zusammensetzung der PtCo-Partikel zu analysieren, wurden FFTs von geeigneten Partikeln berechnet und ausgewertet. Die gemessenen Netzebenenabstände und Winkel der Reflexe zueinander sind in Tabelle 3.2 dargestellt. In Abbildung A.1 sind die TEM-Aufnahme und daraus berechneten FFTs aller analysierten Partikel dargestellt.

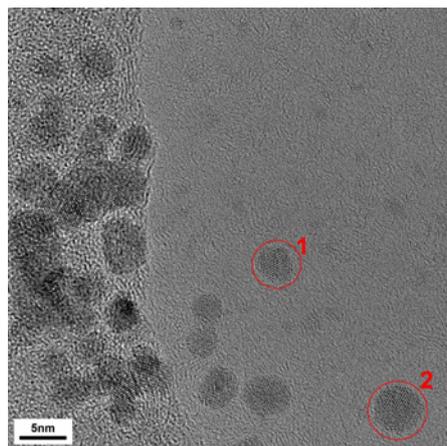




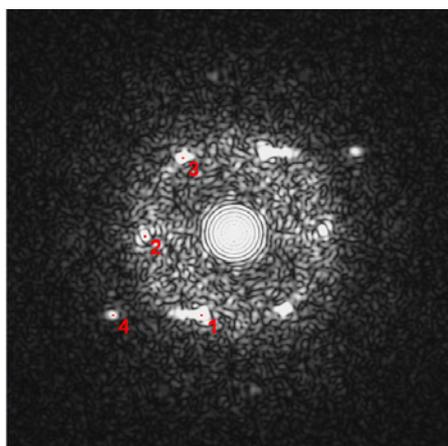
(c) Partikel 2



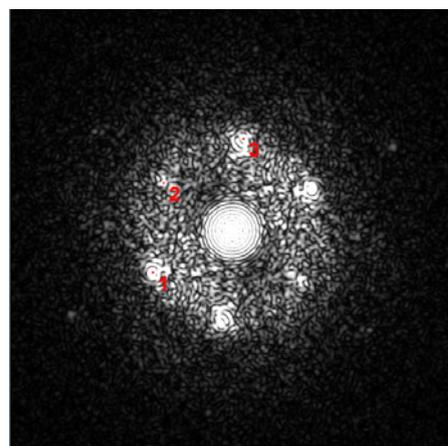
(d) FFT



(e) Partikel 3 & 4

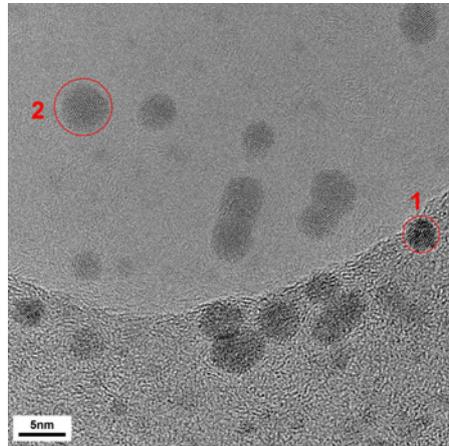


(f) FFT1

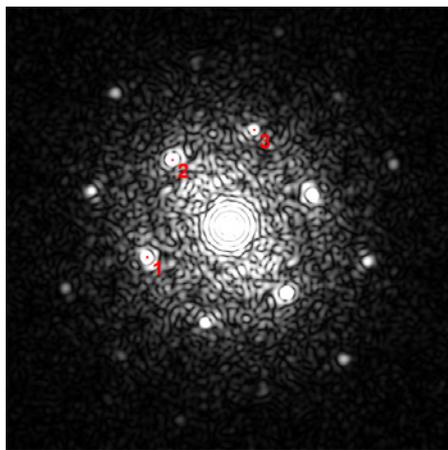


(g) FFT2

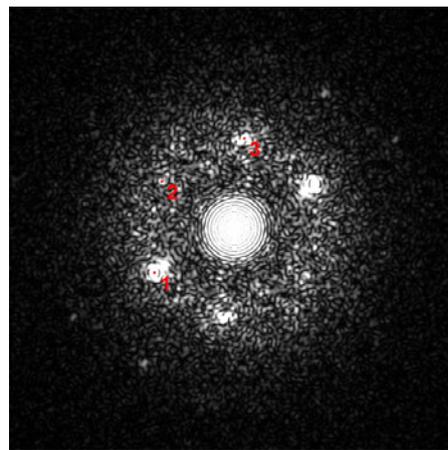
Elektronenmikroskopische Untersuchungen an mehrschichtigen Nanopartikeln
A.1. Bimetallische PtCo-Partikel eingebettet in Kohlenstoffhohlkugeln



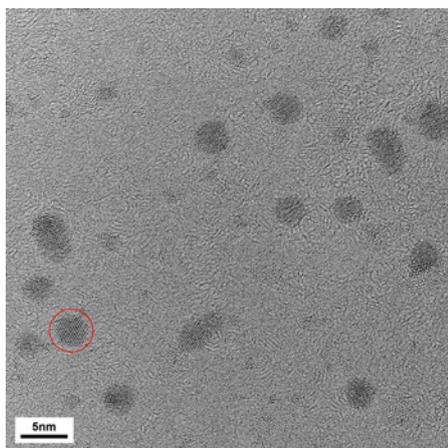
(h) Partikel 5 & 6



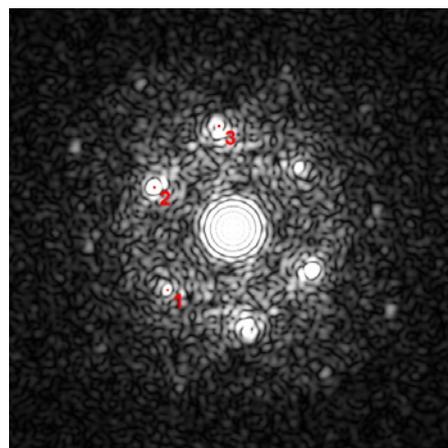
(i) FFT1



(j) FFT2



(k) Partikel 7



(l) FFT

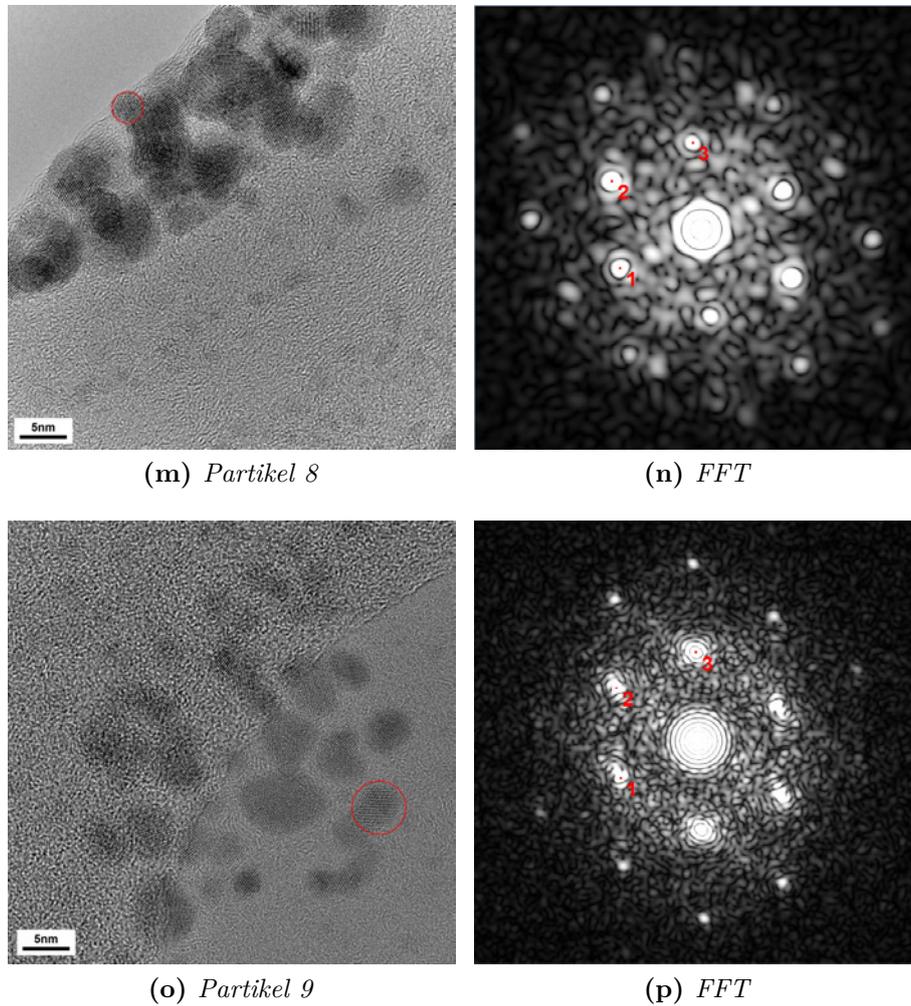


Abbildung A.1.: TEM-Aufnahmen und daraus berechnete FFTs von PtCo. Die FFTs wurden von den markierten Partikeln berechnet, da diese entlang einer Zonenachse orientiert sind. Insgesamt wurden auf diese Weise geeignete Partikel aus 9 Aufnahmen untersucht.

In Tabelle A.1 sind die mit CARINE^[74] berechneten Netzebenenabstände für Pt₃Co dargestellt.

Tabelle A.1.: Berechnete Netzebenenabstände für Pt_3Co ($Pm\bar{3}m$)

(hkl)	d_{hkl} (nm)
{100}	0,3831
{110}	0,2709
{111}	0,2212
{200}	0,1916
{210}	0,1713
{211}	0,1564
{220}	0,1354
{221}	0,1277
{222}	0,1106

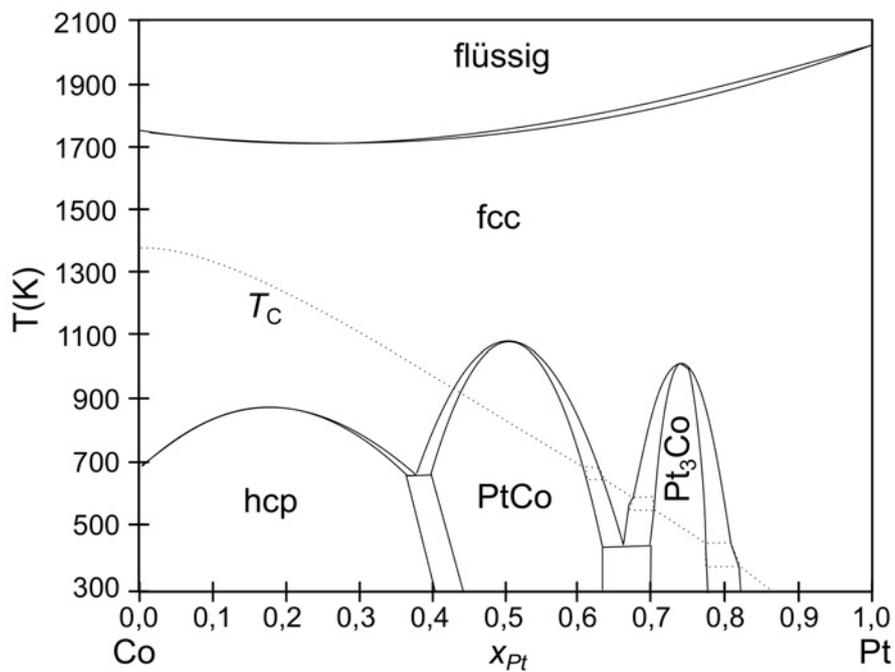


Abbildung A.2.: Phasendiagramm von Pt-Co (in Anlehnung^[75])

B. Verweise zu Laborbucheinträgen

Tabelle B.1.: *Laborbucheinträge der im experimentellen Teil beschriebenen Synthesen.*

Abschnitt	Laborbucheintrag
7.1.1.	SWB-SA-015-00
7.1.2.	SWB-SA-015-01
7.1.3.	SWB-SA-015-02
7.2.1.	KNJ-KA-052-01
7.2.2.	KNJ-KA-053-01
7.2.3.1.	KNJ-KA-068-02
7.2.3.2.	KNJ-KA-069-02
7.3.1.2.	MEZ-MA-186-03
7.3.2.	MEZ-MA-303-01

Tabelle B.2.: *Probenbezeichnungen und Laborbucheinträge der in den Abbildungen dargestellten Proben. Zusätzlich ist das Mikroskop aufgeführt, mit dem die jeweiligen Bilder aufgenommen wurden.*

Abbildung	Probenbezeichnung	Laborjournaleintrag	Mikroskop
2.8	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	S-5500
2.13	PtCo@HCS after 4 runs	SWB-SA-015-04	Titan
2.18	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	HD-2700
3.2	Pt@HPS	SWB-SA-015-00	Titan
3.3	Pt@HPS	SWB-SA-015-00	Titan
3.4	Pt@HPS	SWB-SA-015-00	HD-2700
3.5	Pt@HPS-Co ²⁺	SWB-SA-015-01	S-5500
3.6	Pt@HPS-Co ²⁺	SWB-SA-015-01	S-5500
3.7	Pt@HPS-Co ²⁺	SWB-SA-015-01	Titan
3.8	Pt@HPS-Co ²⁺	SWB-SA-015-01	Titan
3.9	Pt@HPS-Co ²⁺	SWB-SA-015-01	Titan
3.10	Pt@HPS-Co ²⁺	SWB-SA-015-01	HD-2700
3.11	Pt@HPS-Co ²⁺	SWB-SA-015-01	Titan
3.12	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	S-5500
3.13	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	S-5500
3.14	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	Titan
3.15	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	Titan
3.16	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	Titan
3.17	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	Titan
3.18	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	HD-2700
3.19	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	HD-2700
3.20	PtCo@HCS	SWB-SA-015-02	Titan
3.21	PtCo@HCS after pyrolysis	SWB-SA-015-03	HD-2700
3.22	PtCo@HCS after pyrolysis	SWB-SA-015-03	HD-2700
3.23	PtCo@HCS after 4 runs	SWB-SA-015-04	Titan
3.24	PtCo@HCS after 4 runs	SWB-SA-015-04	HD-2700
3.25	PtCo@HCS after 4 runs	SWB-SA-015-04	Titan
3.26	PtCo@HCS after 4 runs	SWB-SA-015-04	HD-2700

Abbildung	Probenbezeichnung	Laborjournaleintrag	Mikroskop
4.1	Pt Nanopartikel	KNJ-KA-053-01	Titan
4.13	Au Nanopartikel	KNJ-KA-052-01	Titan
4.14	Au Nanopartikel	KNJ-KA-052-01	Titan
4.15	Au Nanopartikel	KNJ-KA-052-01	Titan
4.16	Au Nanopartikel	KNJ-KA-052-01	Titan
4.17	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	Titan
4.18	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	Titan
4.20	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	Titan
4.21	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	Titan
4.22	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	Titan
4.23	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	Titan
4.24	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	Titan
4.25	Au@Pt	KNJ-KA-068-02	Titan
4.26	Au@Pt + Pt	KNJ-KA-069-02	CM200
4.27	Au@Pt + Pt	KNJ-KA-069-02	Titan
4.29	Au@Pt + Pt	KNJ-KA-069-02	HD-2700
4.30	Au@Pt + Pt	KNJ-KA-069-02	HD-2700
4.33	Au@Pt + Pt	KNJ-KA-069-02	Titan
4.34	Au@Pt + Pt	KNJ-KA-069-02	Titan
4.35	Au@Pt + Pt	KNJ-KA-069-02	CM200
5.2	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	Titan
5.3	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	Titan
5.4	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	HD-2700
5.5	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	HD-2700
5.6	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	HD-2700
5.7	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	HD-2700
5.8	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	HD-2700
5.10	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	HD-2700
5.11	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	ChemiSTEM
5.12	Pt ₃ Ni@HGS	MEZ-MA-186-03	ChemiSTEM
5.13	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.14	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.15	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.16	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.17	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.18	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.19	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.20	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.21	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	HD-2700
5.23	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	ChemiSTEM
5.24	Pt-Ni@HGS	MEZ-MA-303-01	ChemiSTEM

C. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir eingereichte Dissertation mit dem Titel „Elektronenmikroskopische Untersuchungen an mehrschichtigen Nanopartikeln“ selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen wurden, in jedem Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Außerdem versichere ich, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Wuppertal, den 19. Februar 2017

ANN-CHRISTIN SWERTZ

D. Publikationen und Konferenzbeiträge

Publikationen

1. Mezzavilla, S., Baldizzone, C., Swertz, A.-C., Hodnik, N., Pizzutilo, E., Polymeros, G., Keeley, G.P., Knossalla, J., Heggen, M., Mayrhofer, K.J.J. & Schüth, F.
Structure-Activity-Stability Relationships for Space-Confined Pt_xNi_y Nanoparticles in the Oxygen Reduction Reaction
ACS Catalysis **2016**, *6*, 8058-8068
2. Duyckaerts, N., Trotus, I.-T., Swertz, A.-C., Schüth, F., & Prieto, G.
In Situ Hydrocracking of Fischer-Tropsch Hydrocarbons: CO-Prompted Diverging Reaction Pathways for Paraffin and α -Olefin Primary Products.
ACS Catalysis **2016**, *6*(7), 4229-4238
3. Wang, G., Cao, Z., Gu, D., Pfänder, N., Swertz, A.-C., Spliethoff, B., Bongard, H.-J., Weidenthaler, C., Schmidt, W., Rinaldi, R., & Schüth, F.
Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon Supported Bimetallic PtCo Nanoparticles for Upgrading of Biophenolics.
Angewandte Chemie International Edition **2016**, *55*(31), 8850-8855.
4. Duyckaerts, N., Trotus, I.-T., Nese, V., Swertz, A.-C., Auris, S., Wiggers, H., & Schüth, F.
Mesoporous Sulfonated Carbon Materials Prepared by Spray Pyrolysis.
ChemCatChem **2015**, *7*(18), 2891-2896

Konferenzbeiträge

1. Ann-Christin Swertz, Guang-Hui Wang, Norbert Pfänder, Ferdi Schüth & Christian W. Lehmann
Analysis of Platinum-cobalt bimetallic nanoparticles in Hollow Carbon Spheres
Posterpräsentation, Microscopy Conference 2015, Göttingen, Deutschland
2. Ann-Christin Swertz, Stefano Mezzavilla, Claudio Baldizzone, Karl J. J. Mayrhofer, Ferdi Schüth & Christian W. Lehmann
Energy Dispersive X-ray Analysis of Pt-Ni nanoparticles embedded in Hollow Graphitic Spheres used as Fuel-Cell Catalysts
Posterpräsentation, 4th International Symposium on Advanced Electron Microscopy for Catalysis and Energy Storage Material, 2016, Berlin, Deutschland
3. Ann-Christin Swertz, Guang-Hui Wang, Norbert Pfänder, Ferdi Schüth & Christian W. Lehmann
Analysis of Platinum-cobalt bimetallic nanoparticles in Hollow Carbon Spheres: A catalyst for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural
Posterpräsentation, 4th International Symposium on Advanced Electron Microscopy for Catalysis and Energy Storage Material, 2016, Berlin, Deutschland
4. Ann-Christin Swertz, Stefano Mezzavilla, Norbert Pfänder, Ferdi Schüth & Christian W. Lehmann
Energy dispersive X-ray Analysis of Pt-Ni nanoparticles embedded in Hollow Graphitic Spheres used as Fuel-Cell Catalysts
Posterpräsentation, European Microscopy Congress 2016, Lyon, Frankreich

E. Lebenslauf

In der Online-Version ist der Lebenslauf aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

*In der Online-Version ist der Lebenslauf aus Gründen des Datenschutzes nicht
enthalten.*